上讲回顾

- 常见晶体结构
  * 简立方(sc)，面心立方(fcc)，体心立方(bcc)，简单六角(sh)，六角密堆积(hcp)，金刚石(diamond)，闪锌矿(zincblend)，CsCl，NaCl，…
- 确定原胞及其基矢的重要原则
  * 原胞按基矢平移→不遗漏，不多余
  * 原胞内任一点都可作为格点→都可通过平移达到
  * 基矢端点→等价原子

本讲目的：与晶体对称性有关的其他概念

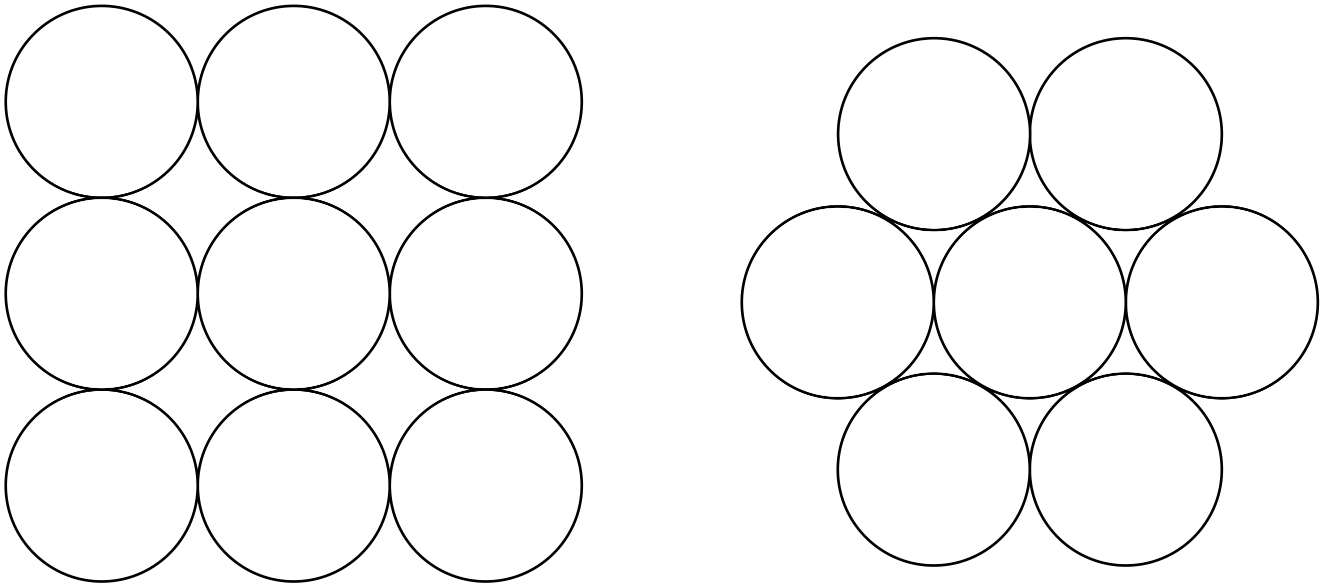
- 在实空间，还有哪些常用来表示晶体结构的概念？

第8讲、晶体结构的其他性质

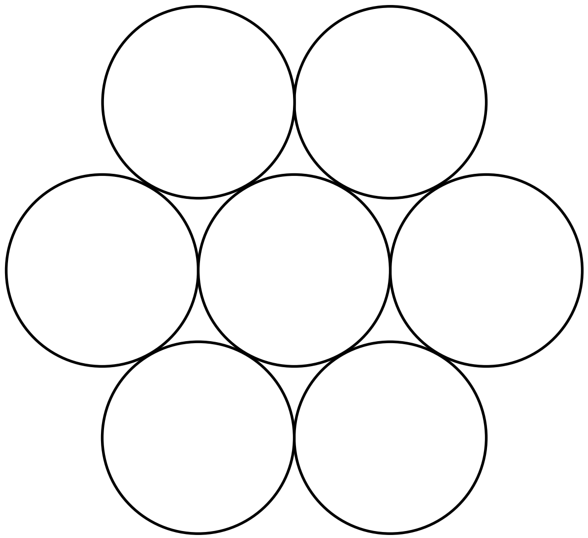
1. 密堆积和配位数
2. 晶列和晶向指数
3. 晶面和晶面(Miller)指数
4. 晶体对称性操作
5. 晶体分类

1、密堆积和配位数(并非固体独有概念)

- 原子在晶体中的平衡位置，相应于体系能量最低的位置，因此总是尽可能地紧密排列
  - * 转为问题：同样大小的球如何排列使空隙最小？
  - * ——这是一个古老的**Kepler**堆积问题**(1611)**



Kepler堆积问题

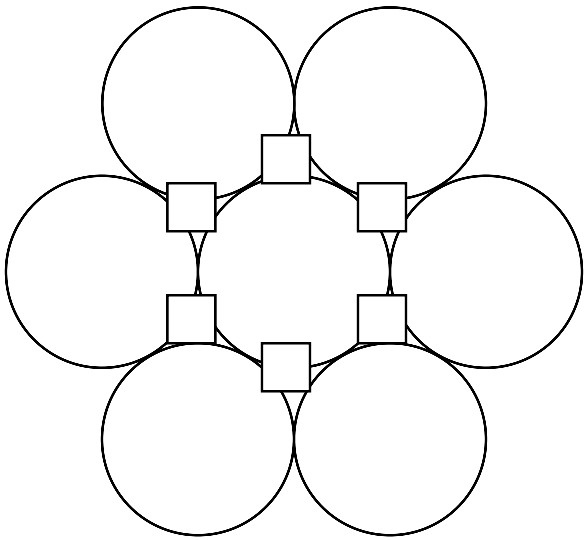


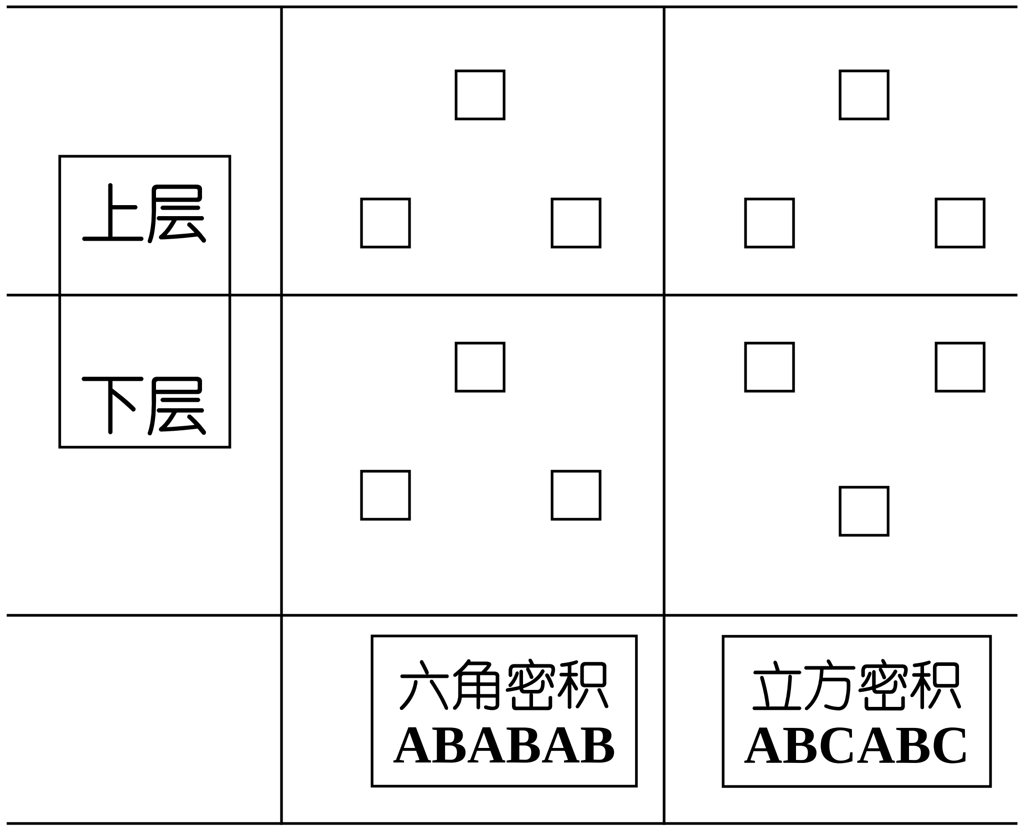
- 二维问题1892年被挪威数学家**Axel Thue**证明
- 三维问题的证明？
  * 堆积比上限
  # **77.97%(1958)**
  # **77.84%(1988)**
- 密堆积：**74.04%**

