

上讲回顾：平移对称性及有关概念

- 数学

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

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_n$$

- 晶体=晶格(格子, 点阵)+基元(原胞, 晶胞)

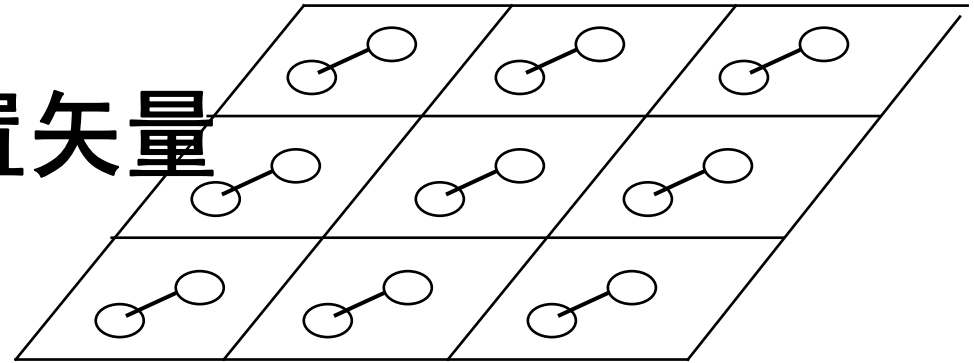
本讲目的： 如何确定原胞及其基矢

- 如何描写原胞内原子的位置？
- 如何确定原胞和基矢？

第7讲、原子位置描写和常见晶体结构

1. 原胞内原子位置矢量
2. 常见晶体结构
3. 如何确定原胞及其基矢
4. 原胞和晶胞
5. 原子半径与堆积结构的关系

1、原胞内原子位置矢量



- 原胞内可以有多个原子，原子的排列结构也可以很复杂
 - * 这种结构，我国很多固体教科书都称之为复式格子
 - # 它有自己的定义，难说有错，但这容易引起混乱
 - # 因为很容易习惯成自然地把原子当作格点，我们说格子总是指布拉维格子的简称
 - † **Bravais**格子、空间点阵、点阵、晶格都是它的同义概念

$$\hat{H}_{\text{电子-核}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{J'}^0) = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J^0 - \mathbf{R}_{J'}^0) = \hat{H}_{\text{电子-核}}(\mathbf{r})$$

原胞内原子位矢 τ

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数}$$

$$\mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_\kappa, \quad \kappa = 1, 2, 3, \dots, m$$

l 遍及晶体中所有的原胞，即 $l=1, 2, \dots, N$

N 为晶体内原胞总数。对于理想晶体，是无限的

$\boldsymbol{\tau}$ 称为原胞内原子位置矢量

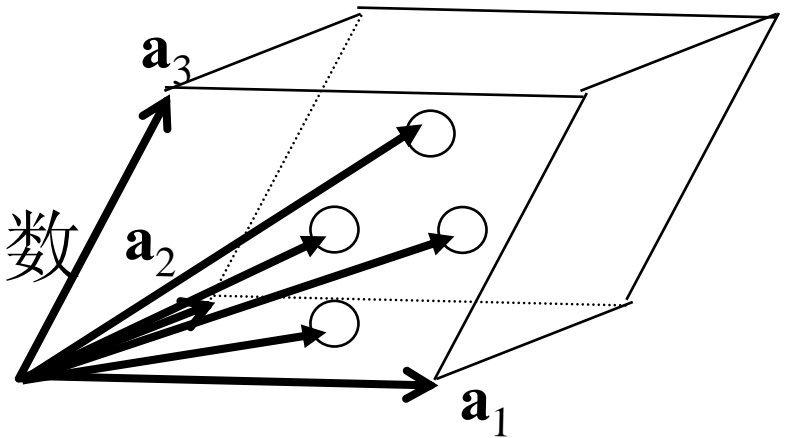
m 为原胞内原子的总数，最简单的， $m=1$

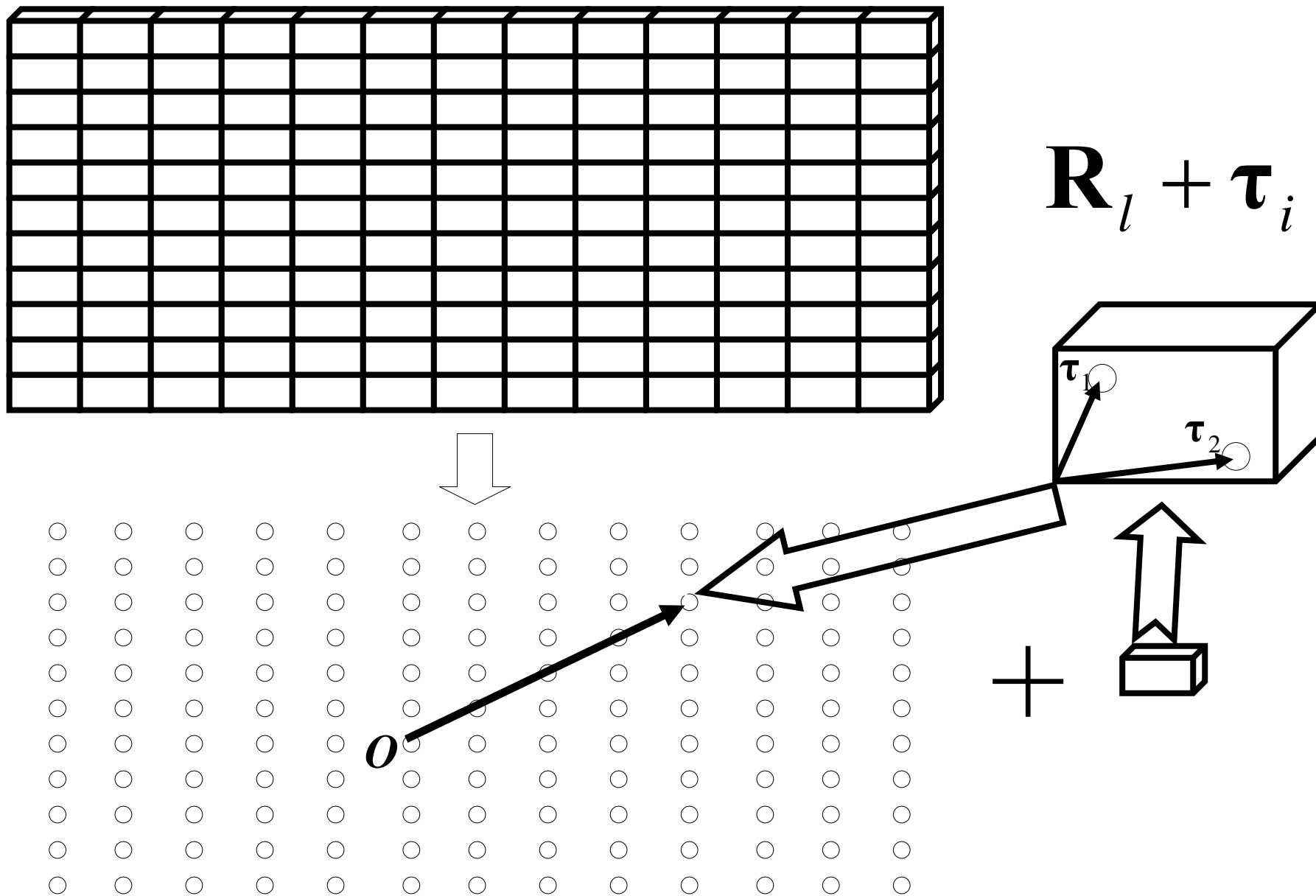
- 晶体中任何一个原子的位置，都可以用格矢和原胞内原子位置矢量表示

* 格矢指向某个原胞的位置 \mathbf{R}_l ，在用原胞内原子位置的相对坐标（基元内原子位矢）指出原子坐标

$$\hat{H}_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}) \sim \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J^0) = \sum_{i,l,\kappa} V_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_\kappa)$$

$$\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{l'}) \sim \sum_{i,l,\kappa} V_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'} - \boldsymbol{\tau}_\kappa) = \sum_{i,l,\kappa} V_{\text{电子-核}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_\kappa) \sim \hat{H}(\mathbf{r})$$





