

本讲目的：晶体周期性结构及其数学描写

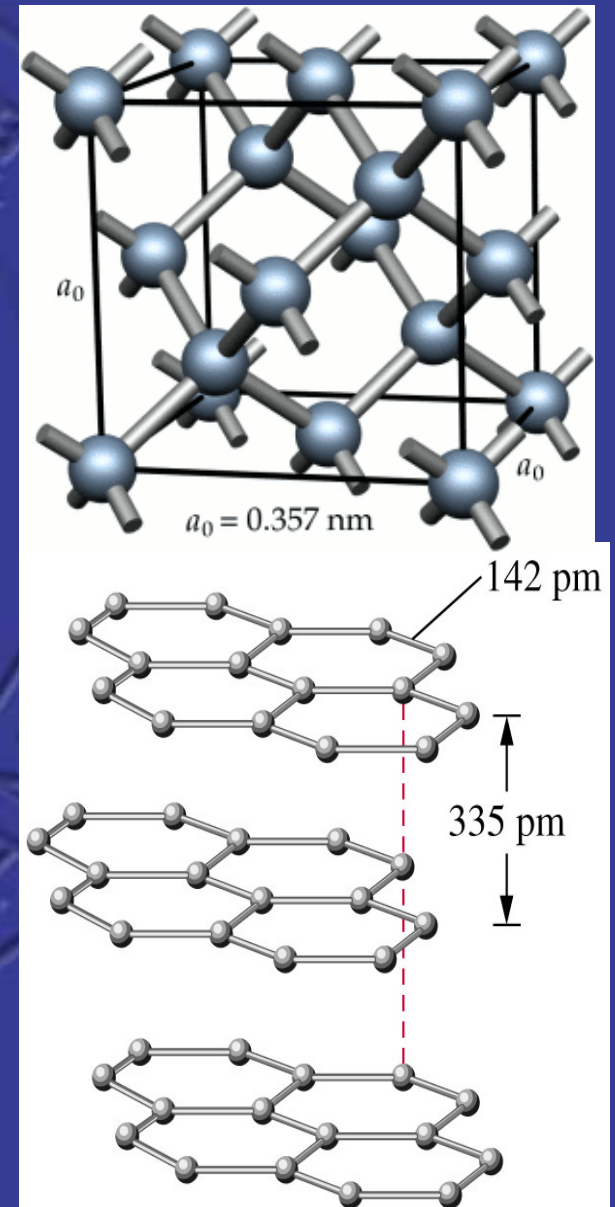
1. 晶体中原子排列结构有何特征？
2. 如何描写这种原子排列？

第6讲、晶格和基元

1. 为何要研究晶体中原子排列结构?
2. 晶体的结构特征
3. 晶格(=空间点阵=Bravais格子)
4. 基元(原胞、Wigner-Seitz原胞和晶胞)
5. 实战

1、为何要研究晶体中原子排列结构？

- C的两种固态导电性质截然不同
 - * 超高温、超高压下石墨→金刚石
 - * 金刚石：绝缘体，C-C键长=1.57Å
 - * 石墨：良导体，C-C键长=1.42Å
 - # 石墨：不同方向上电导率也相差很大，电导率各向异性
 - # 石墨是层状结构，纯净的石墨在平行和垂直层方向的电导率差五个量级
- 自由电子气模型根本无从描写电导率如此大的差异



处理 10^{29} 粒子数/立方米的需要!

- 自由电子气模型的局限使我们首先放弃自由电子近似

$$\hat{H}_{\text{电子-核}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0)$$

* 注意, 对 i, J 的求和是 $10^{29}/\text{m}^3$ 数量级

- 根据绝热近似先假定原子保持在平衡位置不动
- 如哈密顿满足**平移不变性**, 10^{29} 就可办法处理

$$\hat{H}_{\text{电子-核}}(r - R_{J'}^0) = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J^0 - R_{J'}^0) = \hat{H}_{\text{电子-核}}(r)$$

* 这可通过晶体中原子的位置理想化, 并忽略缺陷和边界等达到。原子排列将成无限扩展的、无边界的

→ **理想晶体**

$$\hat{H}_{\text{电子-核}}(r - R_{J'}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{\text{电子-核}}(r_i - R_J - R_{J'}) = \hat{H}_{\text{电子-核}}(r)$$

- 因为对理想晶体，求和是无限的，与先后次序无关，对哈密顿的要求转化为

$$R_J^0 \longrightarrow R_J^0 = R_{J'}^0 + R_{J''}^0$$

* 即任何两个R相加，一定等于第三个R

这即所谓的晶体结构的**平移不变性**→哈密顿的**平移不变性**

* 原子排列结构满足该条件→理想晶体

差别主要是：实际晶体有界，而理想晶体则无界

- **特别注意：这里R还是原子坐标；在我们引入新概念格点——晶体基本结构单元的代表点——后，R就是表示格点的位置矢量，称为格矢。格矢则更具有普遍性（后面讨论）**