绝大多数数学家都相信而所有物理学家都知道

密堆积：只有两种，六角和立方

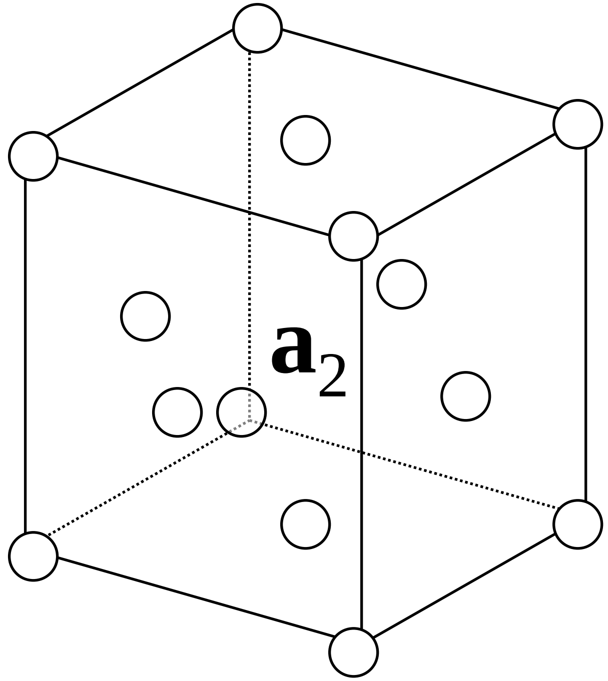
- 注意：原子平均占有的体积！





堆积比(fcc结构)

- 堆积比：相切的硬球体积与整个体积之比



$$r_{\max} = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

$$\text{堆积比} = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi r_{\max}^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$$

堆积比

$$\text{fcc}: \frac{\sqrt{2}}{6}\pi = 0.74$$

$$\text{bcc}: \frac{\sqrt{3}}{8}\pi = 0.68$$

$$\text{sc}: \frac{1}{6}\pi = 0.52$$

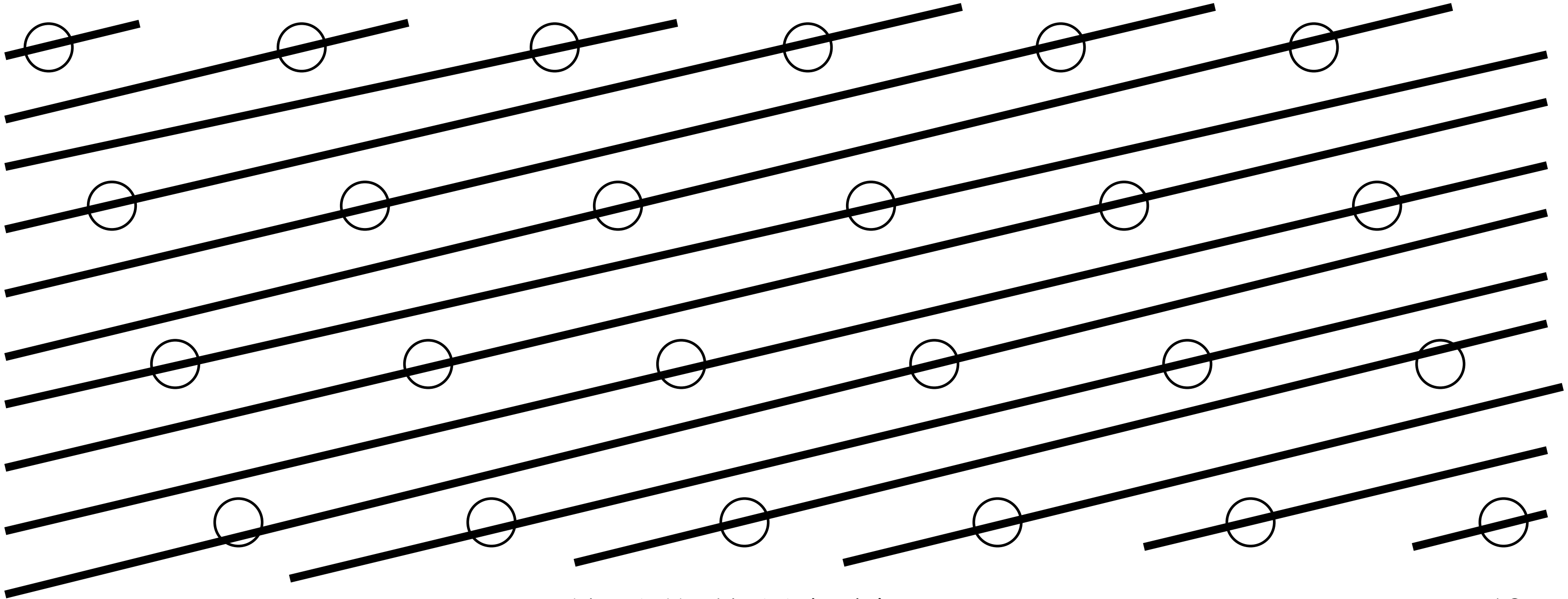
$$\text{diamond}: \frac{\sqrt{3}}{16}\pi = 0.34$$

配位数(注意是针对原子而不是格点而言)

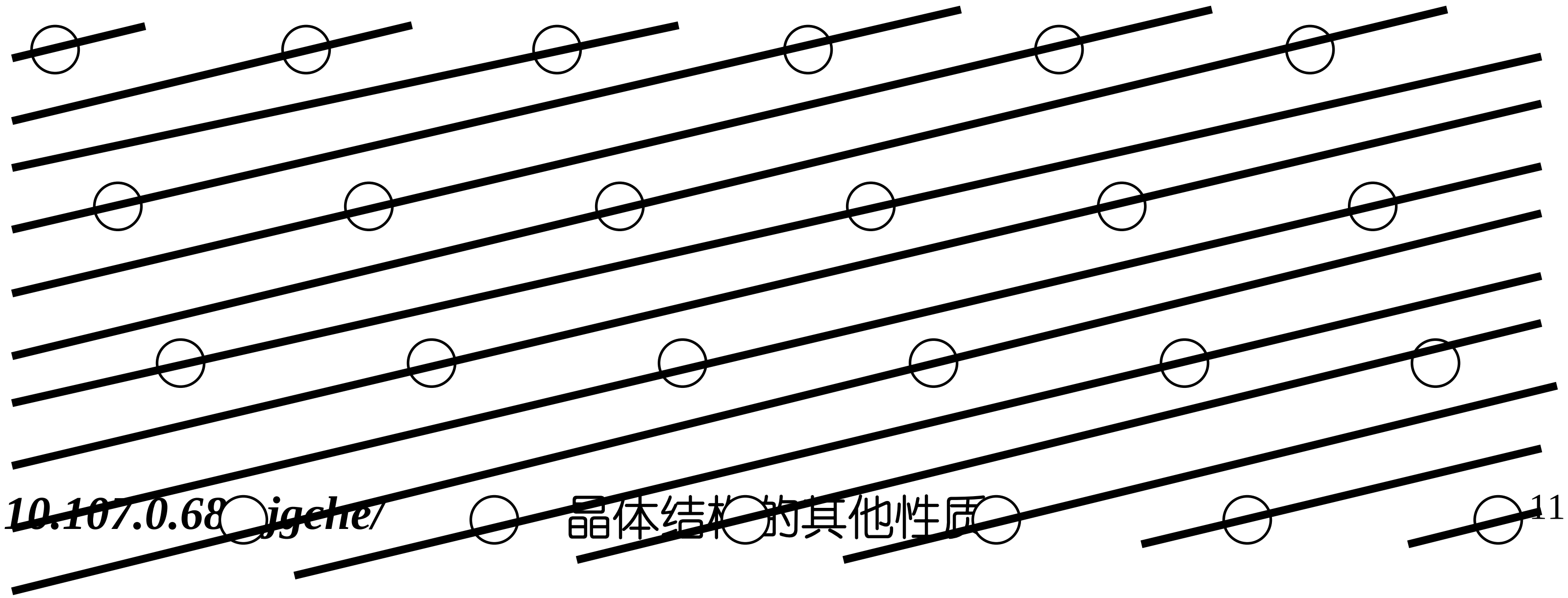
- 最近邻：离某一原子最近的原子，称为该原子的最近邻
  - ＊ 不必是同种原子，但距离相同
- 配位数：最近邻的原子个数
  - ＊ 描写原子排列紧密的程度
- 最大配位数：**12**(密堆积)
  - ＊ 每个原子与同层六个原子相切；上下两层各与三个原子相切
- 不可能的配位数：**11**、**10**、**9**、**7**、**5**(因对称)
  - ＊ 因此，可能的配位数是**12**、**8**、**6**、**4**、**3**、**2**