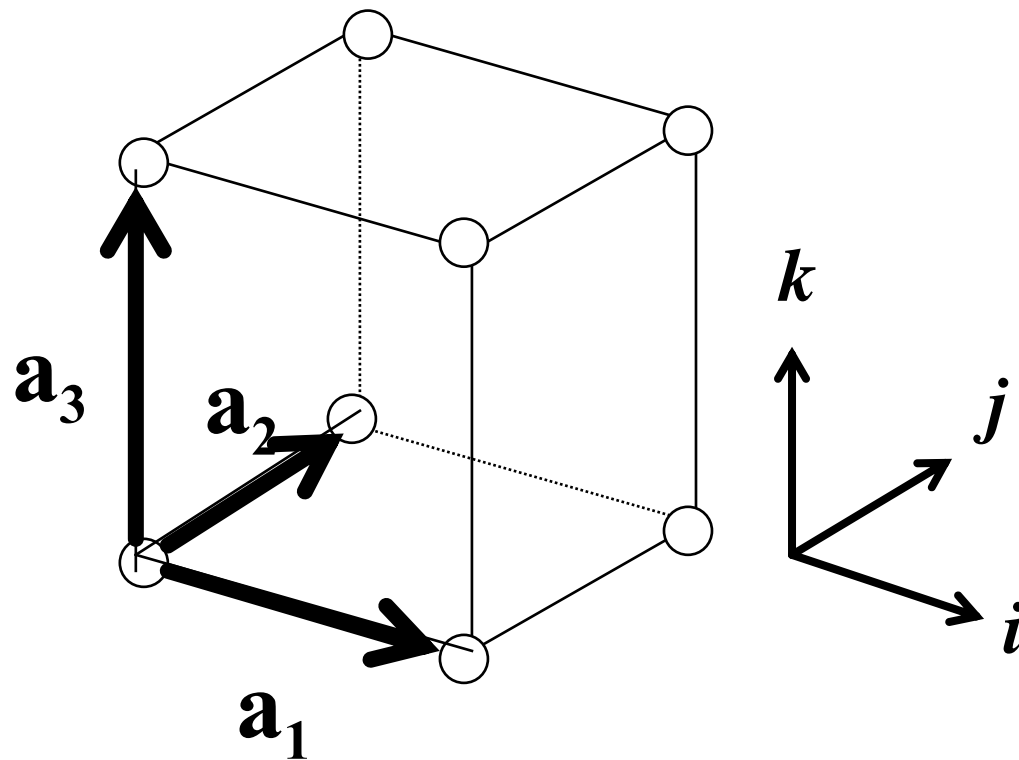
u 晶体 = 几何结构 (数学) + 原胞 (物理) ⁶

2、常见晶体结构

- 简单立方结构: **sc**
- 面心立方结构: **fcc**
- 体心立方结构: **bcc**
- 简单六角结构: **sh**
- 六角密积结构: **hcp**
- 金刚石结构和闪锌矿结构
- 纤锌矿结构
- 注意区分晶胞和原胞

简单立方： Simple cubic (sc)

- 简立方格子



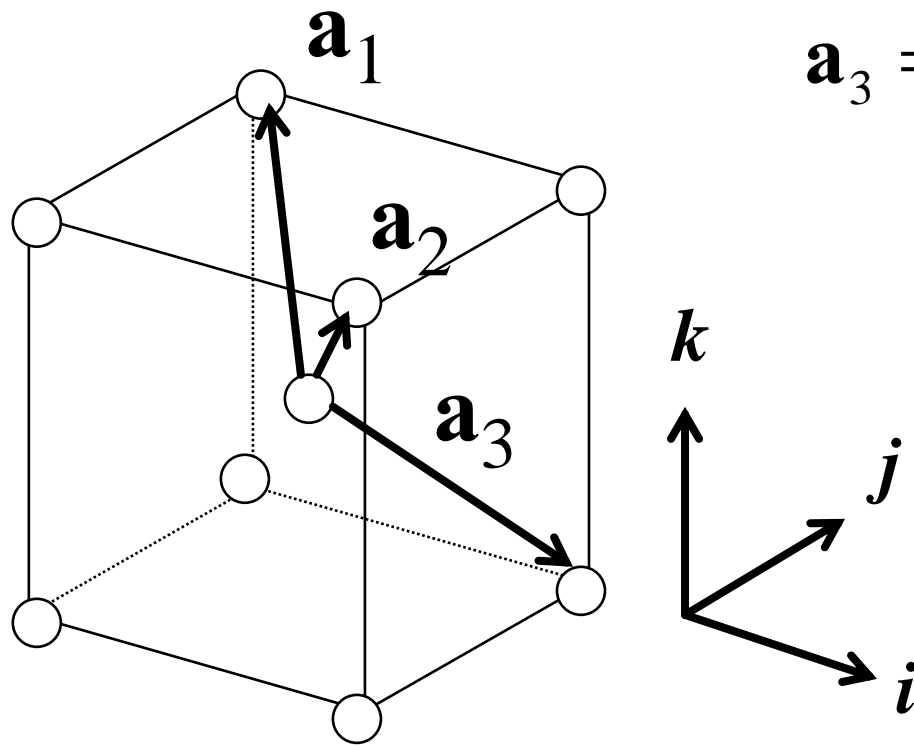
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{i}}$$

$$\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{j}}$$

$$\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{k}}$$

体心立方

- 体心立方格子



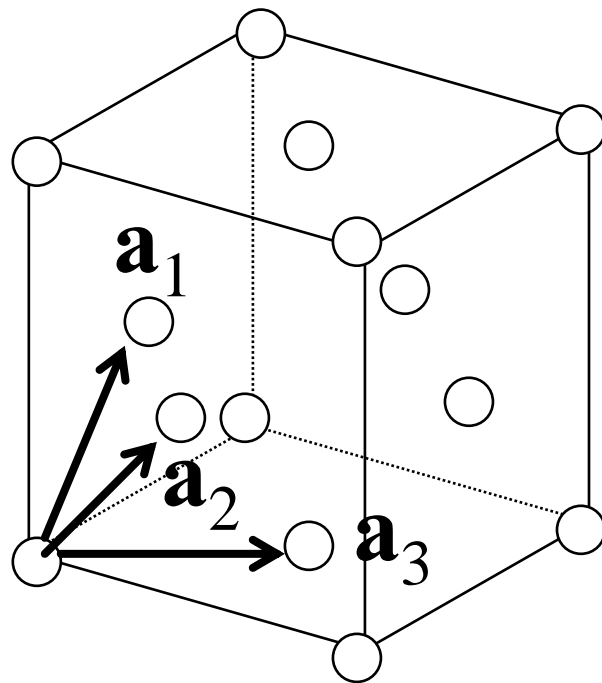
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(+\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(+\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}})$$