2、晶体的结构特征

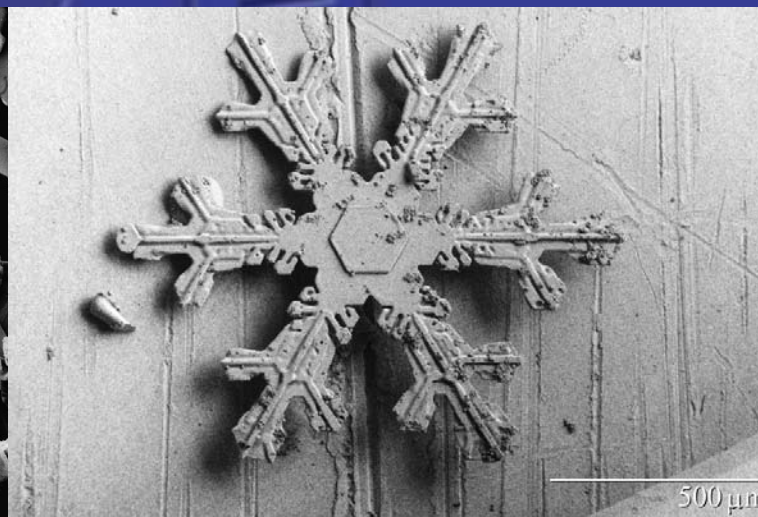
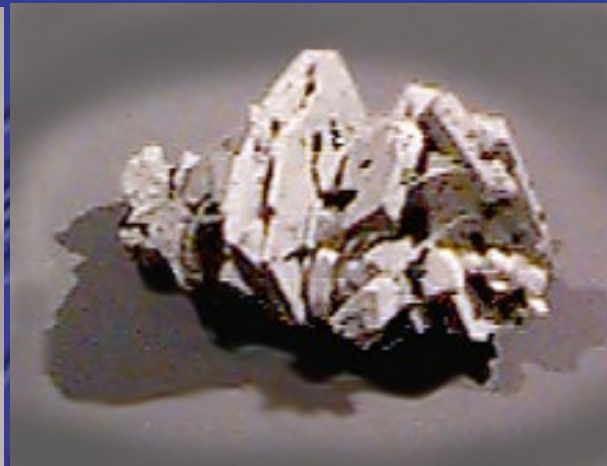
- 物理
 - * 固定熔点，长程有序，解理性
- 几何外型
 - * 凸多面体，晶棱平行，晶面夹角守恒