2、晶列和晶向指数

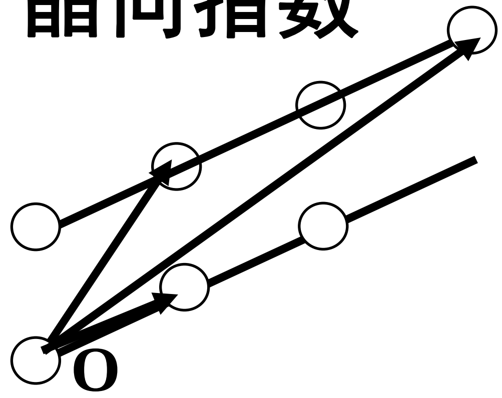
- 晶格中所有的格点都在一簇簇彼此平行的直线上→晶列→晶列的方向(晶向)
  - * 一簇簇意即可以有无限多簇，每一簇都包含所有格点没有遗漏——所有格点都在某一簇晶列上
  - * 晶体外观上的晶棱就是某一晶列



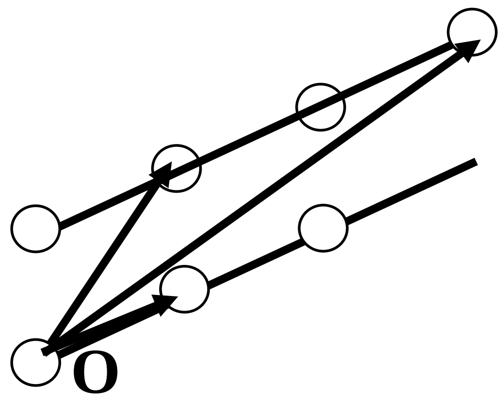
1. 任一晶列上一维周期地排列着无穷多个格点
2. 任一晶列都有无穷多与之平行的晶列
    * 这些互相平行的晶列构成一个晶列簇
    * 同系列(簇)晶列上的格点具有相同的一维周期性
3. 每簇晶列必将所有的格点包含无遗
    * 晶格中所有的格点都在同一晶列簇内
4. 过一晶列的平面中含无限平行周期排列晶列
    * 相邻晶列间距相等
5. 过一格点可有无限多晶列，都各有其晶列簇



如何区分不同晶列？→方向！晶向指数



- 如何区分不同的晶列簇
  - →晶列方向即可
  - →怎么表示？ $\mathbf{R} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$
- 两个格点的连线即一晶列，因此从任一格点沿晶列方向到最近邻格点的平移矢量即晶向
- 一簇晶列包含所有格点，所以一定包含原点。过原点沿晶列方向的最短格矢即晶向
- 其中的l_1，l_2和l_3可用来表示该晶列晶向 $[l_1,l_2,l_3]$



思考：最短格矢系数作为晶向指数隐含什么？

答：已经隐含l_1, l_2和l_3为互质的整数→最短的格矢

思考：这样的指数表示晶列方向是否是唯一的？

答：不是！这取决于基矢选取！所以，只有用晶胞基矢，用指数[*mnp*]表示，才是唯一的

以晶胞基矢表示晶向！

- 用原胞基矢时的晶列方向须说明原胞基矢的选取，晶列方向用$[l_1,l_2,l_3]$表示，用逗号分隔
- 而用晶胞时，晶向指数则用$[mnp]$表示，没有逗号分隔。
- 可以利用基矢之间的关系，通过换算，将以原胞基矢为单位的指数 $[l_1,l_2,l_3]$用以晶胞基矢为单位的晶列指数$[mnp]$表示出来

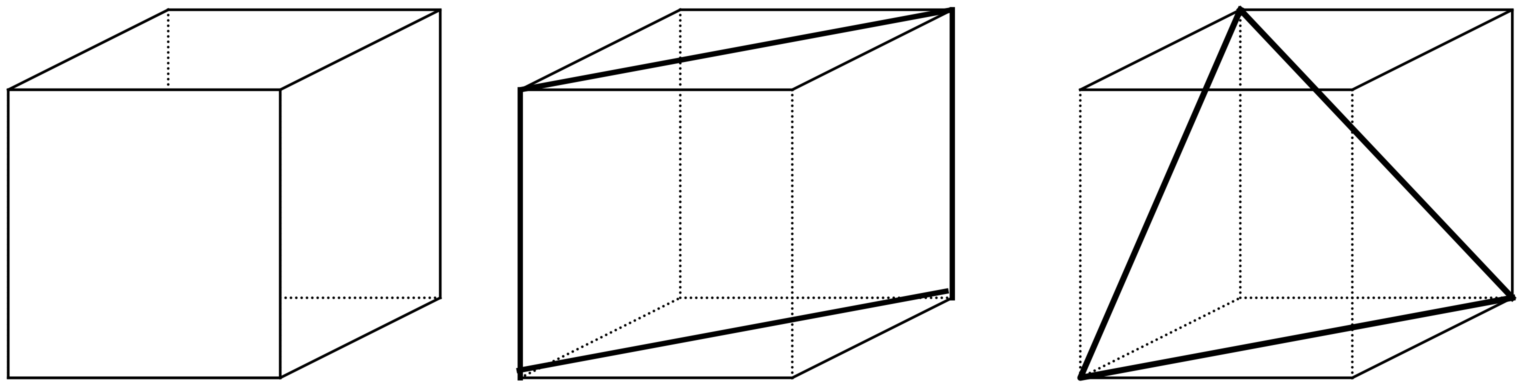
$$\mathbf{R} = m'\mathbf{a} + n'\mathbf{b} + p'\mathbf{c} \underset{\text{互质后}}{=} m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

＊ 常用的是晶胞基矢为单位的指数，如

$$[100],[\bar{1}00] \rightarrow <100> \quad [010][0\bar{1}0] \rightarrow <010> \quad [001],[00\bar{1}] \rightarrow <001>$$

3、晶面和晶面(Miller)指数

- 与晶列类似，晶格中的所有格点也可看成都在一族族相互平行的、间距相等的平面上→晶面
  - ＊ 一族族意即有无限多族，每一族晶面都包含所有格点没有遗漏——所有格点都在某一族晶面上
- 如下所示，简立方晶格，顶点都是格点，过这些顶点的最典型、最常见的三个晶面