面心立方

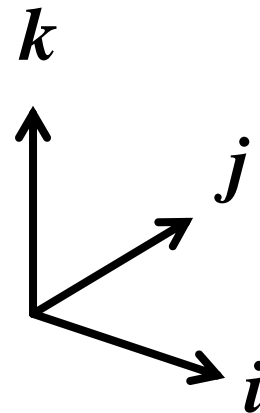
- 面心立方格子



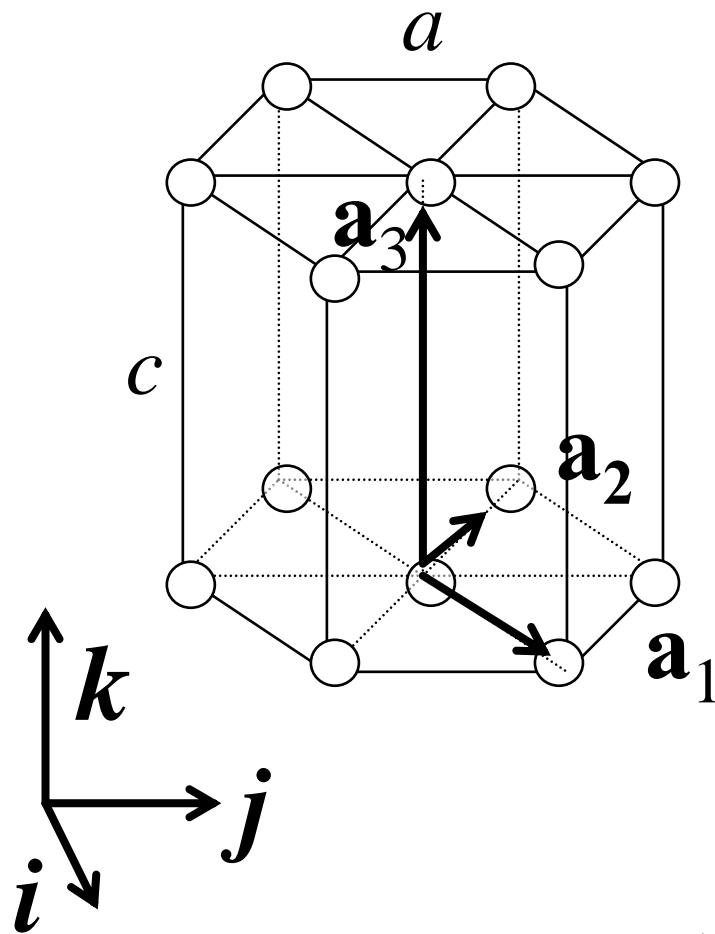
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{i}})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$



简单六角: simple hexagon (sh)



$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

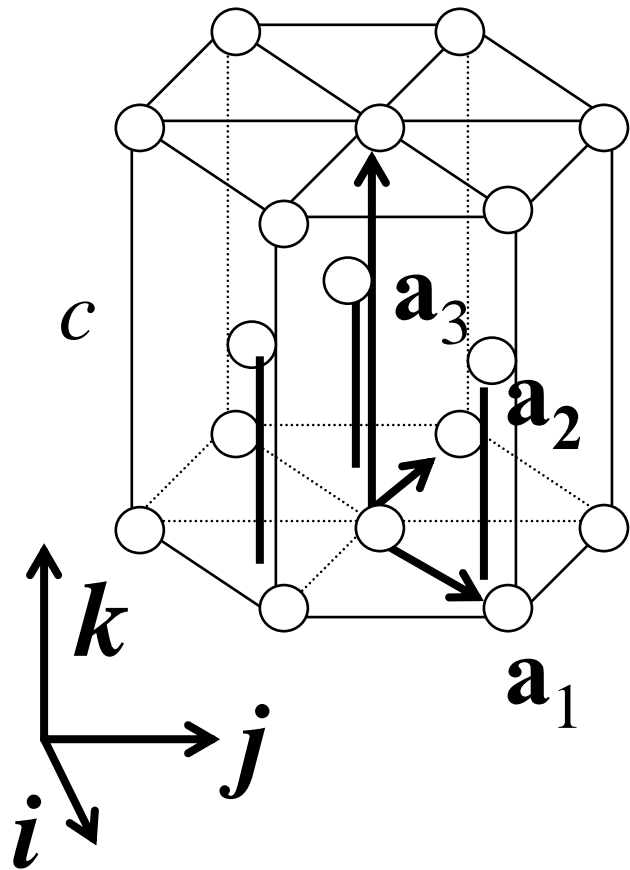
$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

$$\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{k}}$$

六角密积: Hexagonal close-packed(hcp)

- 格子?

属于简单六角格子



$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

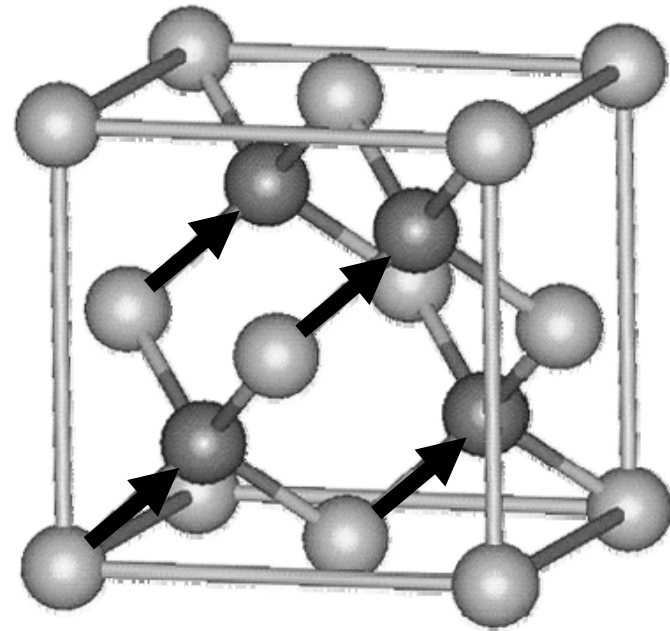
$$\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{k}}$$

$\boldsymbol{\tau}_1 = (0,0,0)$, 以基矢为单位

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right), \text{以基矢为单位}$$

闪锌矿结构和金刚石结构

- 晶格?
 - * Zn形成面心立方结构
 - * S可由Zn沿对角线平移 $\frac{1}{4}$ 对角线得到
 - * 相邻原子之间形成四面体结构
- 属于面心立方格子!
- 金刚石原子位置相同，但晶体只含一种原子



属金刚石和闪锌矿结构化合物

Diamond

Diamond

Si

Ge

α -Sn

ZnS

III-V: GaAs

GaP

InAs

II-VI: ZnS

HgSe

CdTe

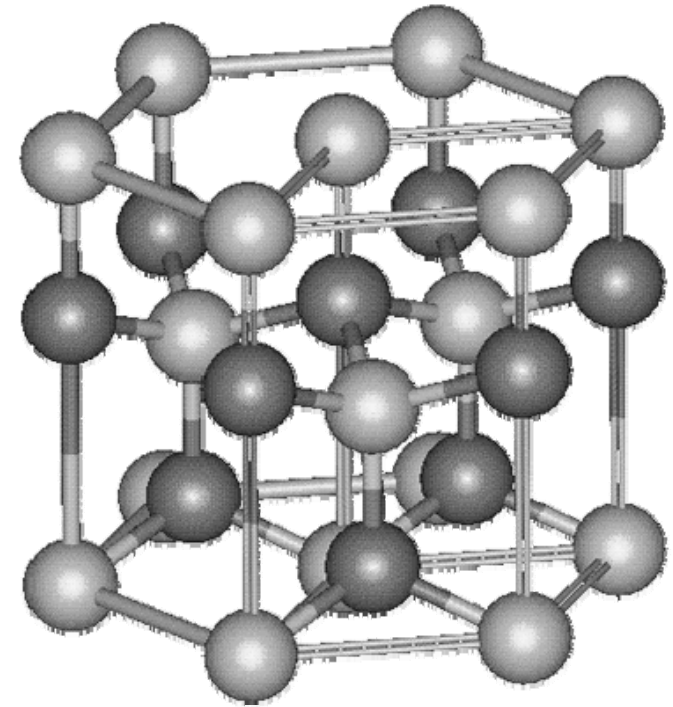
CuF

AgI

纤锌矿结构（六角ZnS）

- 四层都是简单六角，原胞？
 - * Zn和S都分别形成六角密堆积结构
 - * 注意：c轴周期
- 相邻原子也是四面体结构
 - * 但连接方式与闪锌矿不同
 - * 只有在u和c之间的关系为理想时，才形成正四面体

属于简单六角格子



$$\text{Zn:} \begin{cases} \tau_1 = 0 \\ \tau_2 = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{j}} + \frac{c}{2} \hat{\mathbf{k}} \end{cases} \quad \text{S:} \begin{cases} \tau_3 = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{j}} + uc \hat{\mathbf{k}} \\ \tau_4 = (uc + \frac{c}{2}) \hat{\mathbf{k}} \end{cases}$$