<http://10.107.0.68/~jgche/>

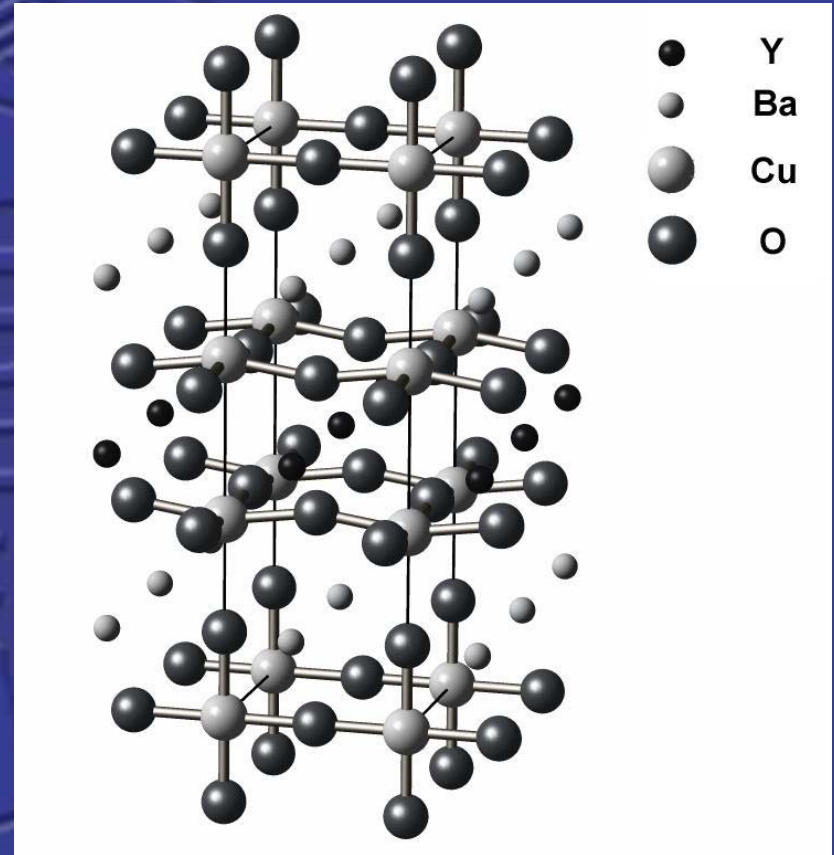
晶格和基元

6



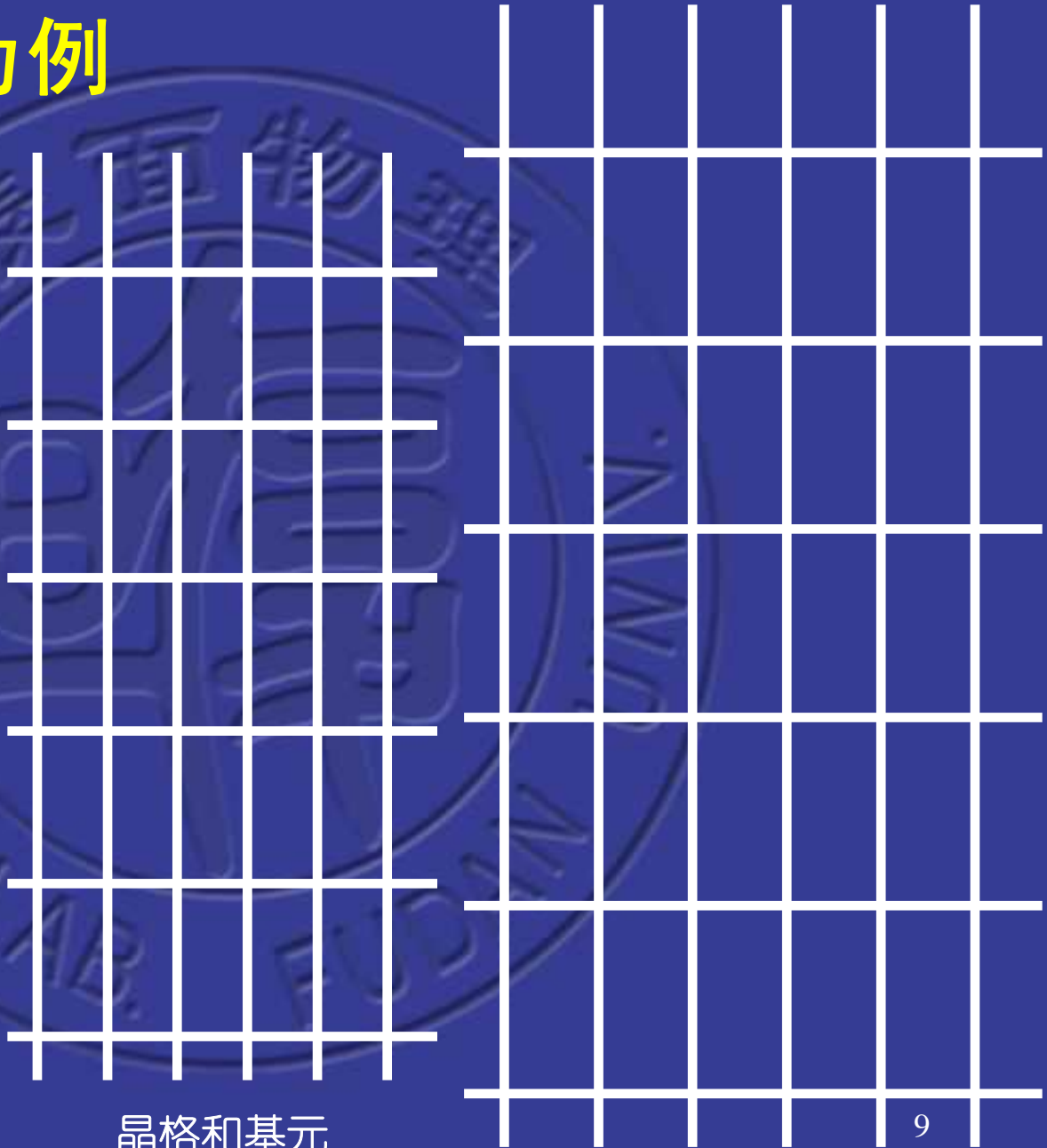
例子：钇钡铜氧高温超导材料

- 如果要考虑电子与原子的相互作用，需要把原子的坐标位置表示出来
- 怎样描写原子排列最有效
 - * 当然完全可以按原子，一个个全写出它们的坐标
 - * 任何材料，每个原子的坐标肯定很少有相同的，即使相似结构，这样做显然是低效的



