

1.8 晶体的微观对称性

1.8.1 晶体的微观对称元素

(1) 微观对称性有方向性、严格的位置

(2) 微观对称操作有旋转、反映、反演和平移

新的对称操作元素：平移轴、螺旋轴、滑移面

(3) 平移距离为零时，微观对称元素为同类型的宏观对称元素

平移和平移轴

平移—沿一矢量 \mathbf{l} 移动一个或数个阵点间距时，整个结构自相重合。

能够评议复原的图形必然为无限图形

平移轴—平移所凭借的矢量 \mathbf{l} 为平移轴

螺旋旋转和螺旋轴

螺旋旋转—螺旋和平移组成的复合操作

用 $L(\alpha)T(t)$ 表示

沿螺旋轴旋转一定角度 α 后再沿此轴平移 t 一定距离，整个结构自相重合。

螺旋轴—实施旋转的轴为螺旋轴

可以有

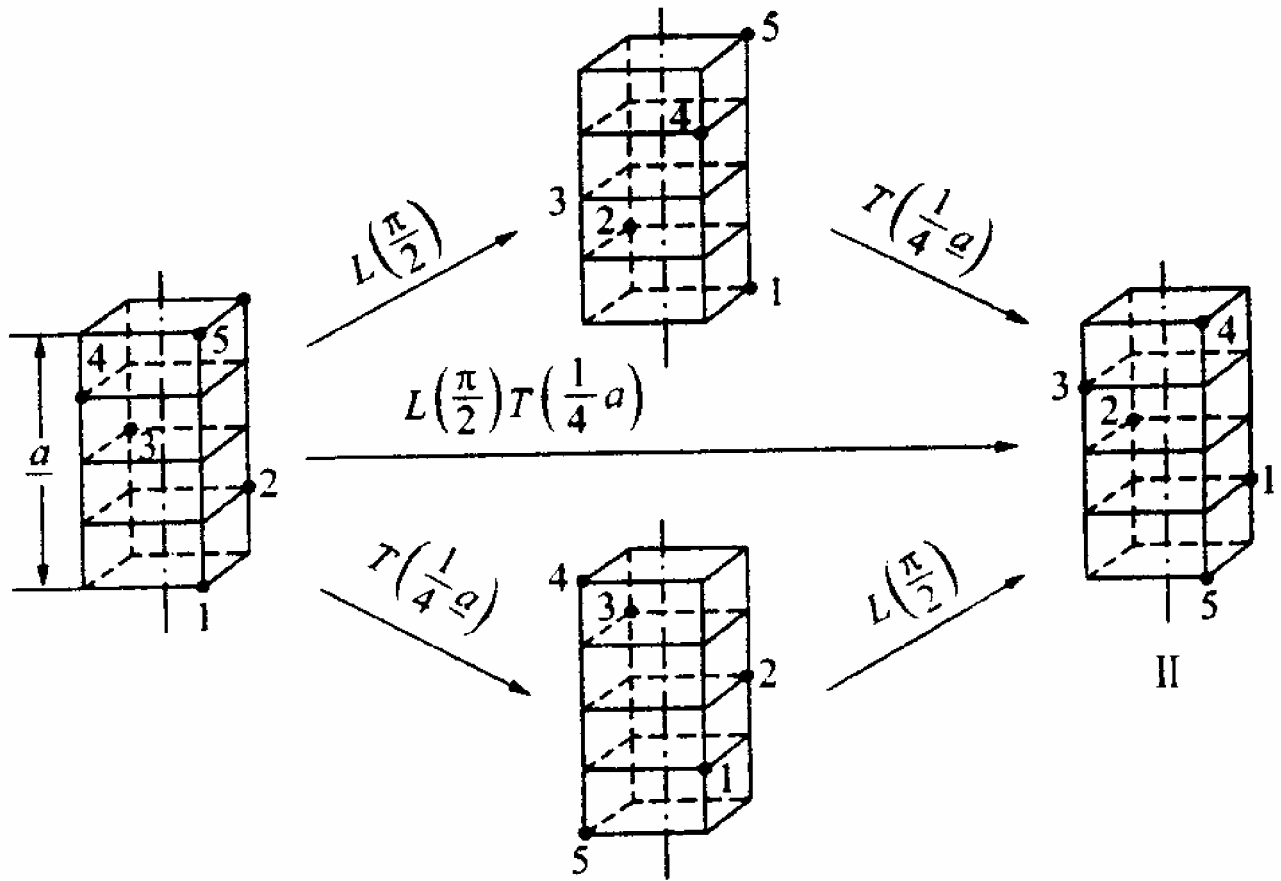
$$\bar{n} = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$$