10.107.0.68/~jgche/

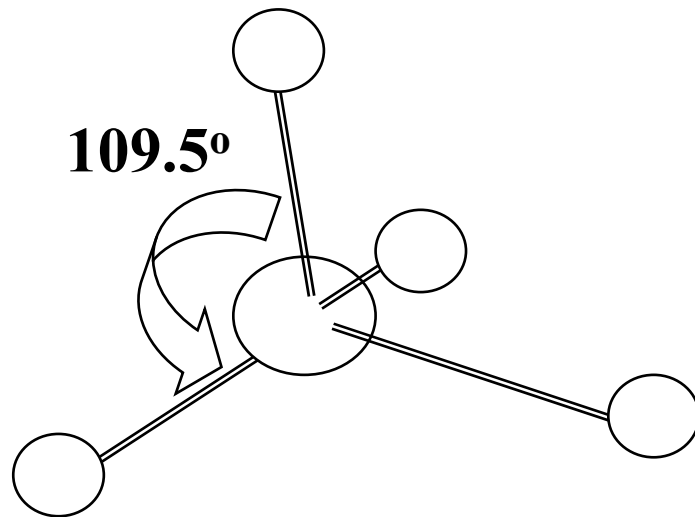
原子位置理想： $u = a^2 / c^2, c / a = \sqrt{8/3}$

属六角ZnS化合物

• Crystals	a (Å)	c (Å)	• Crystals	a (Å)	c (Å)
ZnO	3.25	5.12	SiC	3.25	5.21
ZnS	3.81	6.23	h diamond	2.52	4.12
ZnSe	3.98	6.53	CdS	4.13	6.75
ZnTe	4.27	6.99	CdSe	4.30	7.02

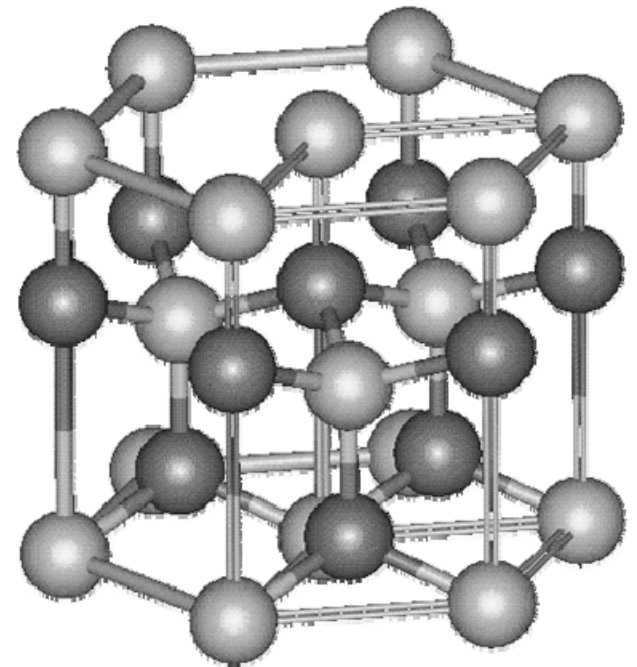
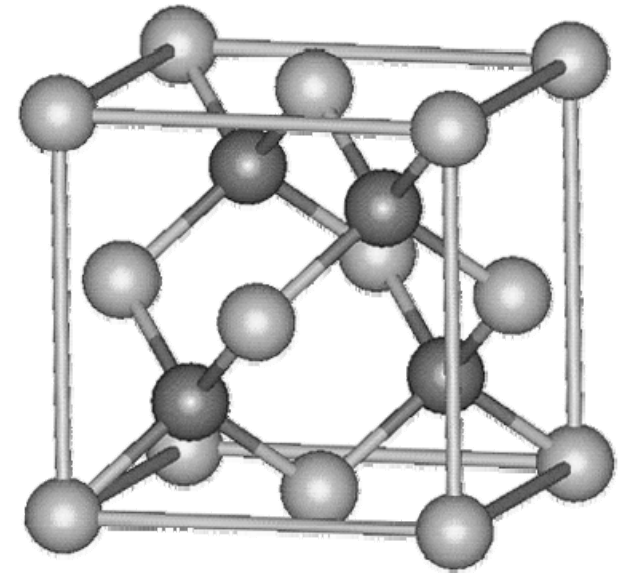
→视野拓展→为何形成这样的四面体？

- 从轨道物理学观点看就是轨道杂化后，形成四个完全等价的轨道，每个轨道上占据着同样的电子数，这些电子互相排斥尽可能远离
- 原子互相连接方式→



10.107.0.68/~jgche/

原子位置描写和常见晶体

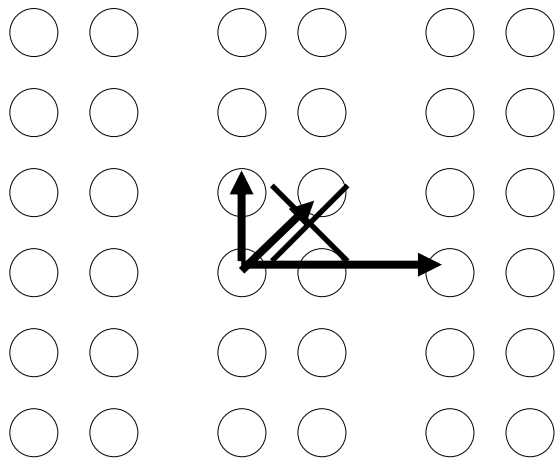


3、如何确定原胞及其基矢？

- 给定一个原子排列结构，如何确定原胞和基矢？
 - * 根据原胞是最小重复单元，分析、判断
 - * 选定原胞的代表点——格点
 - * 检验：是否选基矢使格矢可以表示每个原子点，意既原子直接就是格点，没有遗漏，也没有多余

回顾

- 基矢 \rightarrow 代表基元移动
 - * 如果端点指向原子，必是等价原子

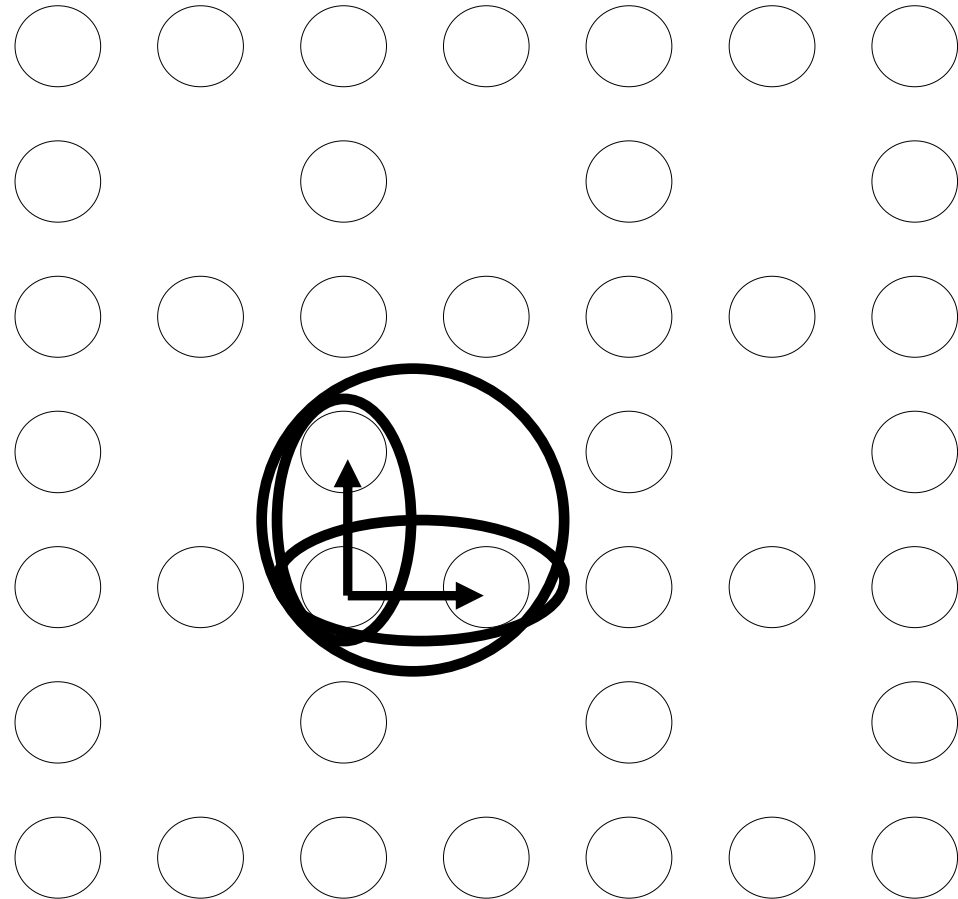


问题：小球表示原子排列结构。选择基矢，画出原胞。

判断根据：能否用基矢表示这些小球？并且只有这些小球？

例子：判断步骤

1. 如果原子可以是格点，那选择基矢平移后必须到达所有的小球，所谓没有遗漏
2. 检查有没有多余
3. 一个不行，则选择两个小球，看同样的选择能不能覆盖全部晶体；不行再选择三个小球