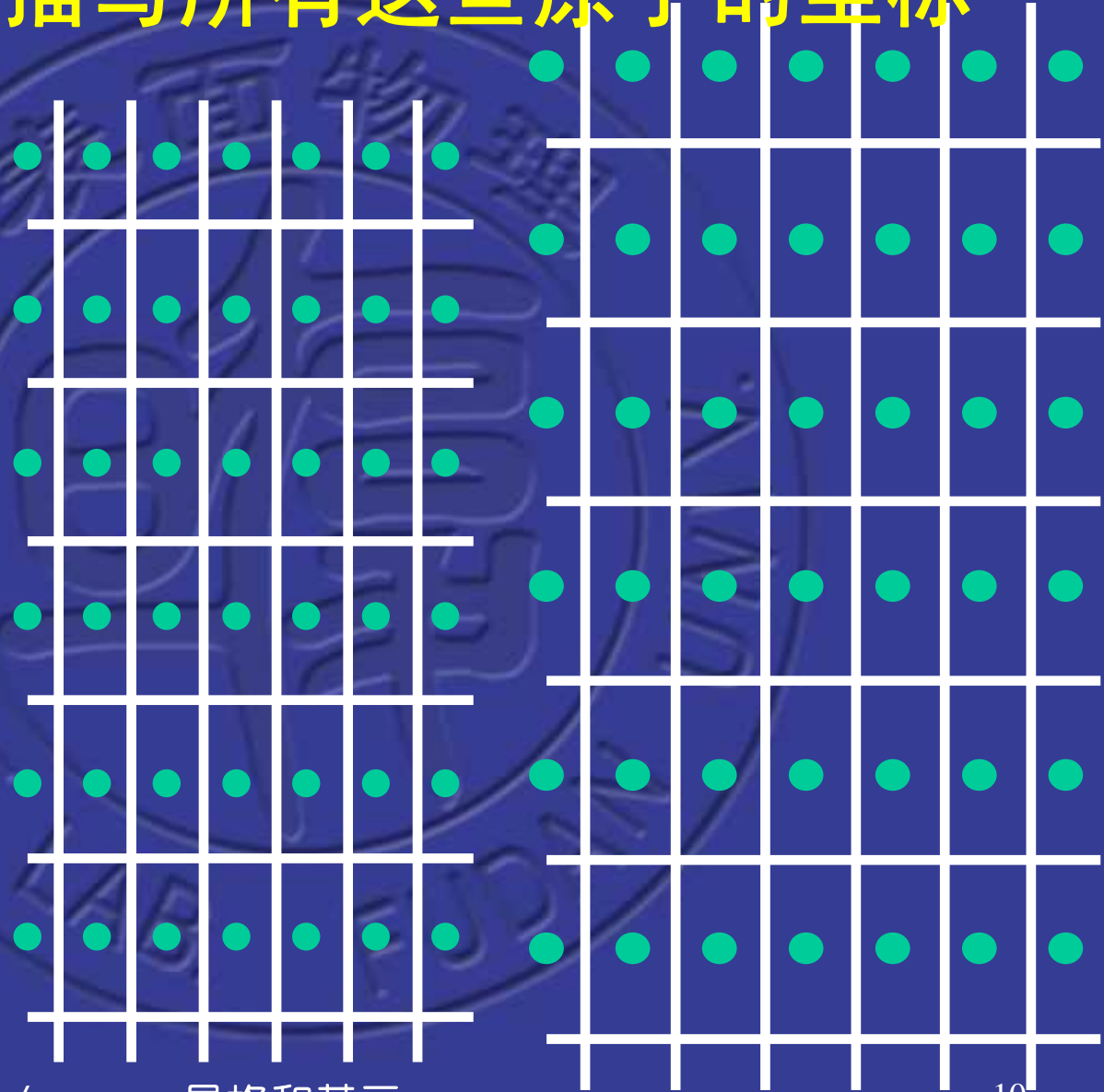
以二维结构为例

- 思考：假定在A，B两种二维材料中，原子无限地排列成相似的矩形，交点可以想象成原子位置。如何高效地描写所有这些原子的坐标？



如何高效地描写所有这些原子的坐标

- 如果矩形中间还有另一种原子呢?
 - * 相似结构
 - * 每个原子

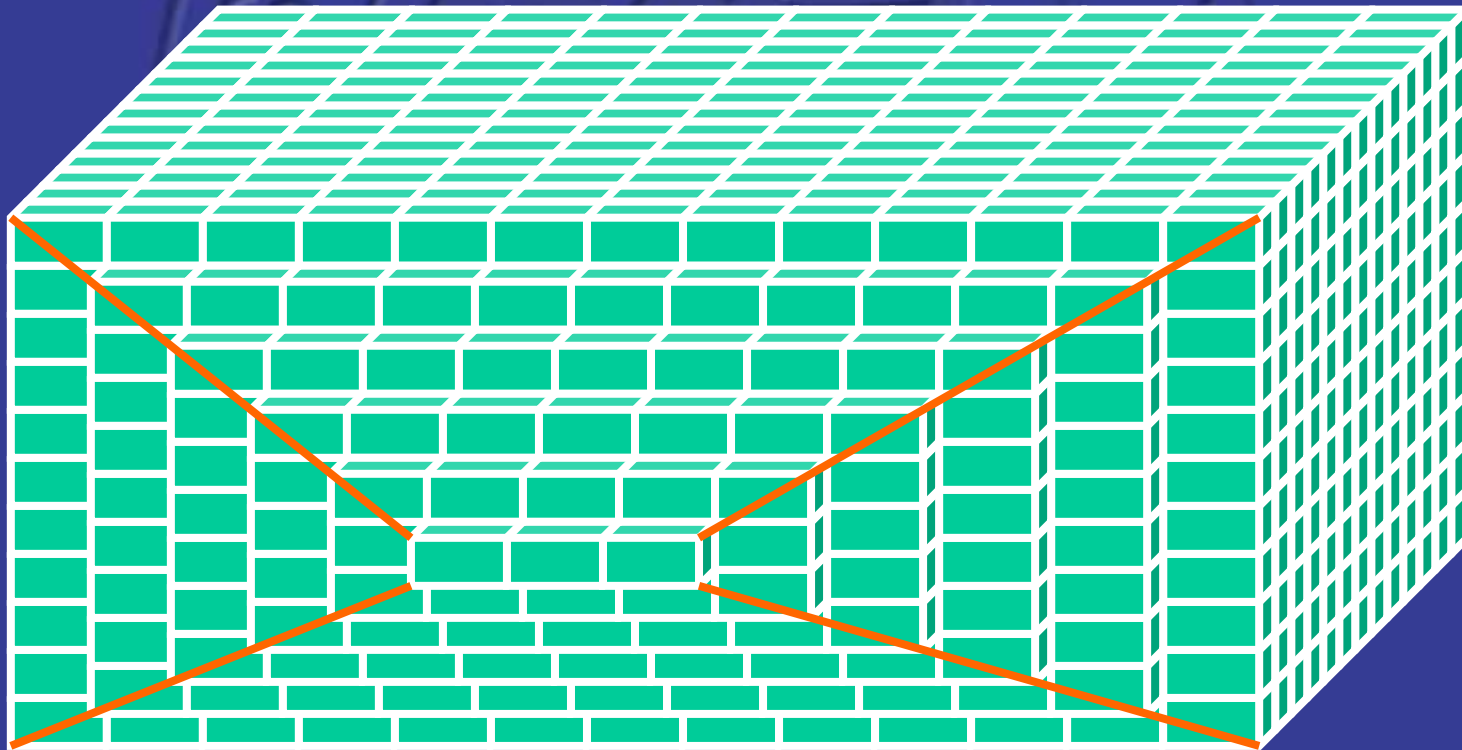


规律？

- 如果写每个原子坐标的话就没有什么规律
 - * 不同材料中的原子有不同的坐标！写出每个原子的坐标显然是低效的
 - * 要找规律！观察
- 晶体可以按结构来区分
 - * 比如金、银、铜，虽然化学成分不同，如果不查究化学成分，即不管原子是金或银还是铜，不管原子之间间距的大小，那它们是完全相同的，就是它们的结构完全相同
 - * 这就是数学来抽象描写的依据：不区分物理、化学成分，每个原子都是不区分的，只有原子（数学上仅仅是一个几何点）的相对几何排列有意义
 - * 是一些结构完全相同的单元排列而成