螺旋轴符号 N_m ； N 为螺旋轴的次数， m 与平移矢量 t 的位移大小有关：

$$t = \frac{m}{N} \mathbf{a}, \quad a = |\mathbf{a}|$$

为在 t 方向的点阵平移周期

第一章 晶体结构



具有 4_1 螺旋轴的图形

滑移反映和滑移面

滑移反映—由平移及反映组成的操作，用 $MT(t)$ 表示

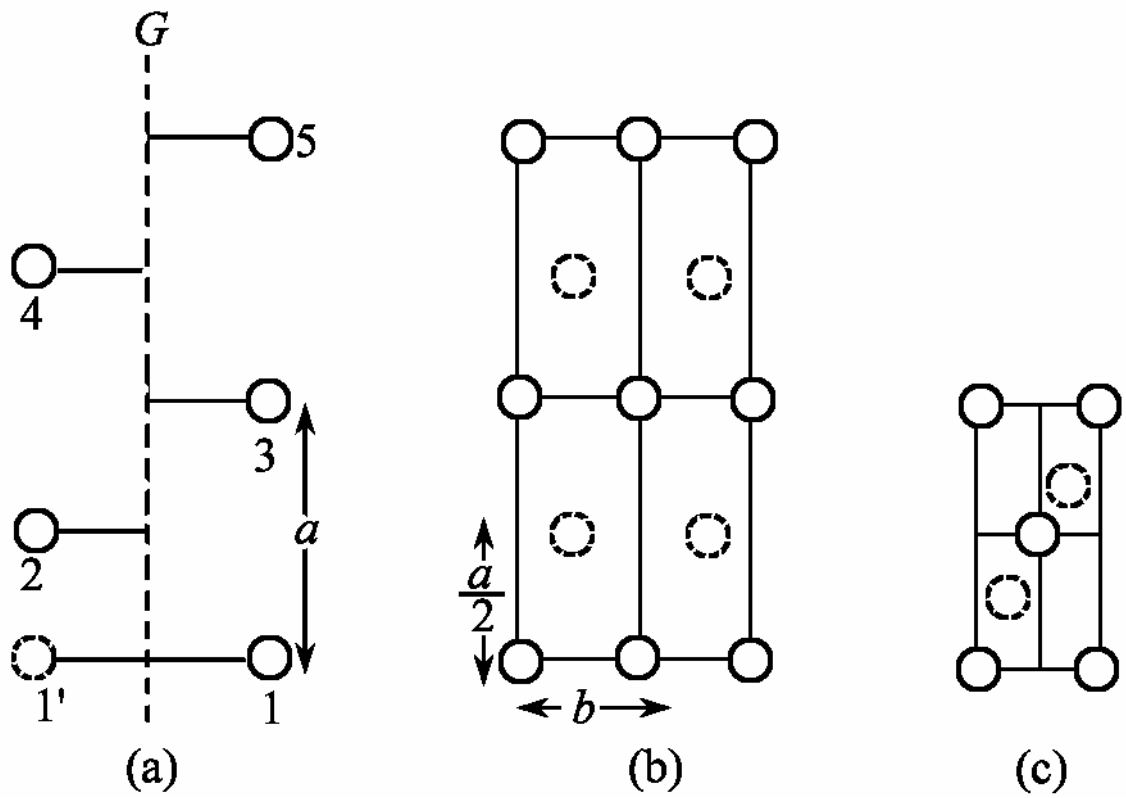
进行操作的平面为滑移面

轴线滑移面

对角线滑移面

菱形滑移面

第一章 晶体结构



a) 轴线滑移面； b) 对角线滑移面； c) 菱形滑移面

1.8.2 空间群

平移、螺旋旋转、滑移均包括了平移；无定点。图形为无限对称。

布拉菲格子的晶胞选取原则可以定出：

7大晶系、14种布拉菲晶胞

晶体宏观对称性定出：**32种点群**

微观对称性的引入使晶体的32种点群扩展为：**230种空间群**

点式空间群—32点群+14 Bravais点阵

共73种

非点式空间群—含有非点式操作的对称元素螺旋轴和滑移面

共**157**种

空间群国际符号：

“Aaaa”

第一个大写字母表示Bravais的类型：

P—初基、**A**, **B**, **C**—底心、**F**—面心

I—体心、**R**—菱形

后面的小写字母代表对称性

如 P_{nma} 符号:

点阵为初基, 点群为 mmm , 属于正交晶系。

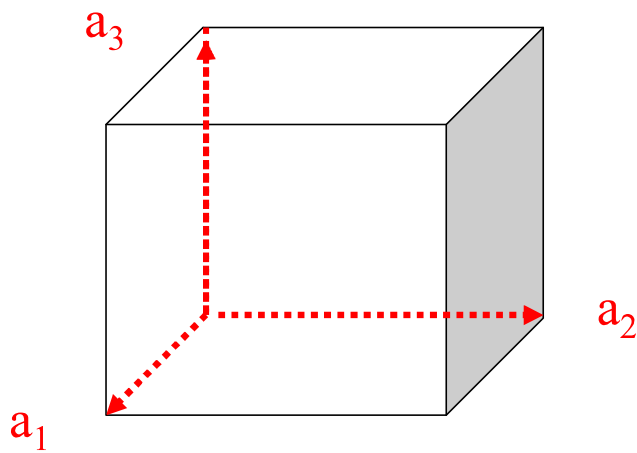
在三个正交晶轴上分别有 n 个滑移面、 m 个镜面、 a 个滑移面

应能识别空间群符号, 了解所表达的对称性

1.9 倒格子 (Reciprocal Lattice)

1.9.1 倒格子的概念

一般，我们用 a_1, a_2, a_3 表示点阵的基矢。



a_1, a_2, a_3 又称为正点阵

晶胞的体积为：

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$$

如定义 b_1, b_2, b_3 为新的基矢:

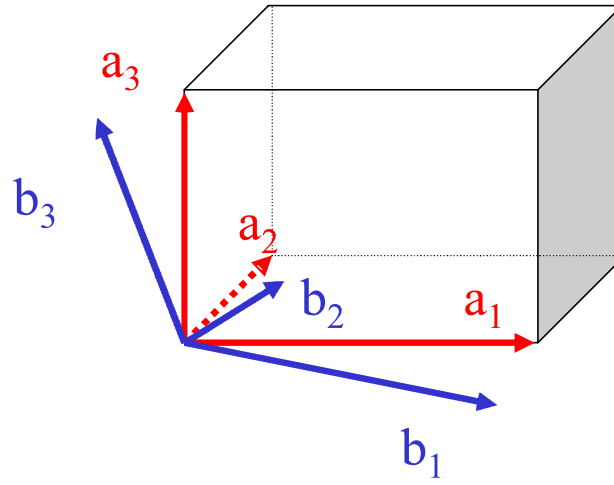
$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{V}$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{V}$$

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$$

a_1, a_2, a_3 又称为正点阵



此时， $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为不共面的基矢，称为倒易点阵（reciprocal lattice）或倒格子

If $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ are primitive vectors of the crystal lattice, then $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ are primitive vectors of the reciprocal lattice.

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$$

Each vector defined as above is orthogonal to two vectors of the crystal lattice.

Thus the b_1, b_2, b_3 have the property:

$$b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{if } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{if } i \neq j \end{cases}$$

\mathbf{B}_1 沿 $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 平面的法线方向

而 $|\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ 平行四边形 $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 的面积,

故设 $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 平面所在的晶面族的面间距为 d_1

则有：

$$|b_1| = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V} = \frac{2\pi}{d_1}$$

表明倒易点阵基矢的长度正好与晶面间距的倒数成正比

倒易点阵的物理意义：

- (1) 倒易点阵的一个基矢是与正点阵的一组晶面对应的；
- (2) 倒易点阵基矢的方向是该晶面的法线方向；
- (3) 倒易点阵基矢的大小是该晶面族的晶面间距的倒数的 2π 倍。单位为长度的倒数

可以说正点阵里的一族晶面与倒易点阵中的一个点相对应。

So every crystal structure has two lattices associated with it, the direct lattice and the reciprocal lattice.

Thus when we rotate a crystal in a holder, we rotate both the direct lattice and the reciprocal lattice.

A diffraction pattern of a crystal is , as we shall show, a map of the reciprocal lattice of a crystal.

A microscope image, if it could be resolved on a fine enough scale, is a map of the direct lattice of the crystal, or the crystal structure in real space.

Vectors in the direct lattice have the dimensions of [length]; vectors in the reciprocal lattice have the dimensions of [1/length].

The reciprocal lattice is a lattice in the Fourier space associated with the crystal.

例：试确定BCC结构的倒易点阵

解：BCC原胞的基矢一般如下选取：

$$a_1 = (a/2)(-i+j+k)$$

$$a_2 = (a/2)(i-j+k)$$

$$a_3 = (a/2)(i+j-k)$$

其中*i*、*j*、*k*为单位矢量，*a*为晶胞的边长

原胞体积：

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)| = \frac{1}{2} a^3$$

倒格矢的基矢为：

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V} = \frac{2\pi}{\frac{1}{2} a^3} \left(\frac{1}{2}\right)^2 a^2 (-i + j + k) \times (i - j + k)$$

计算结果为：

$$\therefore b_1 = \frac{2\pi}{a}(j+k)$$

同理，有：

$$b_2 = \frac{2\pi}{a}(i+k)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a}(i+j)$$

1.9.2 倒易点阵与正点阵的关系

1、两种点阵的基矢之间的关系

$$b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{if } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{if } i \neq j \end{cases}$$