例：确定基矢、原胞的一般步骤

- 判断能否用格矢表示这些小球，并且只有这些小球？

1. 判断小球是否就可以表示格点

* 比如选a-b和a-f为基矢

2. 看是否能表达所有点？

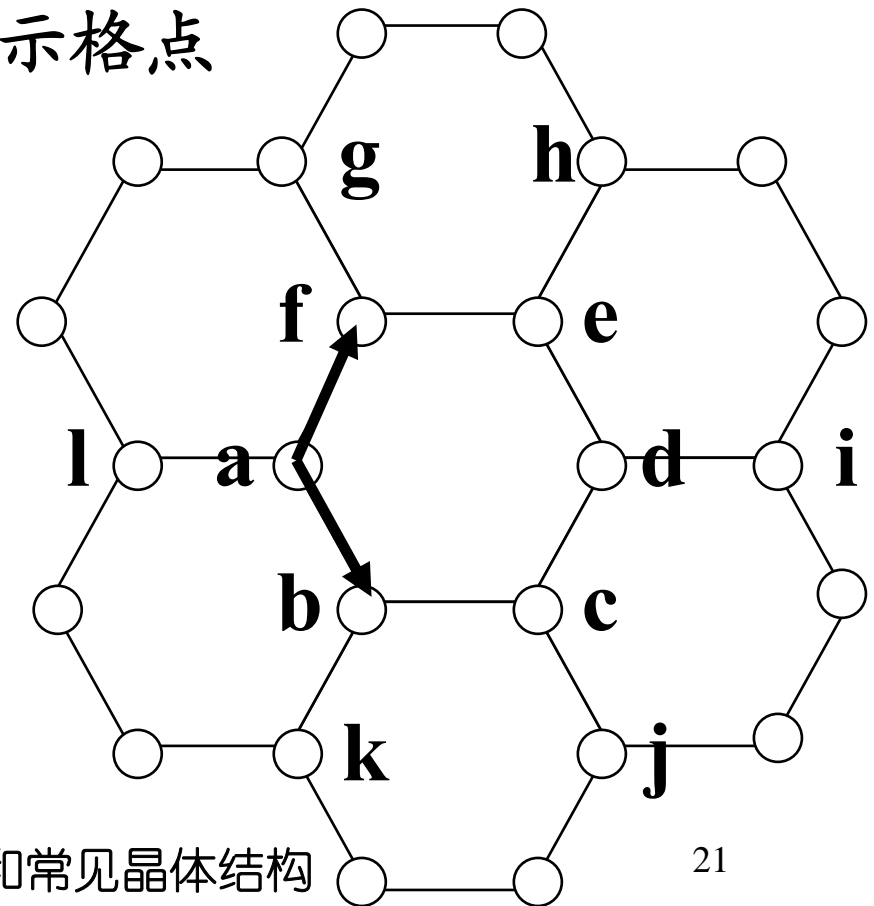
* 可以表达所有点！

3. 是否只有这些点？

* 多出六边形中点！

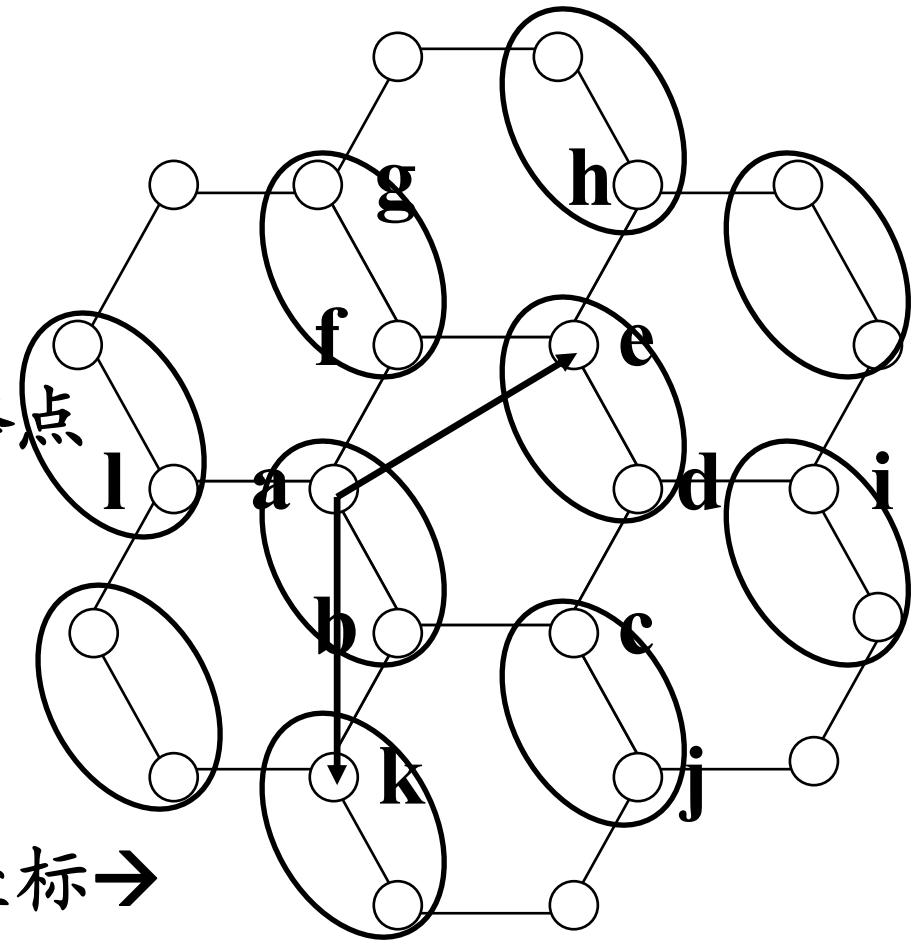
4. 所以小球不能表示格点

5. 基元内一定含多个原子

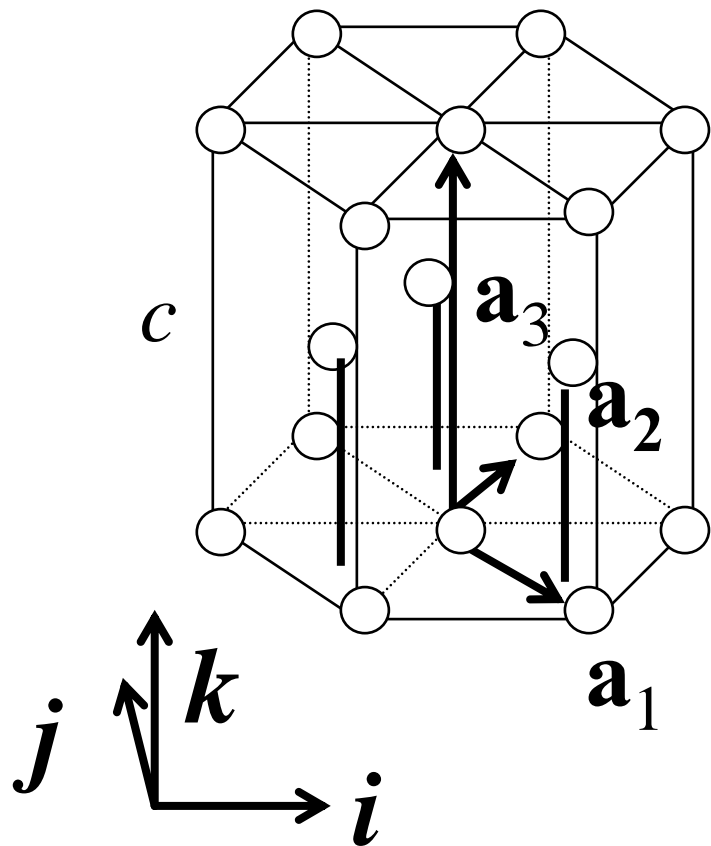


确定基矢、原胞的一般步骤

- 基元至少含两个原子
- 1. 选基元含两个原子
 - * 比如a和b
- 2. 该基元能否覆盖晶体?
 - * 可以!
- 3. 选基元中一原子代表格点
 - * 如a, 所有基元对应点
- 4. 选基矢
 - * 比如a-k和a-e
- 5. 检验程序如前
- 6. 还需给出基元内原子坐标→