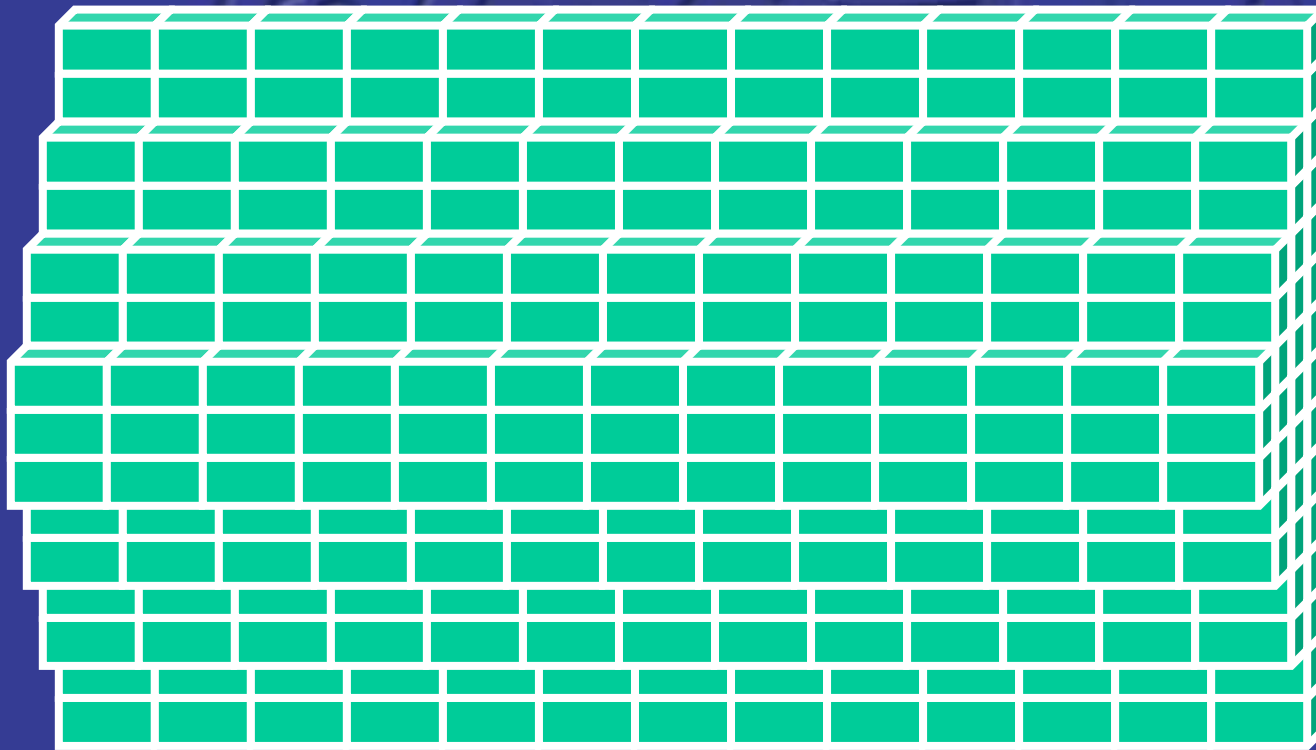
晶体的外形→对称性

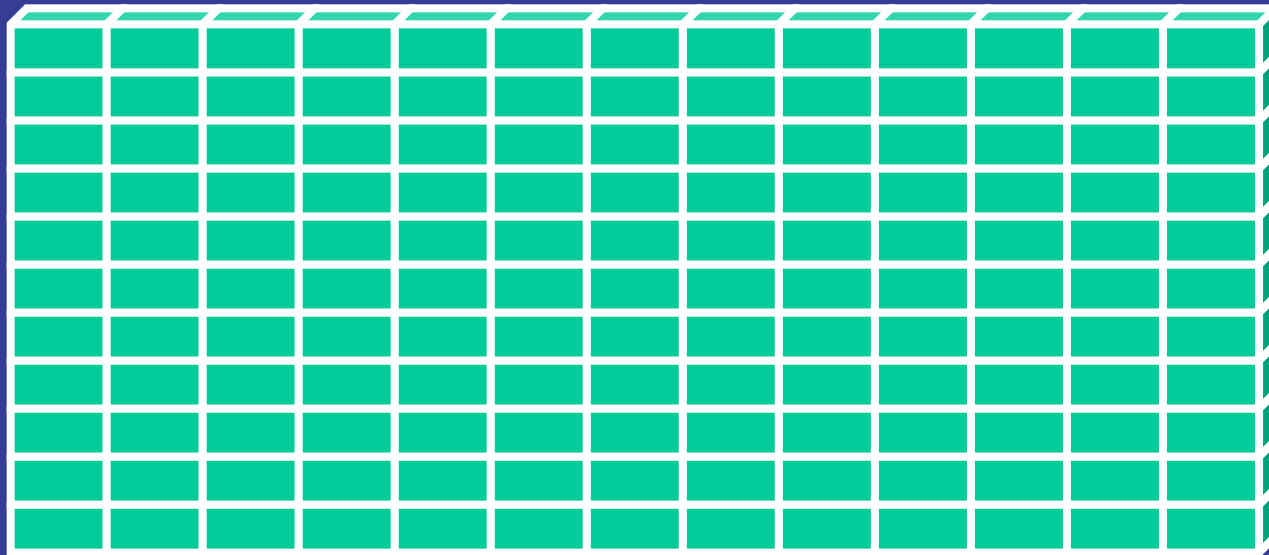
- 晶体可以看作由全同的基本结构单元在空间有规则地重复排列而构成，这样的单元称为基元
- 外形与基本形状有一定的关系，形成一系列突多面体，比如可长成如下四个面



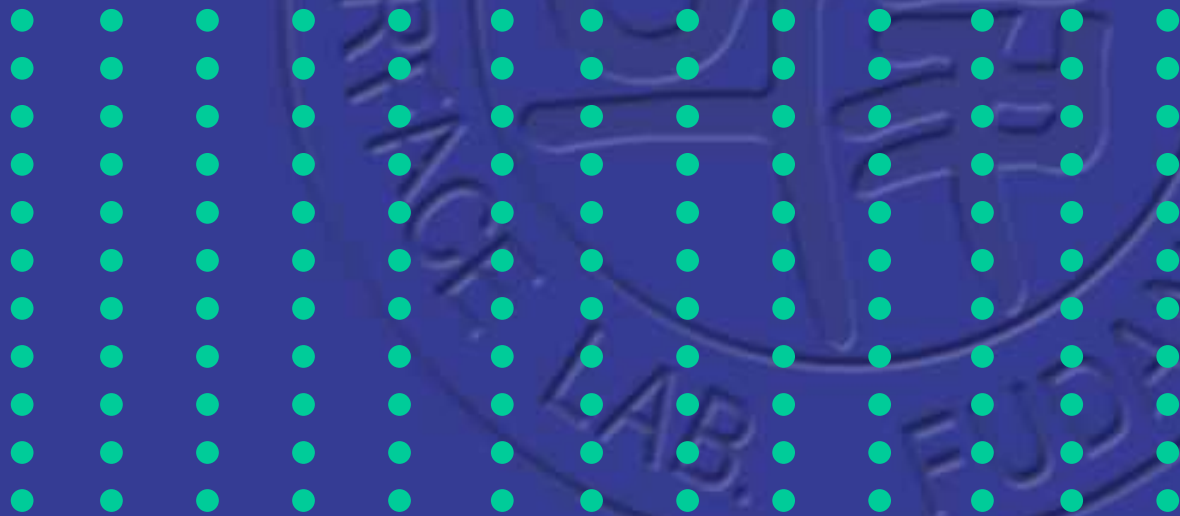
外型规则反映了内部原子排列有序

- 暴露在最外的面形状不同，即不同的晶面
- 也可长成另外的形状，但有规律
- 晶面夹角守恒





描写晶体结构的数学方式就是用几何点代表基元。这种几何点的结构就是晶体结构。比如金银铜的结构就完全相同



晶体 = 几何结构（数学）+ 基本重复单元（物理）

The background features a large, faint, circular logo of the Surface Physics Lab at Fudan University. The logo contains the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, '复旦' (Fudan) in the center, and 'SURFACE PHYSICS LAB. FUDAN UNIVERSITY' around the bottom edge.