2、两种点阵的位矢之间的关系

设在正点阵中，位置矢量为：

$$R_l = ha_1 + ka_2 + la_3$$

在倒易点阵中，位置矢量为：

$$G_h = h'b_1 + k'b_2 + l'b_3$$

则有：

$$G_h \cdot R_l = 2\pi \cdot n$$

n 为整数

$$\because R_l = ha_1 + ka_2 + la_3$$

$$G_h = h'b_1 + k'b_2 + l'b_3$$

$$\therefore R_l \cdot G_h = hh'a_1 \cdot b_1 + kk'a_2 \cdot b_2 + ll'a_3 \cdot b_3$$

则有：

$$a_i \cdot b_i = 2\pi$$

$$\begin{aligned} \therefore R_l \cdot G_h &= 2\pi(hh' + kk' + ll') \\ &= 2\pi n \end{aligned}$$

3、两种点阵的原胞之间的关系：

正点阵晶胞的体积为：

$$V = |a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$$

倒易点阵的体积为：

$$V^* = |b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|$$

$$\therefore V^* = (2\pi)^3 \left| \frac{a_2 \times a_3}{V} \cdot \left(\frac{a_3 \times a_1}{V} \times \frac{a_1 \times a_2}{V} \right) \right|$$

$$a_3 \times a_1 \times a_1 \times a_2 = a_3 \times (a_1 \times a_1 \times a_2)$$

$$\therefore A \times B \times C = (A \cdot C)B - (A \cdot B)C$$

$$\therefore a_1 \times a_1 \times a_2 = (a_1 \cdot a_2)a_1 - (a_1 \cdot a_1)a_2$$

$$\therefore V^* = (2\pi)^3 \left| \frac{a_2 \times a_3}{V^3} \cdot (a_3 \times a_2) \times (-a_1 \cdot a_1) \right|$$

$$\therefore V^* = (2\pi)^3 \left| -\frac{[a_1 \cdot (a_2 \times a_3)]^2}{V^3} \right| = (2\pi)^3 \left| -\frac{V^2}{V^3} \right|$$

$$\therefore V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

表明正点阵的原胞体积与倒易点阵的原胞体积的倒数成正比

4、正点阵中 (hkl) 晶面族与倒易位矢的关系：

可以证明倒格矢 $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ 与 Miller Indices (hkl) 的晶面族相垂直。

即 $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ 与 (hkl) 晶面族的法线方向平行。

正点阵中的晶面方程为：

$$(\mathbf{h}\mathbf{b}_1 + \mathbf{k}\mathbf{b}_2 + \mathbf{l}\mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{x} = 2n\pi$$

n 为整数， $\mathbf{x} = \xi_1 \mathbf{a}_1 + \xi_2 \mathbf{a}_2 + \xi_3 \mathbf{a}_3$

为晶面中的任意一点。

不同的 n ，表示不同的晶面。

各晶面与原点的垂直距离为

$$d_n = \frac{2\pi|n|}{|hb_1 + kb_2 + lb_3|}$$

晶面之间的距离为：

$$d = \frac{2\pi}{|hb_1 + kb_2 + lb_3|} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$$

表明指数小的晶面族，晶面的间距较大；也是原子密集的晶面。

1.9.3 倒易点阵与傅立叶变换

考虑晶体中某物理量 Γ 在点 \mathbf{r} 的值 $\Gamma(\mathbf{r})$,
由于晶体的周期性有:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l),$$

其中, $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$

将 $\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 两端按照傅立叶级数展开:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \sum_h \Gamma(G_h) e^{iG_h \cdot \mathbf{r}}$$

$$\Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \sum_h \Gamma(G_h) e^{iG_h \cdot \mathbf{r}} e^{iG_h \cdot \mathbf{R}_l}$$

比较两个傅立叶级数展开式，有：

$$e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}_l} = 1, \text{ or } \mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi \cdot n$$

由于 \mathbf{R}_l 为正点阵格矢，故 \mathbf{G}_h 必为倒易点阵中的一个位矢。

同一物理量在正点阵和倒易点阵中的表达式满足傅立叶变换关系。

1.9.3 布里渊区

从倒格子点阵的原点出发，作出它最近邻点的倒格子点阵矢量，并作出每个矢量的垂直平分面，可得到倒格子的**WS原胞**，称为**第一布里渊区**。

同样可以作出第二、第三.....布里渊区。

当入射波矢（以原点为起点）的端点落在布里渊区的每个界面上时，必然产生反射。

布里渊区在研究晶体内电子的运动时特别重要，因为当晶体中的电子表现出波动性时，它们也会在这些界面上发生反射。

1. 一维晶格点阵的布里渊区

一维晶格点阵的基矢为 $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ ，对应的倒格子基矢，离原点最近的倒格矢为 \mathbf{b} 和 $-\mathbf{b}$ 。这些矢量的垂直平分面构成第一布里渊区，其边界为，如图1.32所示。