例：六角密堆积结构(密堆积含义→)

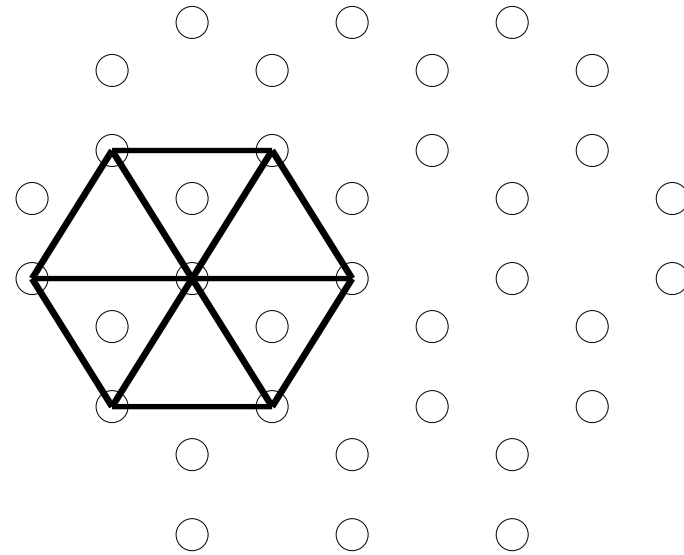


10.107.0.68/~jgche/

- 原子点是否就是格点?
 - * 中间层原子也排列成正六角形的平面
- 无中间层原子就是简单六角
 - * 基矢就是 a_1 , a_2 和 a_3
- 显然, 在平面内很容易确定 a_1 和 a_2 可以是两个基矢
 - * 对底面和中间层面都有效
- 如原子点就是格点, 需改 a_3
 - * a_3 直接从原点指向中间层的某个原子(等价?)行不行?
 - * 如行, 再移动一次 a_3 必须达到上面一层的某个原子

六角密堆积顶视：ABABAB...重复

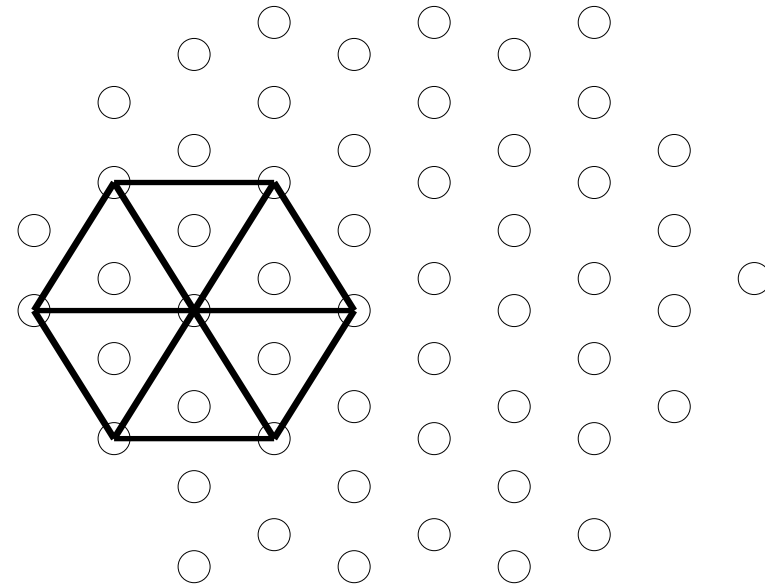
- 先在平面内确定基矢，即 a_1 和 a_2 ，如何确定 a_3 ？
- 如原子可代表格点
 - * 各层二维周期性由 a_1 和 a_2 定，没有问题
 - * a_3 必需从第1层某原子指向第2层某原子！
 - * 同时 a_3 还必需从第2层那个原子指向第3层某原子
 - * a_3 行不行？可看顶视图
- 六角密堆积是ABAB重复的，无论如何取 a_3 ，显然不能指向A面的点



绿色表A层，黄色表B层。B层和A层二维周期一样，但有一错位， a_3 在xy方向的分量即错位矢量。六角密堆积结构是ABAB地重复。如原子可代表格点，那 a_1, a_2, a_3 整数组合(格矢)可把所有绿黄点表示出来

- 六角密积第3层不能重复
- 有没有第3层满足重复条件的晶体结构?
- 原子可代表格点的条件
 - * 沿 a_3 平移后将第1层原子移到第2层原子位置!
 - * 沿 a_3 平移后将第2层原子移到第3层原子位置!
 - * 沿 a_3 平移将第3层原子移到第4层原子位置! 与第1层重复
- 三次平移后结构重复
 - * z分量: a_3 可取为c轴的1/3, 三次平移后可以重复
 - * xy分量: a_3 在xy方向平移后可重复, 见图。
- 因此, 这种结构中每个原子可以是格点→面心立方

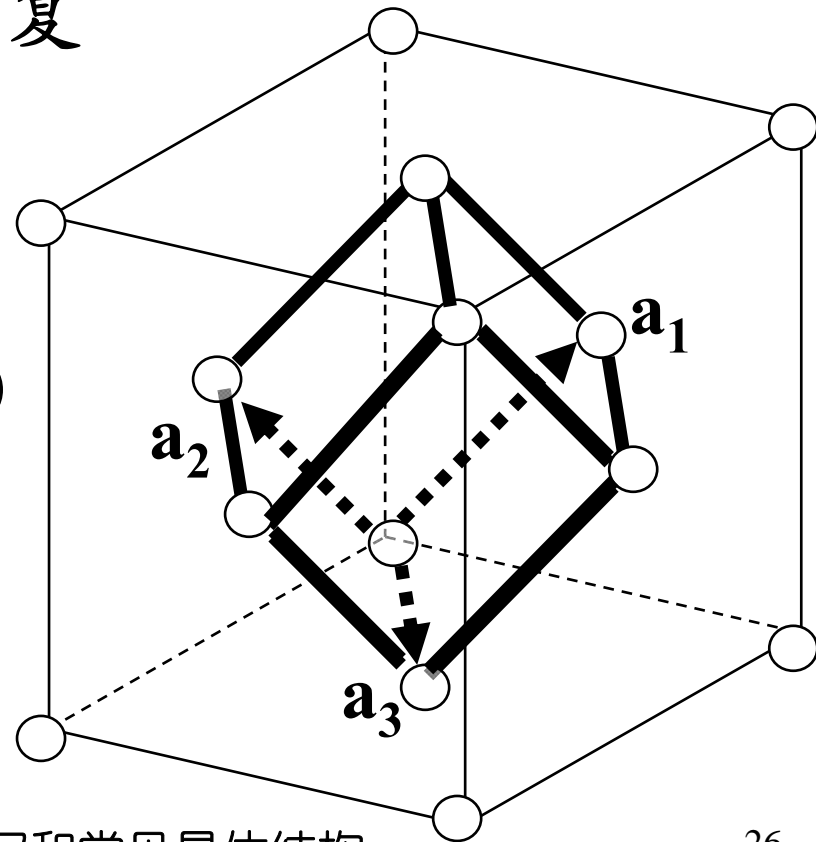
立方密堆积顶视图: ABCABC...