数学上如何描写这样的晶体结构性质

3、晶格（空间点阵、Bravais格子）

- **理想晶体**：实际晶体的数学抽象(理想化)
 - * 以完全相同的基本结构单元(**基元**)规则地、重复地、以完全相同的方式无限地排列而成
- **格点(结点)**：基元位置，代表基元的**几何点**
- **晶格**：**格点(结点)**的总和
 - * 晶格也称为空间**点阵**和Bravais**格子**

晶体 = 晶格 + 基元



- * 表示如用几何点来代表基元，那么几何点在空间排列成晶格(点阵、格子)，基元加在格点上形成晶体

- 晶格是晶体结构的数学表示，晶格中的**每个格点代表基元**。不要和代表原子的小球混淆

晶格（数学抽象）

- 定义：空间一组无限排列的点，从其中任一点看上去，它周围其他所有点的围绕方式都相同
 - * 数学表示：如果选择一组不共面的平移矢量(\mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 和 \mathbf{a}_3 ，也称为基矢)，那么用整数 l_1, l_2, l_3 和基矢组成的矢量(也称为格矢)
$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$
 - * 所给出的所有空间点的集合称为晶格，也可称为空间点阵(简称点阵)和Bravias格子(简称格子)
- 基矢可以有多种选择，一般选最短
- 特点：无限(无边界)离散的阵列
 - * 无论从这个阵列中的哪一地方去观察，其周围环境，即点的分布和排列方位都是完全相同的

格矢的重要特点

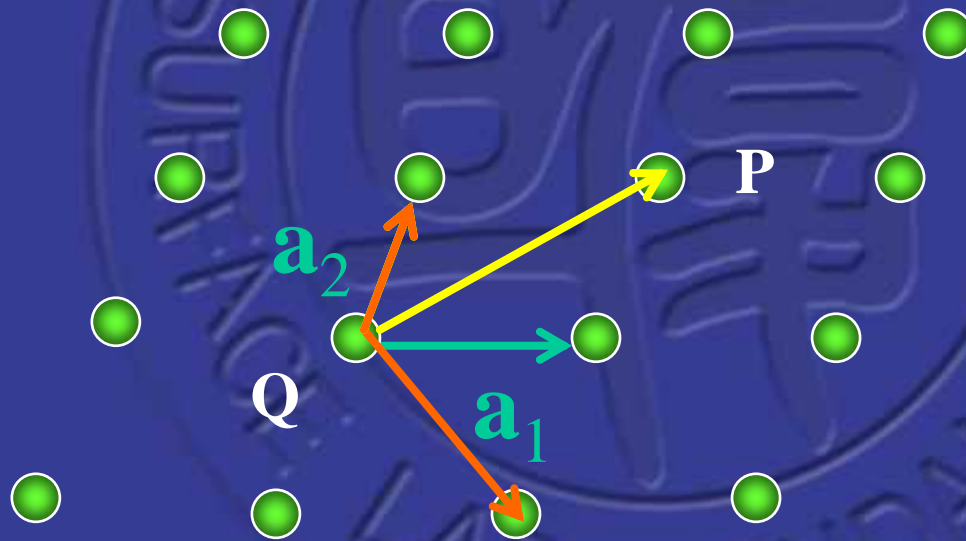
- 任何一个格矢可由另两个格矢的和来表示→

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

- 这总是成立的，因为任何一个格矢总是由三个整数比如 l_1, l_2, l_3 和基矢的乘积构成，整数的和依然是整数
- 平移任一格矢，晶格保持不变，因此它必是无限伸展的

基矢多重选择

- 只要能够通过平移所选择的基矢，表示所有的格点即可



4、基元(原胞、Wigner-Seitz原胞、晶胞)

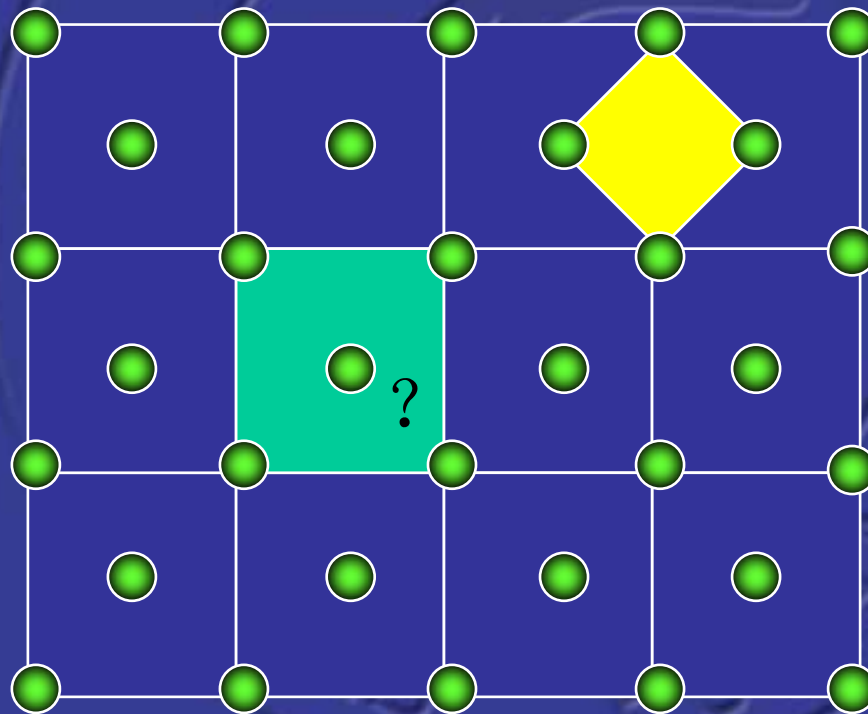
- 格点代表基元，或者说基元数学上由格点代表
 - * 每个格点所代表的内容完全相同，即基元
 - * 千万别把原子当作格点，虽然有时它可以是格点
- 基元=完全相同的重复的基本结构单元
 - * 由一个或多个原子组成(一个时原子点可视作格点)
- 晶体=全同基元平移(没有转动)放在每个格点上
 - * 基元之间没有重叠地填满所有空间
 - * 基元填充后也没有剩余空间
- 平移实际已意味着每个基元全同，有两层含义
 - * 基元全同：基元内可有多个、多种原子
 - * 形状结构全同：单个原子时只有形状，无所谓结构；多个原子时，结构指原子互相之间的位置关系