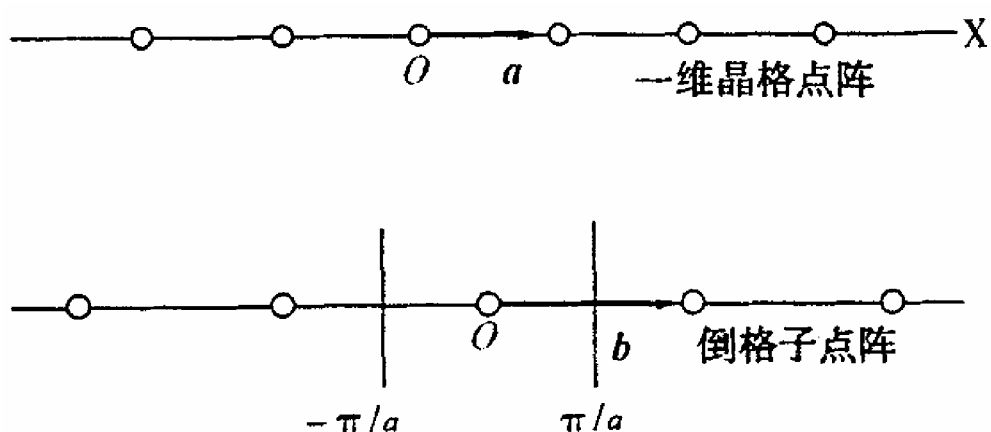


图1.32 一维晶格的正格子点阵、倒格子点阵和第一布里渊区

2. 二维正方结构晶格点阵的布里渊区

二维正方结构晶格点阵的基矢为 $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$ 。

相应的倒格子为 $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$ $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$

即倒格子点阵也是正方点阵，点阵常数为

$$\frac{2\pi}{a}$$

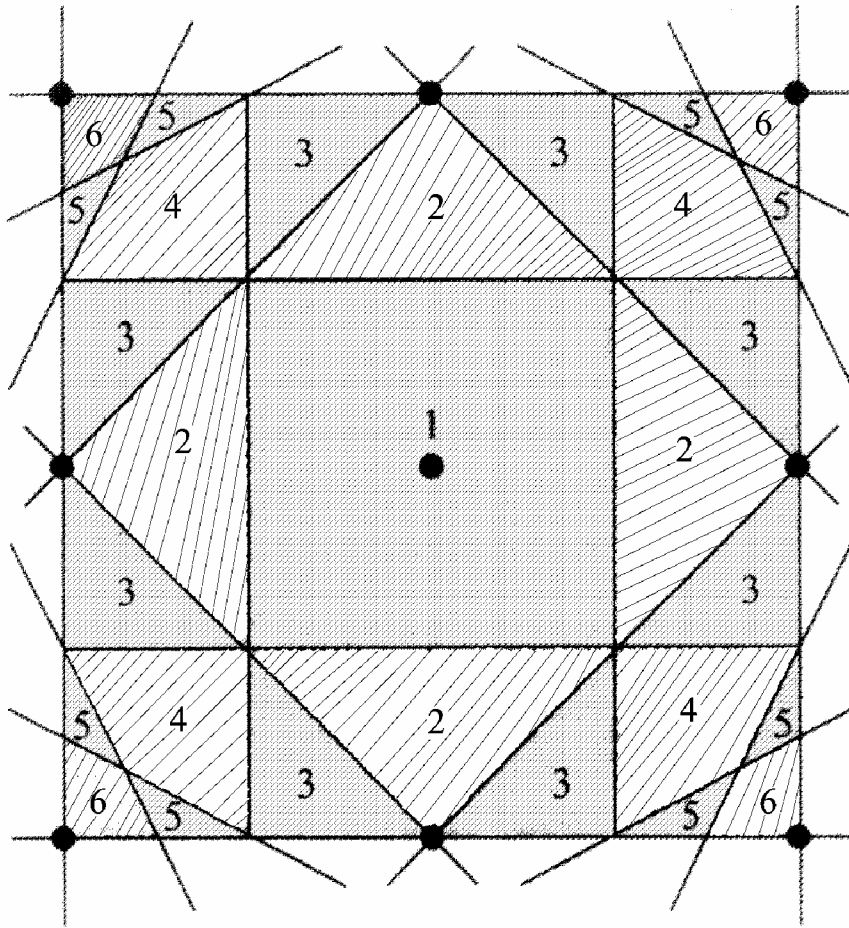


图1.33 二维正方晶格的布里渊区

由图1.33可知，每个布里渊区的体积都与倒格子原胞的体积相等。

将任一布里渊区的各个部分位移适当的倒格矢就可合并成第一布里渊区。

第 n 个布里渊区必与第 $n-1$ 个布里渊区相邻，彼此有面积不为零的共同边界。由于倒格子的周期性，只需关注第一布里渊区的情况，便能得知其他布里渊区得情况。

3. 三维简立方结构晶格点阵的布里渊区

三维简立方结构晶格点阵的基矢 $a_1=ai$ 、 $a_2=aj$ 、 $a_3=ak$ ，原胞体积为 a^3 ，对应的倒格子基矢为：

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} i, b_2 = \frac{2\pi}{a} j, b_3 = \frac{2\pi}{a} k$$