绿色表A层, 黄色表B层, 白色表C层。B、C层和A层二维周期一样, 但BA之间有错位, 而CB有同样的错位, a_3 在xy方向的分量即错位矢量。立方密堆积结构是ABCABC地重复, 原子可代表格点

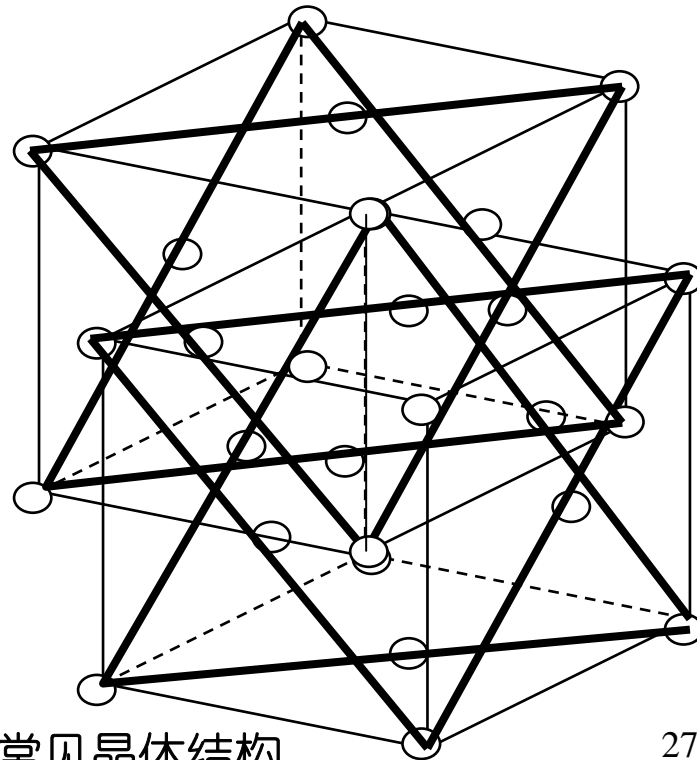
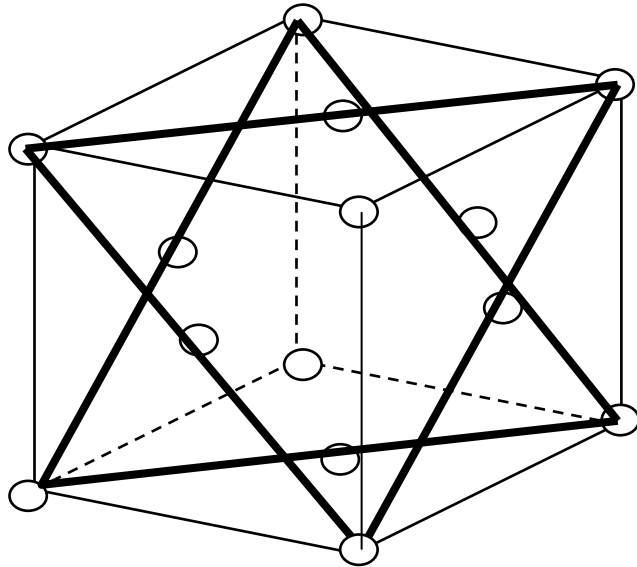
例：面心立方：face-centred cubic(fcc)

- 前面是将面心立方看作与六角密堆积类似结构分析，但面心立方习惯的基矢选取如图，我们来看看这样的基矢是否满足前面提到过的要素，即平移后能不能重复
- a_1 和 a_2 确定的平面，看 a_3 平移
 1. a_1+a_3 和 a_2+a_3 ，在 $(1,1/2,1/2)$ 和 $(1/2,1,1/2)$ 是格点
 2. a_3+a_3 在顶角上，也是格点
 3. 可证没有多余的点



例：面心立方：face-centred cubic(fcc)

- 沿对角线方向看，面心立方就是ABCABC的平面正六角结构堆积而成
- 黄、白色的六角容易看出，再加一个晶胞可看出绿色的六角
- 移出单独看就很清楚



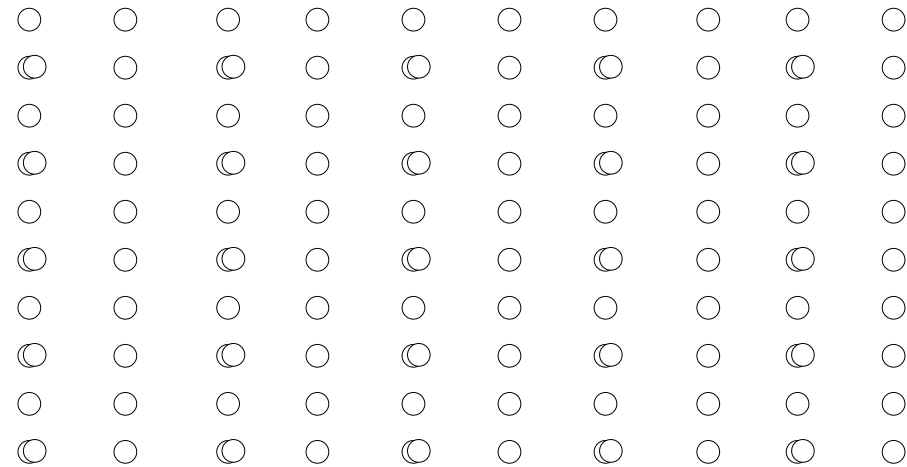
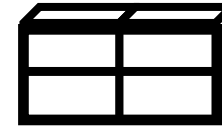
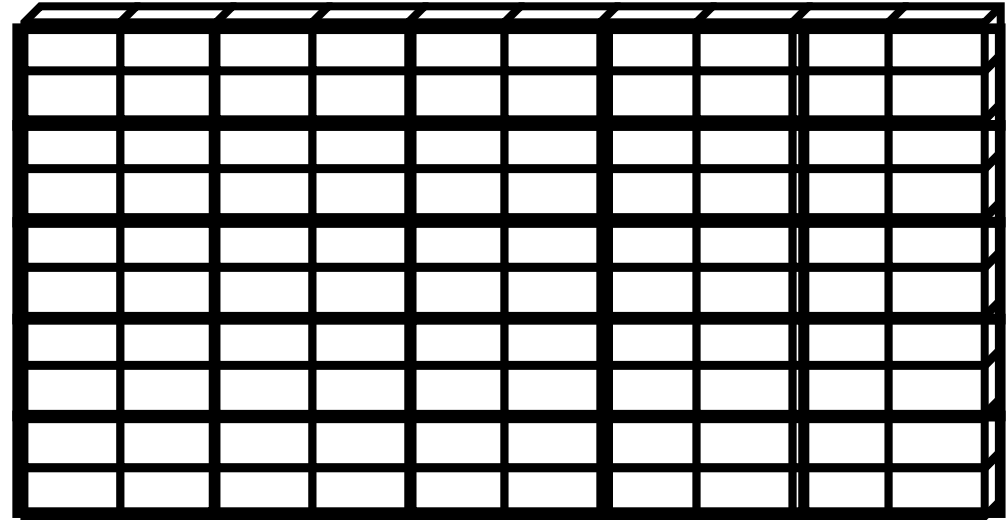
4、原胞和晶胞

- 可以想象，若干个原胞也可组成较大的重复结构单元，

- * 也满足平移不变条件。如果用几何点来代表这样的结构单元，这种点的排列并非Bravias格子

- * 因其不是晶体最小平移对称性 ← 衍射实验观察

- 具晶体宏观对称性
结构单元 → 晶胞



晶胞

$$\mathbf{R}_{hkl} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}, \quad h, k, l \text{ 为整数}$$

$$\mathbf{R}_{hkl} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa}, \quad \kappa = 1, 2, 3, \dots$$

- 结晶学上用的基元，反映晶体宏观对称性
 - * 原胞只涉及平移对称性——格矢
 - * 还有可能对晶体做一定的几何操作（如转动，滑移等），晶体仍然保持不变的特性→宏观对称性
 - * 当然有可能原胞本身就具有这种对称性，那么这时原胞等于晶胞，比如简单立方结构
- 晶胞也称为：结晶学原胞，单胞，惯常原胞
 - * 相对结晶学原胞，原胞称为物理学原胞，初基原胞
- 晶胞总是包含原胞的整数倍
- 晶胞的基矢常用 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 来表示
 - * 用与格矢形式相同的矢量表示晶体内所有原子坐标