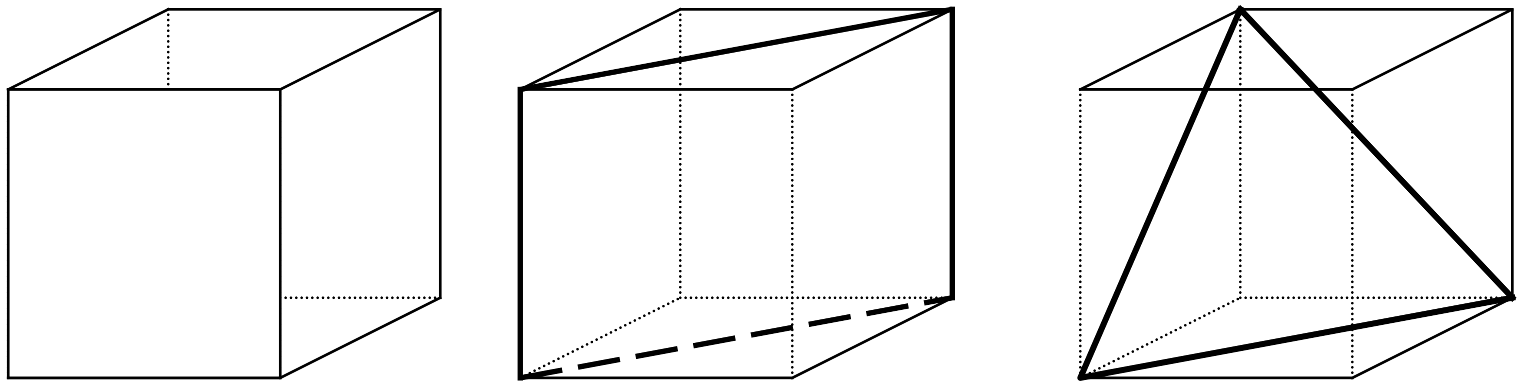


重要性质

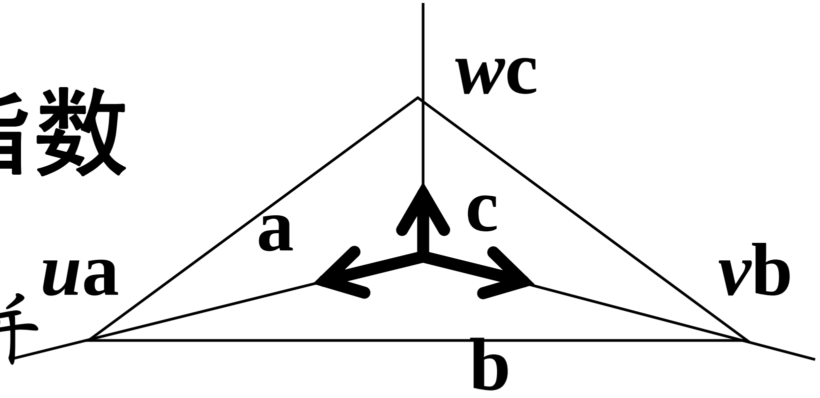
1. 每一晶面上二维周期性地排列着无穷多个格点
2. 每一晶面都有无限多与之平行的晶面
   * 这些互相平行的晶面构成一族晶面族
   * 同族晶面上的格点具有相同的二维周期性
3. 每族晶面必将所有的格点包含无遗
   * 晶格中所有的格点都在同一晶面族内
4. 同族晶面中，相邻晶面的面间距相等，记为d
   * 面间距大的晶面族，面上格点的密度较高。？
5. 对任一晶格，都有无限多族具有这样性质的晶面

如何区分晶面？

- 晶面的方向，晶面方向指数→?
  - * 同样，也有是否唯一确定的问题？
    - # **Miller**指数，也是以晶胞基矢为单位的晶面指数
    - # ？



晶面方程和晶面方向指数



- 由过原点的晶面开始记数并记该晶面为第0个晶面，则第 μ 个晶面的方程为 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{n}=\mu d$
- 这里**r**分别是该晶面上任意一点的位矢，**n**是晶面方向单位矢量

  ＊ 该方程实际表示**r**在晶面方向上的投影

- 晶面方向？如果该晶面与三个基轴的截距分别为*u*, *v*, *w*，则向**n**投影得

$$u\cos(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n})=\mu d$$
$$v\cos(\mathbf{b}\cdot\mathbf{n})=\mu d$$
$$w\cos(\mathbf{c}\cdot\mathbf{n})=\mu d$$

$$\cos(\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}):\cos(\mathbf{b}\cdot\mathbf{n}):\cos(\mathbf{c}\cdot\mathbf{n})=\frac{1}{u}:\frac{1}{v}:\frac{1}{w}$$

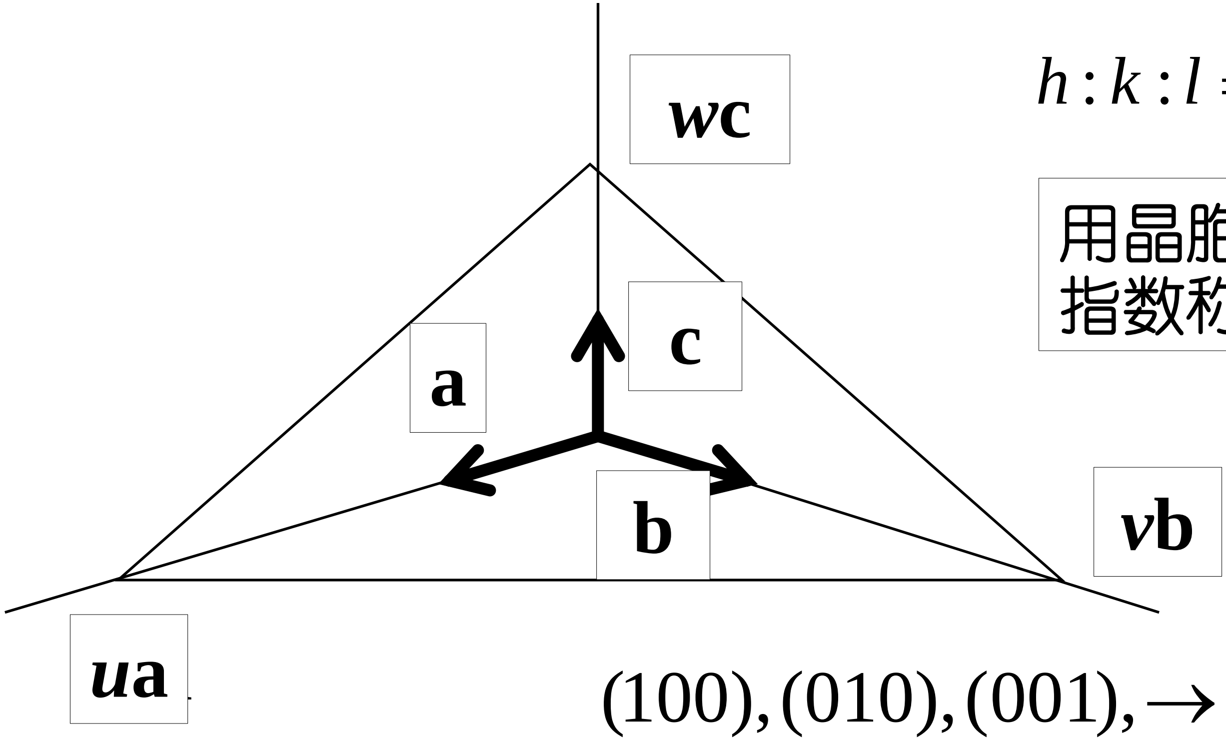
方向余弦之比等于截距倒数之比→两者等价，常用后者表示晶面

Miller指数

***u*, *v*, *w*必为基矢轴截距，其倒数比的互质的整数比用来表示晶面方向的晶面指数**

$$h:k:l=\frac{1}{u}:\frac{1}{v}:\frac{1}{w}\Rightarrow(hkl)$$

用晶胞的基矢，晶面指数称为**Miller**指数



$$(100),(010),(001),\rightarrow\{100\}$$

- 晶面指数简单的晶面，面间距大，容易解理(剖开)，所以同一自然晶体的外形特征总是相似的

所有格点在该晶面族上，一定包含原点。最靠近原点晶面的截距→容易得到截距的互质倒数比

思考： 晶面在基矢轴上的截距*u*、*v*、*w*必为有理数，为什么？

晶面和Miller指数举例

- 假定某族晶面中的一个晶面在晶轴上的截距是

$$u=4, v=1, w=1$$

- 简约为互质的整数，则

$$\frac{1}{u}:\frac{1}{v}:\frac{1}{w}=\frac{1}{4}:\frac{1}{1}:\frac{1}{1}=1:4:4$$