因此，它的倒格子点阵也是简立方结构，结构常数为。

$$\frac{2\pi}{a}$$

离原点最近的六个倒格点的倒格矢为：

$$\pm \mathbf{b}_1, \pm \mathbf{b}_2, \pm \mathbf{b}_3$$

它们的中点为： $\pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{i}; \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_2 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{j}; \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_3 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{k}$

过中点作垂直平分面构成第一布里渊区，这六个面围成了边长为 $2\pi/a$ ，体积为

$(2\pi/a)^3$ 的立方体。因此，简立方点阵的第一布里渊区仍是一个简立方。

4. 体心立方结构与面心立方晶格点阵的布里渊区

按照以上原则，可以得到体心立方结构的与面心立方晶格点阵的布里渊区如图1.34 (a) 和 (b) 所示。

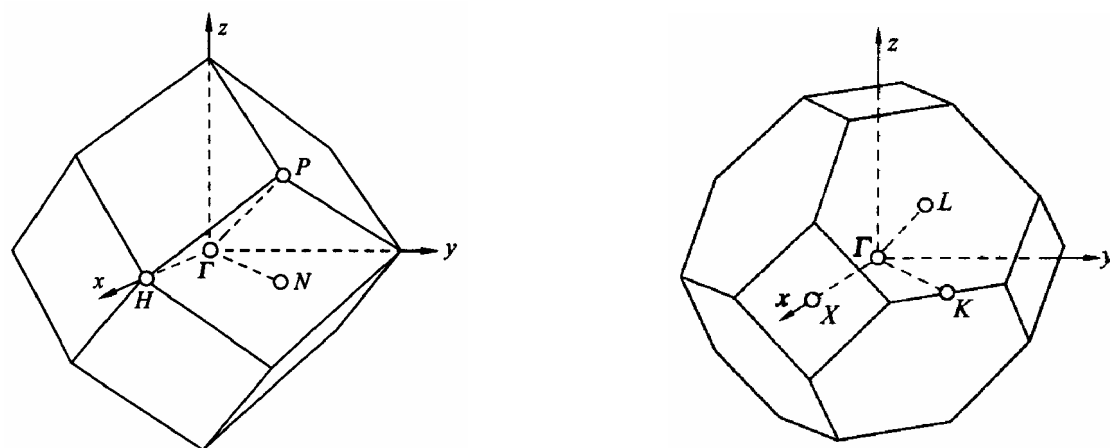


图34 (a) BCC的布里渊区 (b) FCC的布里渊区

体心立方结构的第一布里渊区是菱形十二面体，其体积正好是倒格子原胞的大小。

面心立方结构的第一布里渊区是一个截角八面体，即十四面体，有八个正六边形和六个正方形，其体积也正好是倒格子原胞的大小。

可以看出：

- (1) 布里渊区的形状与晶体结构有关；
- (2) 布里渊区的边界由倒格矢的垂直平分面构成。

第一布里渊区就是倒格子原胞，其体积是一个倒格点所占的体积，与倒格子原胞的体积相等。

1.10 晶体衍射简介

1.10.1 用于晶体衍射的辐射

晶体结构的点阵最初只是一个假说。

一般光线的波长为**500 nm**左右，故没法看清长度在**0.2 nm**左右的晶体晶格。

按照衍射理论，当辐射的波长与晶格中原子的间距相同或更小时，即可发生显著的衍射现象。

1912年Laue提出了排列规则的晶体可以作为波长与晶格长度是相同数量级的x射线的衍射光栅。

在实际应用中，主要有三种辐射：

1、X射线

x射线是波长极短的电磁波。

x射线的能量E与波长 λ 的关系为：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中：**h**为普朗克常数；

$$\mathbf{h}=6.6262 \times 10^{-34}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S})$$

$$=4.1357 \times 10^{-15}(\mathbf{eV} \cdot \mathbf{S})$$

c为波速 **c=30** 万公里/秒，

λ 为波长。

x射线是由高速电子碰撞靶物质而产生的。

如常用**40 kV**的电压轰击**Cu**靶产生**x**射线

此时，x射线的光子的最大能量等于电子的能量：

$$\therefore E = eV = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{1.24}{V(kV)} (nm)$$