特别注意

- 原胞

- * 最小基本结构，也称基元
- * 格点是基元代表点

- 基矢和格矢

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

l_1, l_2, l_3 为整数

- 晶胞

- * 保持宏观对称性的最小结构
- * 含有一个或以上格点

- 晶胞基矢及位置矢量

$$\mathbf{R}_{hkl} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$$

h, k, l 为整数

虽然 \mathbf{R}_{hkl} 也具有平移周期性，其端点不是格点，其集合也不是 Bravais 格子。格点是唯一的，代表的是基元。因为几个原胞作为一个基本结构，总是可以无限平移堆积成晶体，但它不能反映最基本的平移对称性 → 实验所观察得到的

5、原子半径与堆积结构的关系

sc	CsCl
fcc	NaCl

CsCl结构(A成简立方, B在体心)

- 堆积球不相切时是不稳定的
- 求相切时的半径比
- 相切时, $a=2R$

$$\text{对角线} = \sqrt{3}a = 2\sqrt{3}R$$

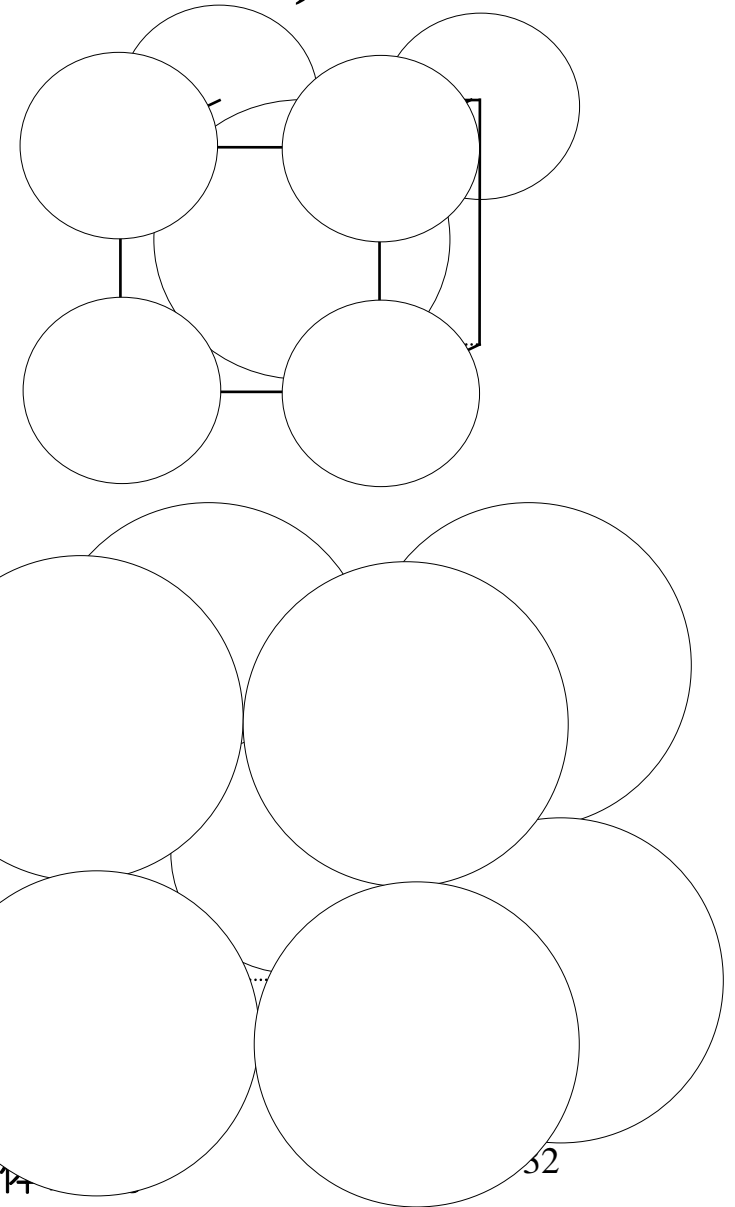
$$2(r + R) = 2\sqrt{3}R$$

$$r = \frac{1}{2}(2\sqrt{3}R - 2R) \approx 0.73R$$

- 如果 $r > 0.73R$, 稳定
- 如果 $r < 0.73R$, 不稳定
- $1 > r/R > 0.73$: 氯化铯结构

10.107.0.68/~jgche/

原子位置描写和常见晶体



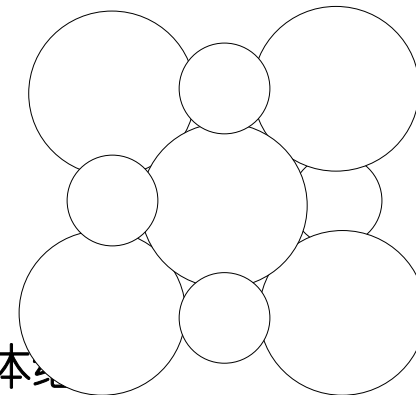
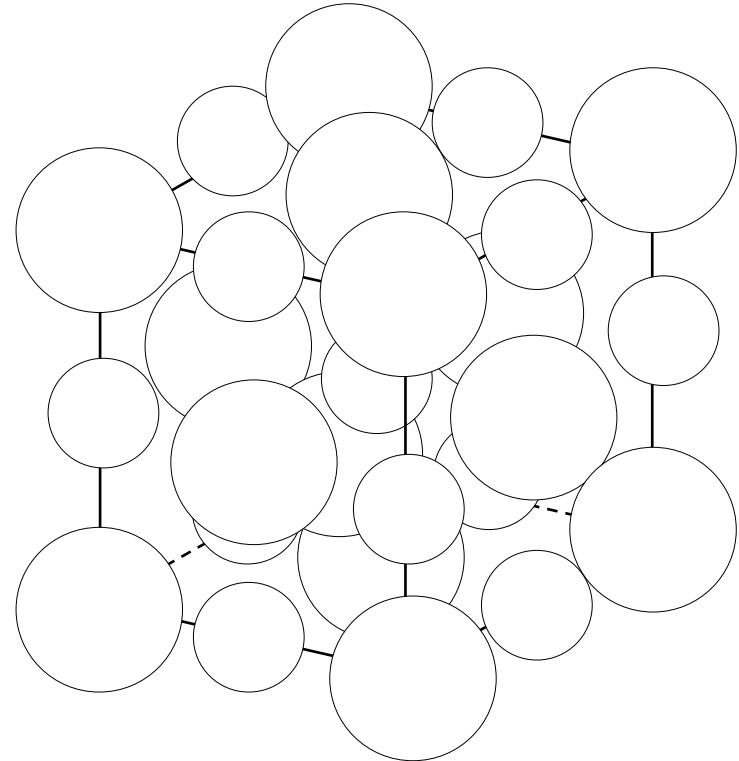
NaCl结构(A成面心立方, B在棱中心)

- 大球有可能不切!
- 半径之比?
- 都相切时的半径比

$$2(R+r)^2 = (2R)^2 = 4R^2$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.41$$

- **0.73 > r/R > 0.41: 氯化钠结构**



一些属NaCl和CsCl结构的化合物

NaCl

LiF

KCl

AgF

MgO

MgS

CaO

CsCl

CsCl

CsBr

CsI

TlCl

TlBr

新引入概念

- 原胞内原子位置矢量

小结:

- 格矢和原胞内原子位置矢量共同确定原子位置
- 确定原胞的基本原则
 - * 按基矢平移原胞，覆盖整个晶体，没有遗漏，也没有多余

习题

7. (习题2.6) 可在面心立方晶体中掺入外来原子，掺杂原子填入正四面体或正八面体中心位置，即掺杂原子周围原子分别处在正四面体或正八面体的顶点位置上。试给出这些位置的坐标。

* 提示：面心立方结构中，一个晶胞内有八个四面体空位，有四个八面体空位。四面体、八面体形状如图，顶角为原子的位置。该题所求的即空位中心位置的坐标。该题首先需要确定空位在那里，然后确定它的位置坐标。