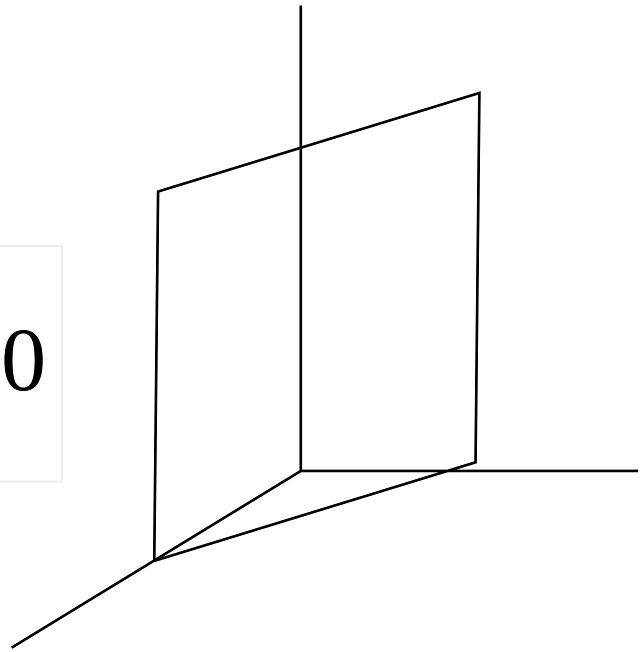
- 该族晶面的密勒指数为

$$(hkl)=(144)$$

如果与某基轴无交点？

- 如果某族晶面与某一基矢轴没有相交
- 截距是无限大

$$u = 2, v = 2, w = \infty$$



- 现在

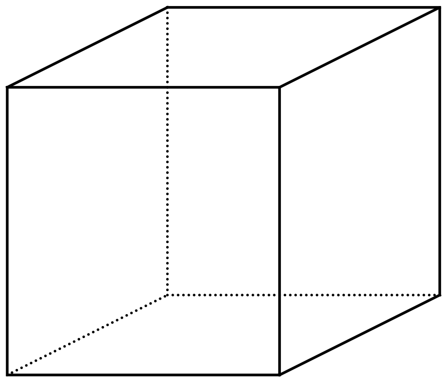
$$\frac{1}{u} : \frac{1}{v} : \frac{1}{w} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} = 1:1:0$$

- 密勒指数为

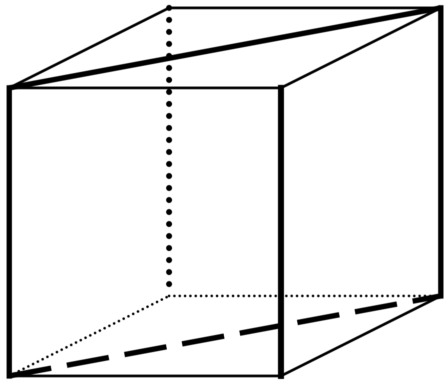
$$(hkl) = (110)$$

立方结构常用的Miller指数

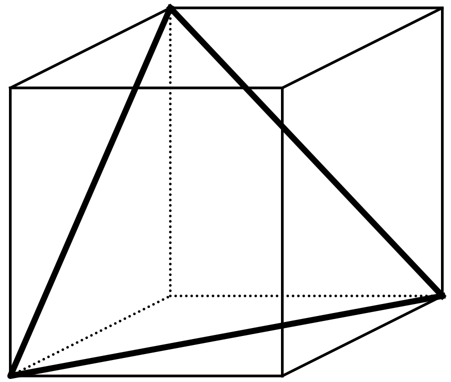
- 简立方
- 体心立方
- 面心立方



(100), (010), (001)→{100}



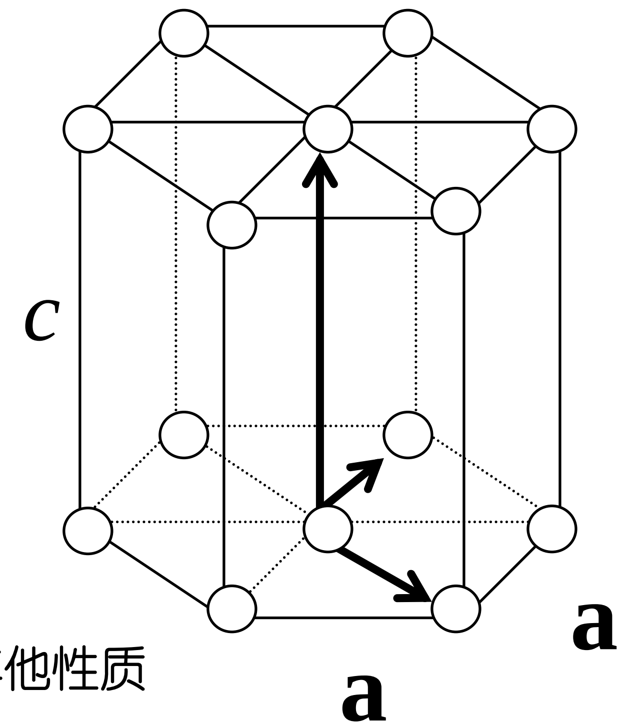
(110), (011), (101)→{110}



(111)

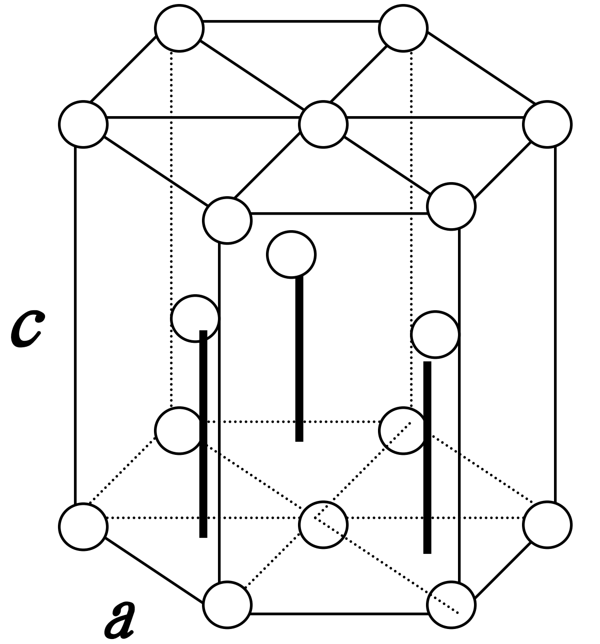
六角结构的Miller指数特别表示

- 基矢$\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{c}$
- 常用 $(hk\bar{i}l)$, $i = h + k$
- 对应的基矢$\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, $\mathbf{c}$，其中$\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$



注意：晶面是指格点而不是原子

- 对于六角密堆积结构，问：
  * 如图垂直于c轴有几个晶面？
  * 中间层，也具有与底层和上层同样的二维周期性，是否也是一晶面？
  * 原子层不是晶面



课堂讨论题：

- 以密勒指数表示的晶面族(*hkl*)，其中的*hkl*是否该晶面族中最靠近原点的晶面在各个晶轴上截距的倒数？
- 如以原胞基矢为单位呢？即晶面$(h_1h_2h_3)$中的$h_1h_2h_3$，是否该晶面族中最靠近原点的晶面在各个原胞基矢上截距的倒数？

4、晶体对称性操作

- 晶体的平移对称性？
  - ＊ 基矢平移，晶体保持不变
- 晶体宏观对称性？
  - ＊ 对晶体作几何操作，晶体保持不变
    - # 绕固定轴转动(2π/n，n重轴)、镜面反映、中心反演，滑移反映面、n度螺旋轴等(可组合)宏观操作
    - # 必需同时满足平移操作才是晶体
- 宏观对称性可以反映在晶体的宏观物理性质上

对称操作

- 数学上，有一变换矩阵**D**使晶体中的某点满足:

$$\mathbf{r}\left(x_1, x_2, x_3\right) \Rightarrow \mathbf{r}'\left(x_1', x_2', x_3'\right) = \mathbf{Dr}\left(x_1, x_2, x_3\right)$$

- 其中变换矩阵**D**为正交(**I**为单位矩阵，除了对角线上元为**1**，其余为零)，行列式值等于正负**1**

$$\mathbf{D} = \left(d_{ij}\right), \quad \mathbf{D}^T\mathbf{D} = \mathbf{I}, \quad \left|\mathbf{D}\right| = \pm 1$$