原胞

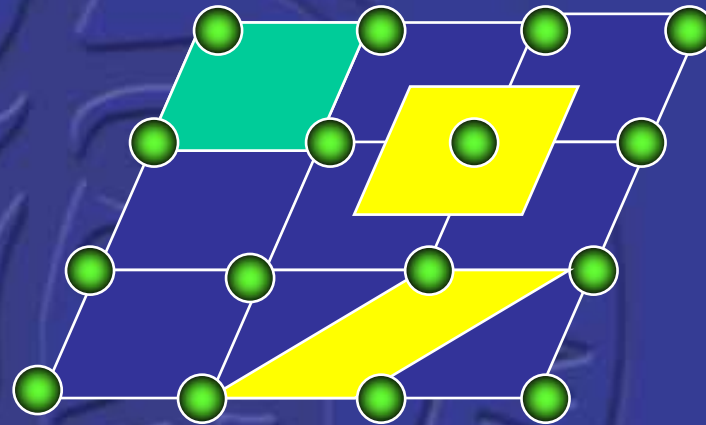
- 原胞：最小的基本结构 (很多书上经常会出现：原胞内有且只有一个格点。这完全是废话)
 - 最小意味着不能再分**。当然只包含一个格点，格点是基元的代表点→那为什么这样说？
 - 这是相对于晶胞来说的(以后会讲到)
- 用格矢平移原胞，将填满整个空间，**没有任何空间遗漏，也没有任何空间重叠!**
 - 因为原胞就是基元
- 选取原胞的方法可以不只是一种，通常与基矢的选取有关(选表面积最小)，但体积一定相同
 - 因为它将填满整个空间

原胞？

小球是格点，别把小球当作原子，虽然它可以是原子！



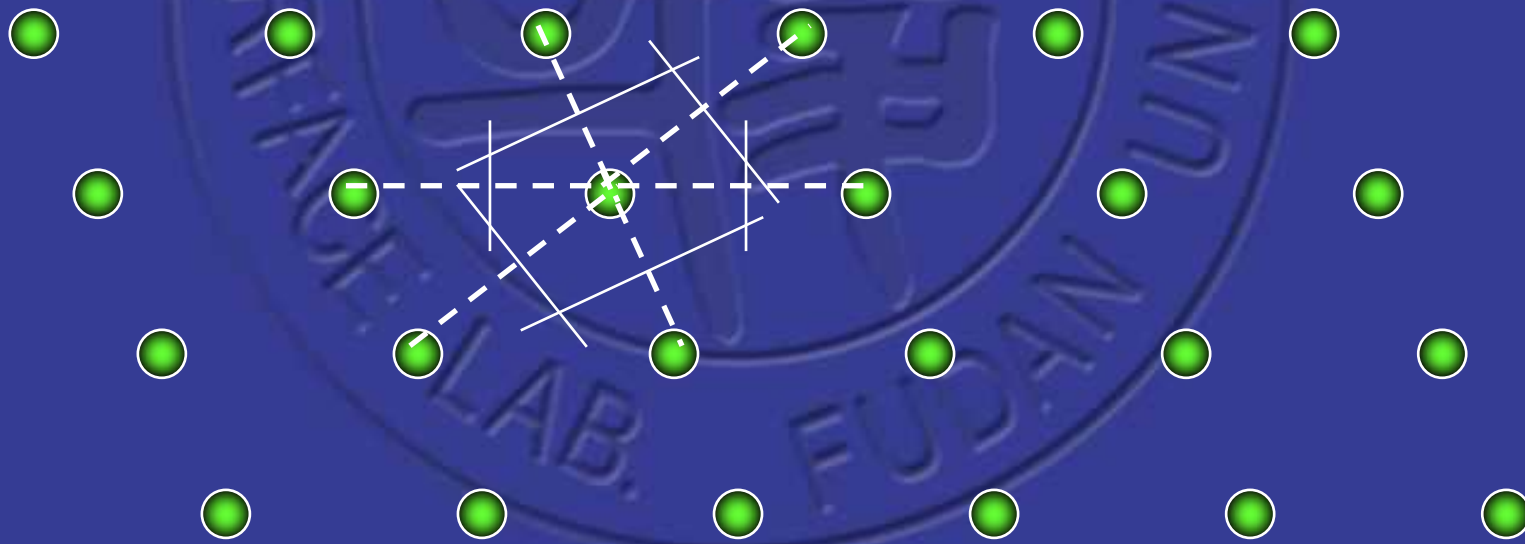
原胞的多重选择？



设问：有没有一种原胞，它的选取是唯一的？

Wigner-Seitz原胞

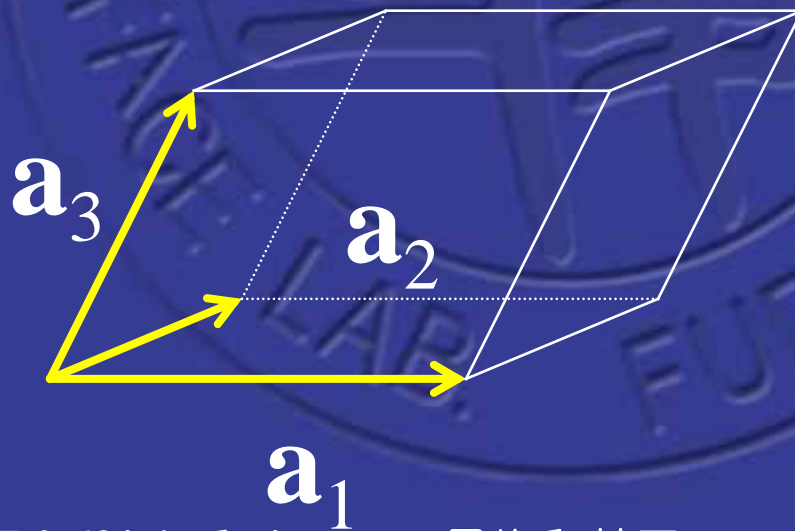
- 以某个格点为中心，作其与邻近格点的中垂面，这些中垂面所包含**最小体积**的区域
- 对称性原胞，不依赖于**基矢的选择**，与相应的Bravais格子有**完全相同的对称性**