x射线的穿透能力强，

但能量转换效率低，一般小于**10%**。

2、电子束

按照量子力学观点，电子也是一种波，具有一定能量的电子的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

m_e 为 电子的质量；
 V 为加速电压。

当 V 以伏特为单位时，有：

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}} (nm)$$

产生同样波长的电子束的加速电压比x射线低；

如产生波长为**0.1 nm**的电子波需要**150V**的加速电压；而x射线则需要**1.24 kV**。

但电子束的散射能力强，而透射能力弱。

3、中子束

按照量子力学观点，中子也是一种波，具有一定能量的中子的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}$$

m_n 为 电子的质量；

当E以电子伏特为单位时，有：

$$\lambda = \frac{0.028}{\sqrt{E}} (nm)$$

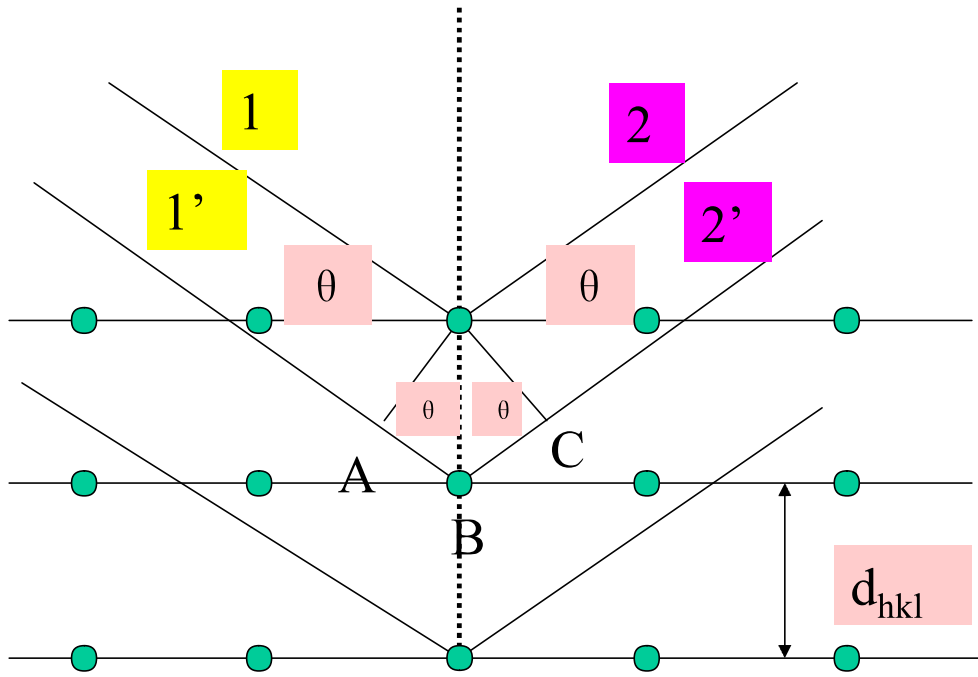
如产生波长为**0.1 nm**的中子波只需要**0.1eV**的能量即可

中子有磁矩，因而可以研究磁性晶体，也可研究氢、碳等元素在晶体中的位置。

1.10.2 布喇格定律

布喇格将晶体对辐射的散射看成是一系列晶面对辐射的散射。

晶体衍射所满足的条件可以由两相邻晶面上散射的辐射尖间的位相关系决定。



布喇格定律的推导

如果将散射看成是经典散射，则散射光线 2 和 $2'$ 之间的光程差为：

$$\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$$

d 为晶面间距；

θ 为入射角或布喇格角。

显然，只有当

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

辐射的散射会出现衍射极大

上式称为布喇格定律，而 n 为衍射级数。

例：一组晶面在 $\theta = 22.4^\circ$ 时出现了衍射极大值，求晶面的间距。已知所用的x射线的波长为 **0.158 nm**。

解： $\because 2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$

令 $n = 1$, 则有：

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0.158}{2 \sin(22.4^\circ)} = 0.20731(\text{nm})$$

Although the reflection from each plane is specular, for only certain values of θ will the reflections from all parallel planes add up in phase to give a strong reflected beam.

If each plane were perfectly reflecting, only the first plane of a parallel set would see the radiation, and any wavelength would be reflected.

But each plane reflects 10^{-3} to 10^{-5} of the incident radiation, so that 10^3 to 10^5 planes many contribute to the formation of the Bragg-reflected beam in a perfect crystal.

Reflection by a single plane of atoms is treated on surface physics.

The Bragg law is consequence of the periodicity of the lattice.

This law does not refer to the composition of the basis of atoms associated with every lattice point.