- 如果正交变换使晶体不变，则为晶体的对称操作。如反演对称操作的**D**为

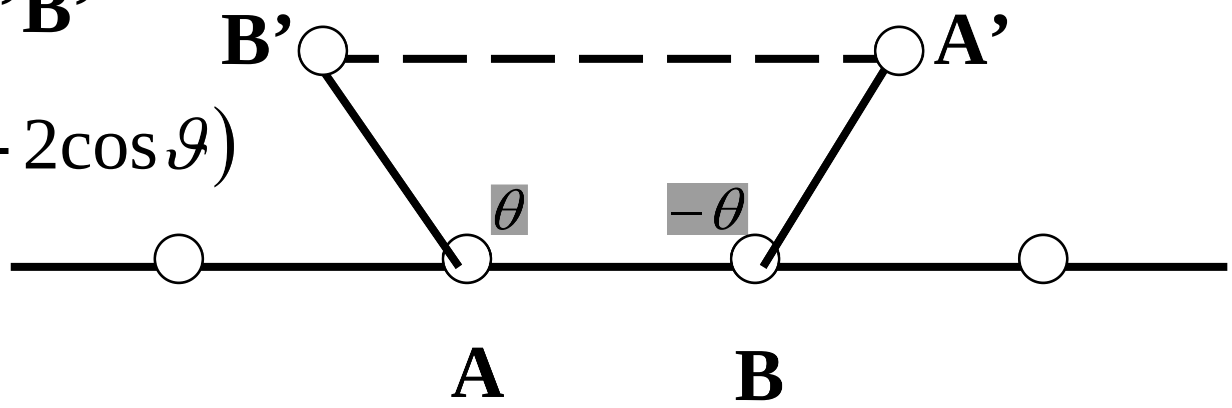
$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- 对称操作多表示晶体对称性高

平移对称性对转动操作有限制

- 定理：晶体中允许的转动轴只能是**1**，**2**，**3**，**4**，**6**重轴。
- 证明：**BA**绕**A**转，**B**到**B’**；**AB**绕**B**转，**A**到**A’**
- **AB//A’B’**

$$A'B' = AB(1-2\cos\vartheta)$$

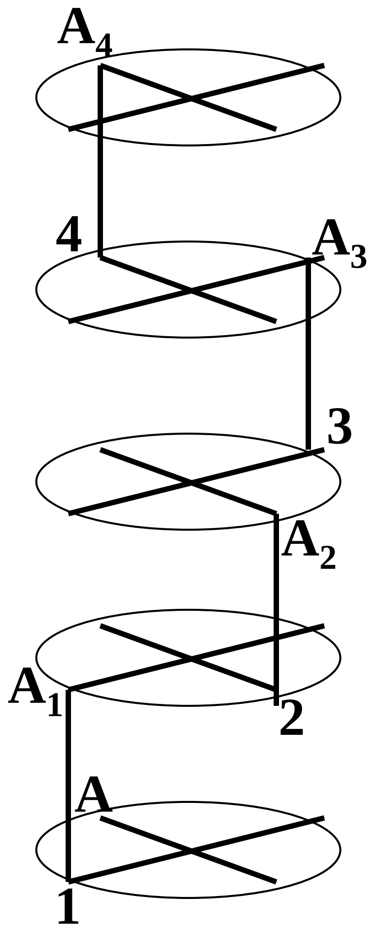


- **A’B’**也是格点，在同簇晶列上，同一周期，必是**AB**倍数，即 $A'B' = mAB \to 1-2\cos\vartheta = m$

$$m = -1,0,1,2,3 \to \vartheta = 0, \frac{2\pi}{6}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{1}$$

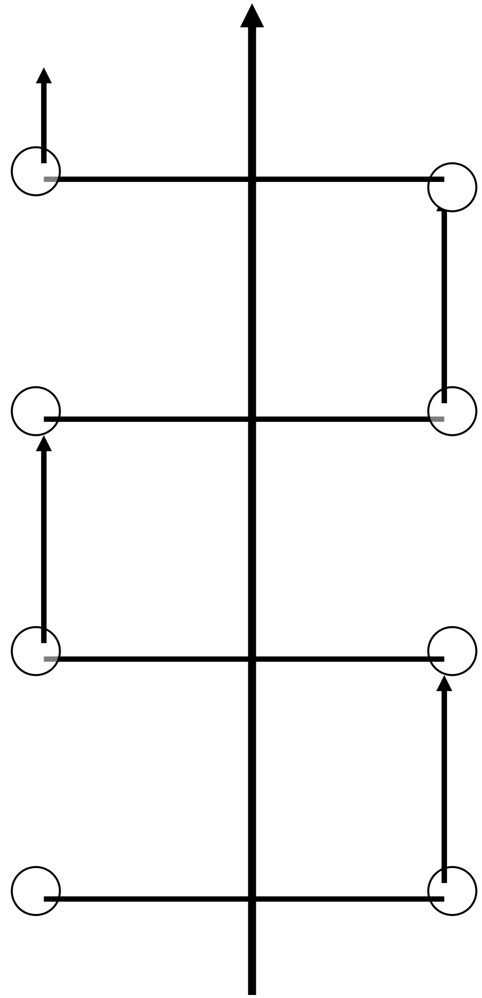
n度螺旋轴（转动加平移）

- 绕螺旋轴转2π/n，A→1
- 再沿该轴方向平移T/n的整数倍后，晶体与自身重合。其中T为u方向的周期矢量，n也只能是1, 2, 3, 4, 6。



滑移反映面（反映加平移）

- 镜象反映后，再沿该面的方向平移**T/n**的距离后，晶体与自身重合。**T**是该方向上的周期矢量，**n=2**或**4**

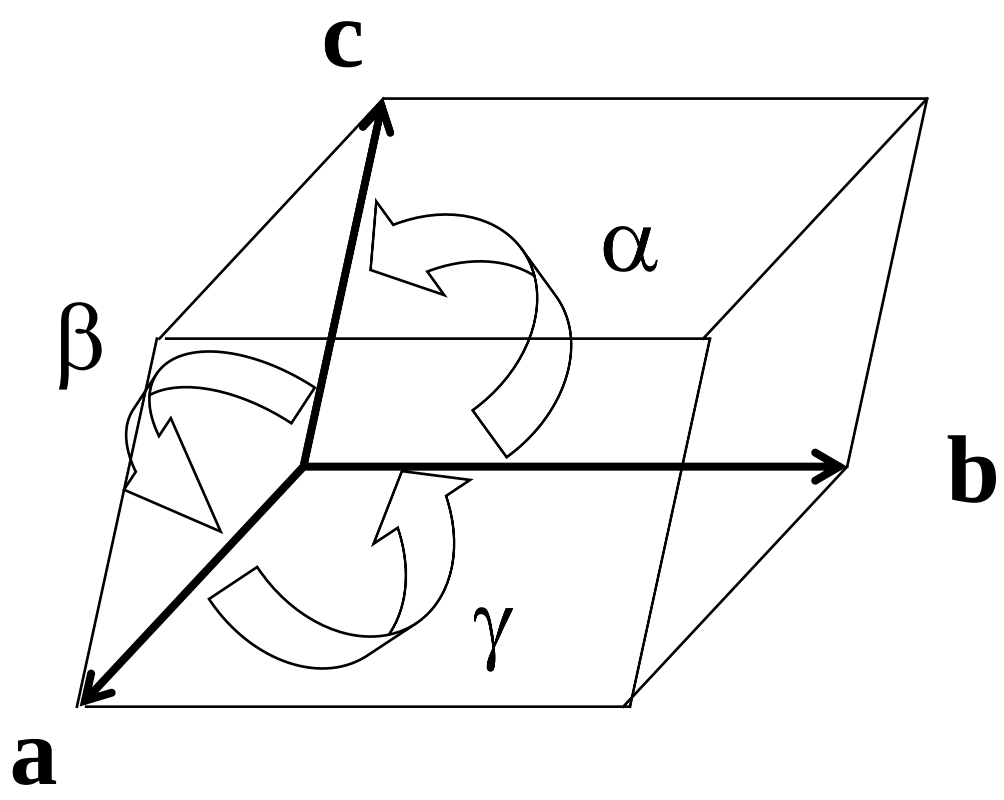


5、晶体分类和Bravais格子

- 按对称性分类
  - * 七大晶系
  - * 十四种格子

晶系分类: 七大晶系

- 按对称轴之间的相互关系分类



七大晶系

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$ $a \neq b \neq c$ 三斜	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ $a \neq b \neq c$ 单斜	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a \neq b \neq c$ 正交
$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a = b \neq c$ 正方	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ $a = b \neq c$ 六角	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ $a = b = c$ 三角

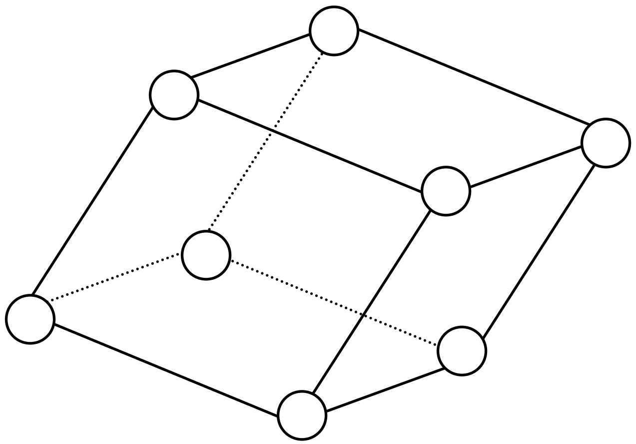
$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$
$$a = b = c$$

立方

I. 三斜

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$$

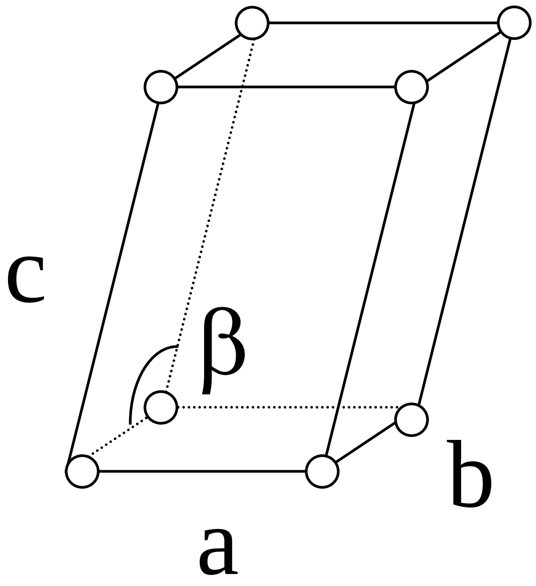
$$a \neq b \neq c$$



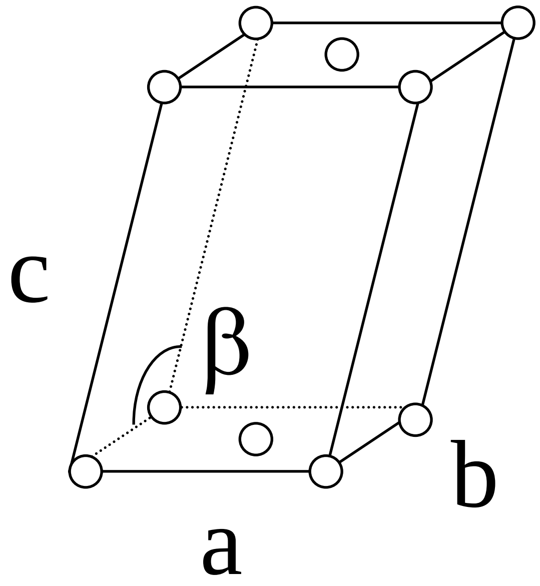
II. 单斜

$$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$$

$$a \neq b \neq c$$



简单单斜

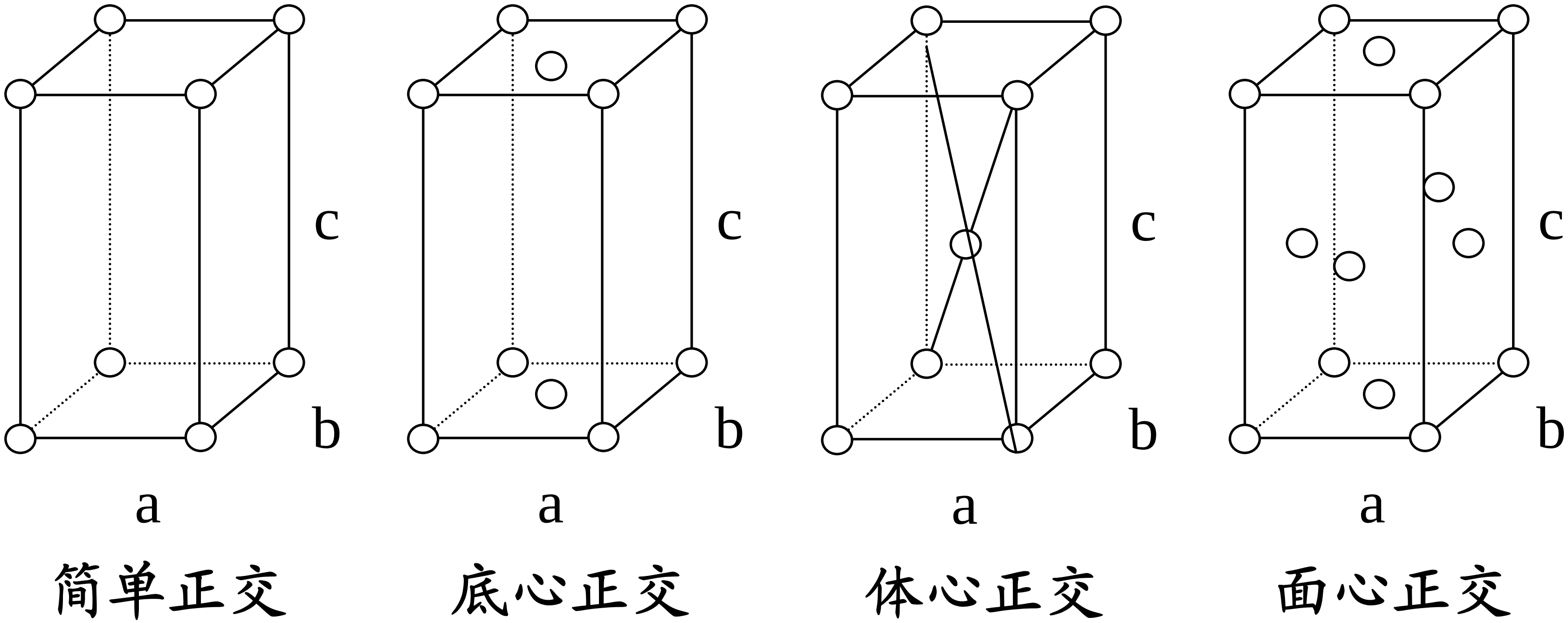


底心单斜

III. 正交

$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$

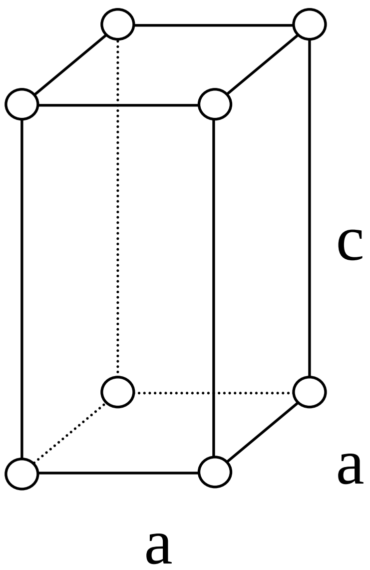
$$a \neq b \neq c$$



IV. 正方

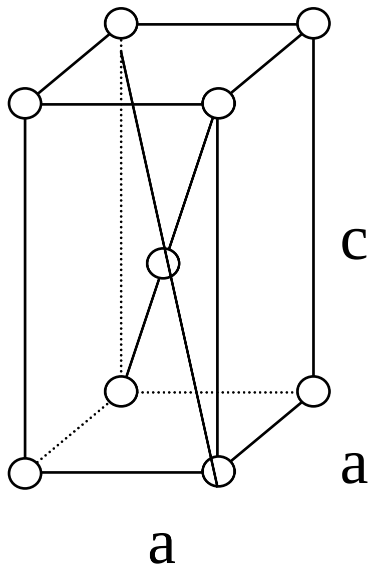
$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$