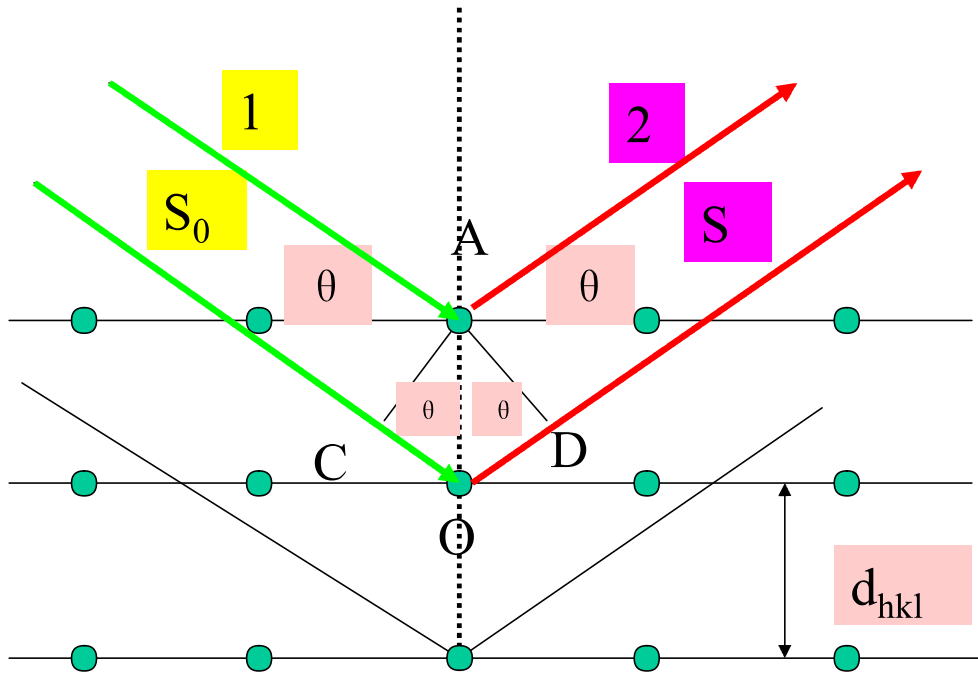
However, the composition of the basis determines the **relative intensity** of the various orders of diffraction (denoted by n above) from a given set of parallel planes.

1.10.3 劳厄方程

1、坐标空间的劳厄方程

设 O 为原点， A 为晶格中任一点的位矢 R_l 为：

$$R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$



劳厄衍射的推导

设入射线和衍射线的单位矢量为 s_0 和 s :

则光程差为:

$$\Delta = CO + CD = -R_l \cdot s_0 + R_l \cdot s$$

设辐射是单色的，则衍射加强的条件为：

$$R_l \cdot (s - s_0) = m\lambda$$

为坐标空间的劳厄方程的表达式

2、倒易空间的劳厄方程

倒易空间中，一个阵点与晶格中一组晶面相对应，

而入射线的倒易格矢或波矢(**wavevector**)为：

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} s_0$$

同理可有衍射线的倒易格矢或波矢为：

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} s$$

$$\therefore R_l \cdot (s - s_0) = R_l \cdot \frac{\lambda}{2\pi} (k - k_0) = m\lambda$$

$$\therefore R_l \cdot (k - k_0) = 2\pi \cdot m$$

注意：

$$\therefore R_l \cdot G_h = 2\pi \cdot m$$

m 为整数

$$\therefore (k - k_0) = nG_h$$

n 为整数，又称衍射级数

即必为倒易空间中的一个位矢。

$$(k - k_0) = nG_h$$

上式称为倒易空间的劳厄方程，其物理意义是：

当衍射波矢与入射波矢相差一个或几个倒易位矢时，便满足衍射加强的条件

如令 $n=1$, 则有:

$$k - k_0 = G_h$$

$$\therefore k + G = k_0$$

$$\therefore (k + G)^2 = (k_0)^2 = k^2$$

$$\therefore k_0^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} s_0\right)^2; k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} s\right)^2$$

因而：

$$k^2 + 2k \cdot G + G^2 = k^2$$

$$\therefore 2k \cdot G + G^2 = 0$$

即为波在周期性格点中弹性散射理论的主要结果

当 $G=-G$ 时，上式也应成立：

$$\therefore 2k \cdot G = G^2$$

该式可以看成是衍射条件或布喇格方程的另外一种表达式

$$\therefore d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}; \therefore |G_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

故有：

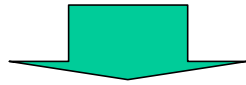
$$\therefore 2k \cdot G = 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(s \cdot G)$$

$$\therefore 2k \cdot G = 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(s \cdot |G|G_0) = 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin \theta |G|$$

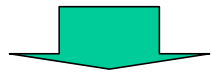
其中， θ 是入射线与晶面的夹角

故有：

$$2k \cdot G = G^2$$



$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin \theta = |G| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$



$$2d \sin \theta = \lambda \quad \longrightarrow \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

作业：

一、**P.36 1.7**

二、试计算面心立方晶胞的第一布里渊区的体积。

三、**P.36 1.9, 1.10**

作业：