$$a = b \neq c$$



简单正方

底心正方？

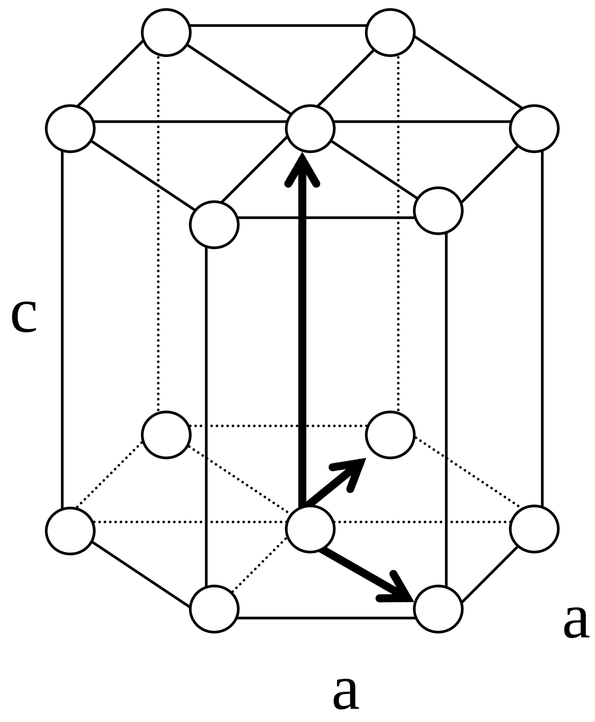


体心正方

V. 六角

$$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$$

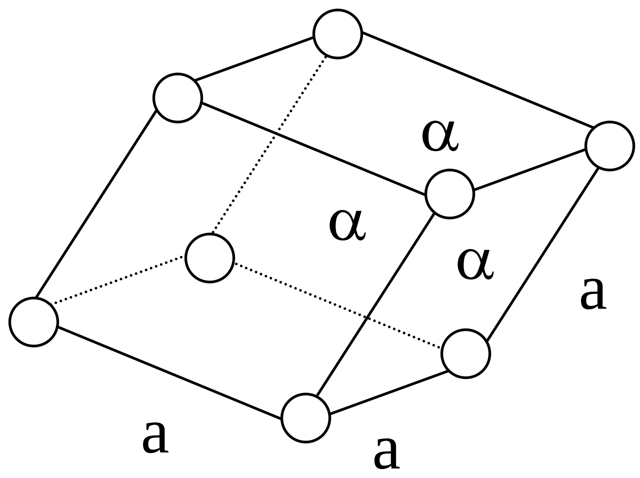
$$a = b \neq c$$



VI. 三角

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$$

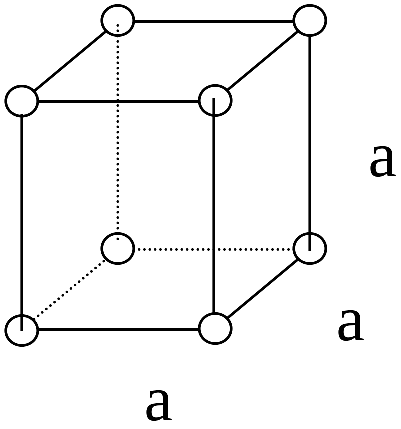
$$a = b = c$$



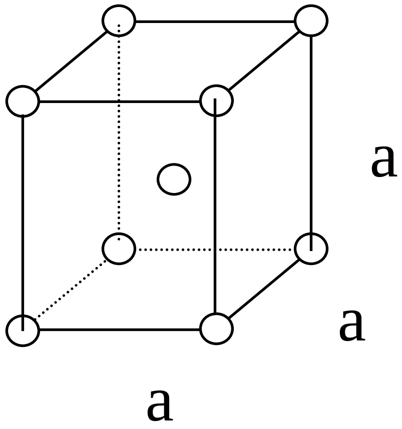
VII. 立方

$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$

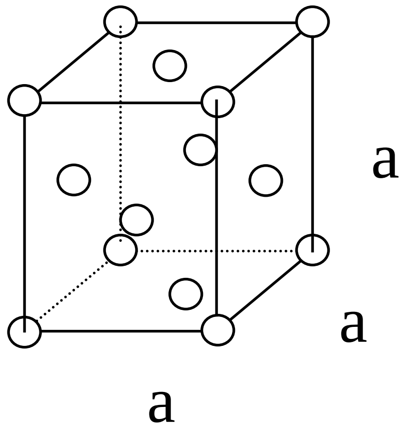
$$a = b = c$$



简单立方



体心立方



面心立方

十四种 Bravais 格子

- 三斜: **1**
- 单斜: **2**
- 正交: **4**
- 正方: **2**
- 六角: **1**
- 三角: **1**
- 立方: **3**

Frankheim (1842): 15

Bravais (1845): 14

思考：三维晶体有七大晶系14种格子，二维晶体呢？

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$ $a \neq b \neq c$ 三斜	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ $a \neq b \neq c$ 单斜	$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a \neq b \neq c$ 正交
$\alpha = \beta = \gamma = 90$ $a = b \neq c$ 正方	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ $a = b \neq c$ 六角	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ $a = b = c$ 三角

$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$

$$a = b = c$$

立方

四种晶系，五种二维布拉维格子

- 看基矢长度和夹角
  - 基矢长度只有两种可能：**a=b**； **a≠b**
  - 按转动操作，夹角只有**1, 2, 3, 4, 6**五种转动
    - # **1**度轴是不变操作，**2**度轴使**ab**成直线，没有意义
    - # **a≠b**，**6**度轴可归在单斜中；**a=b**，**6**度轴同**3**度轴
- 所以有四种晶系，五种布拉维格子
  - 斜方，**a≠b**， $\gamma \neq 90^0$
  - 长方，**a≠b**， $\gamma = 90^0$
  - 中心长方，**a≠b**， $\gamma = 90^0$，中心有一格点
  - 正方， **a=b**， $\gamma = 90^0$
  - 六角， **a=b**， $\gamma = 120^0$

小结：兼答本讲目的所提问题

- 晶列及晶向指数
  * 晶格中任何两点连线成一晶列；晶格中所有格点都在同一簇晶列上：用晶向指数区分不同方向的晶列簇：由过原点沿该晶列方向最短格矢**lmn(**对晶胞基轴**)**参数给出晶向指数
- 晶面及晶面指数
  * 晶格中所有格点可看成都在一族相互平行等间距的平面上，称为晶面：晶格中所有的格点都在同一晶面族内。用晶面指数**(Miller**指数**)**区分晶面族：由同族晶面中最靠近原点的晶面在晶胞基轴上的截距的倒数给出
- 平移对称性对宏观对称性的限制**(**群论**)**
  * 七大晶系十四种**Bravais**格子

新引入的概念

- 密堆积
- 配位数
- 晶列、晶向
  - ＊ 晶向指数
- 晶面
  - ＊ 晶面指数、密勒指数

习题

- 试求六角晶系中密勒指数为(*hkl*)的晶面族的面间距。

课堂讨论题：

- 以密勒指数表示的晶面族(***hkl***)，其中的***hkl***是否该晶面族中最靠近原点的晶面在各个晶轴上截距的倒数?
- 如以原胞基矢为单位呢? 即晶面($\boldsymbol{h_1h_2h_3}$)中的$\boldsymbol{h_1h_2h_3}$，是否该晶面族中最靠近原点的晶面在各个原胞基矢上截距的倒数?

不一定！比如，面心立方格子

- **(100)**面并不是这族晶面中，最靠近原点的晶面
  - 最靠近的是**(200)**，它在晶轴上的截距是**1/2a**，它与**(100)**是同族晶面，即互质后也是**(100)**