- 在实际研究工作中Wigner-Seitz原胞的选取原胞方法很少用
 - * 因为很少有需要，同时也不方便
 - * 很多时候，我们不必关心原胞边界在什么位置
 - * 这时是将基矢确定的平行六面体当作边界
- 有时，会有特殊的解能带理论所确定薛定谔方程方法，需要边界具有一定的对称性
 - * 比如为边界上波函数衔接方便，需要取这样的原胞
 - * 比如有一种方法叫原胞法，就是取这样的原胞
- 而确定原胞和选择基矢才是最重要的
 - * 原胞大，处理的原子数就多
- 倒格子中(晶格可称为正格子)，与W-S原胞对应的称为布里渊区，构造方法与W-S原胞相同
→第8讲

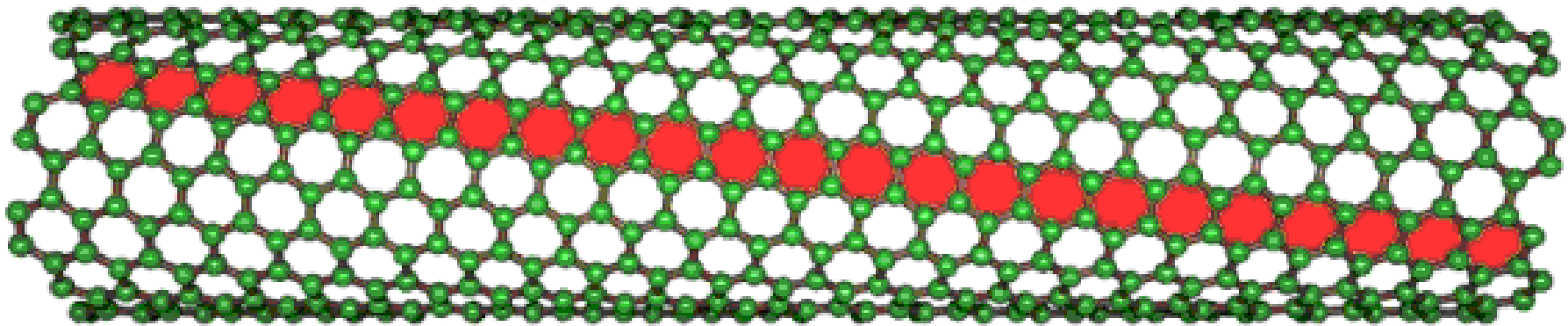
原胞体积

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$$



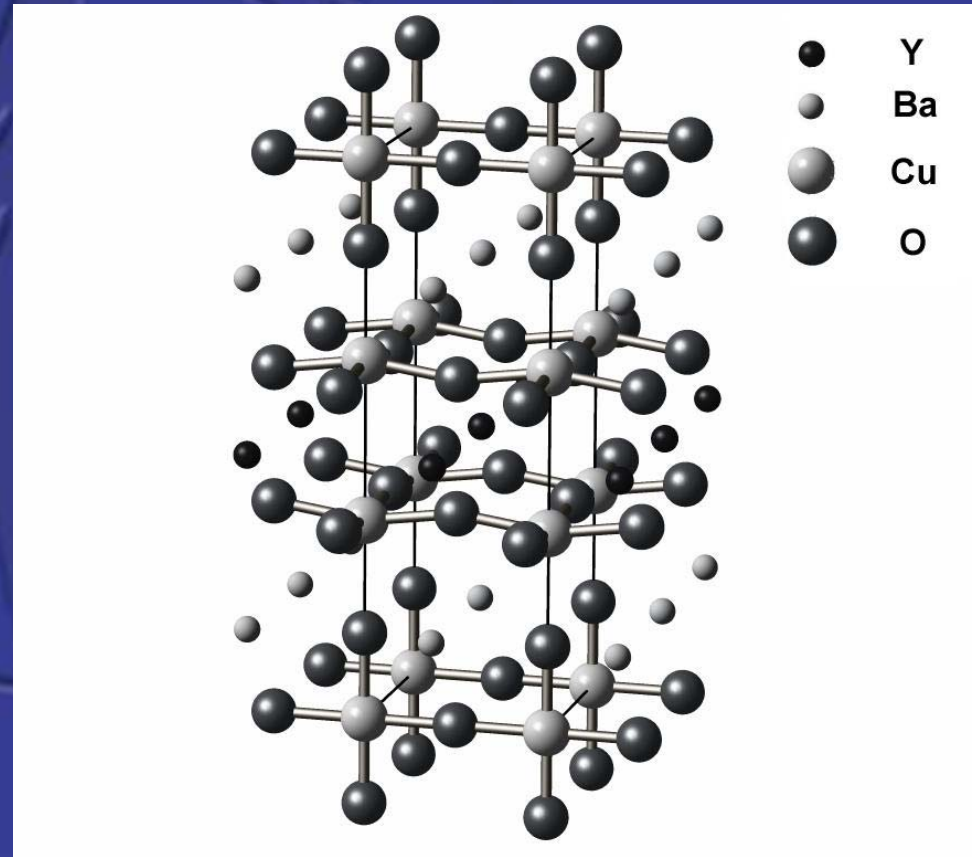
原胞内组分和结构

- 原胞内可只有一个原子，当然至少有一个原子
- 原胞内也可以有多个原子：如两个原子的金刚石
- 原胞内还可以有十几个、上百个、成千个原子，如**碳管**、生物晶体，等等



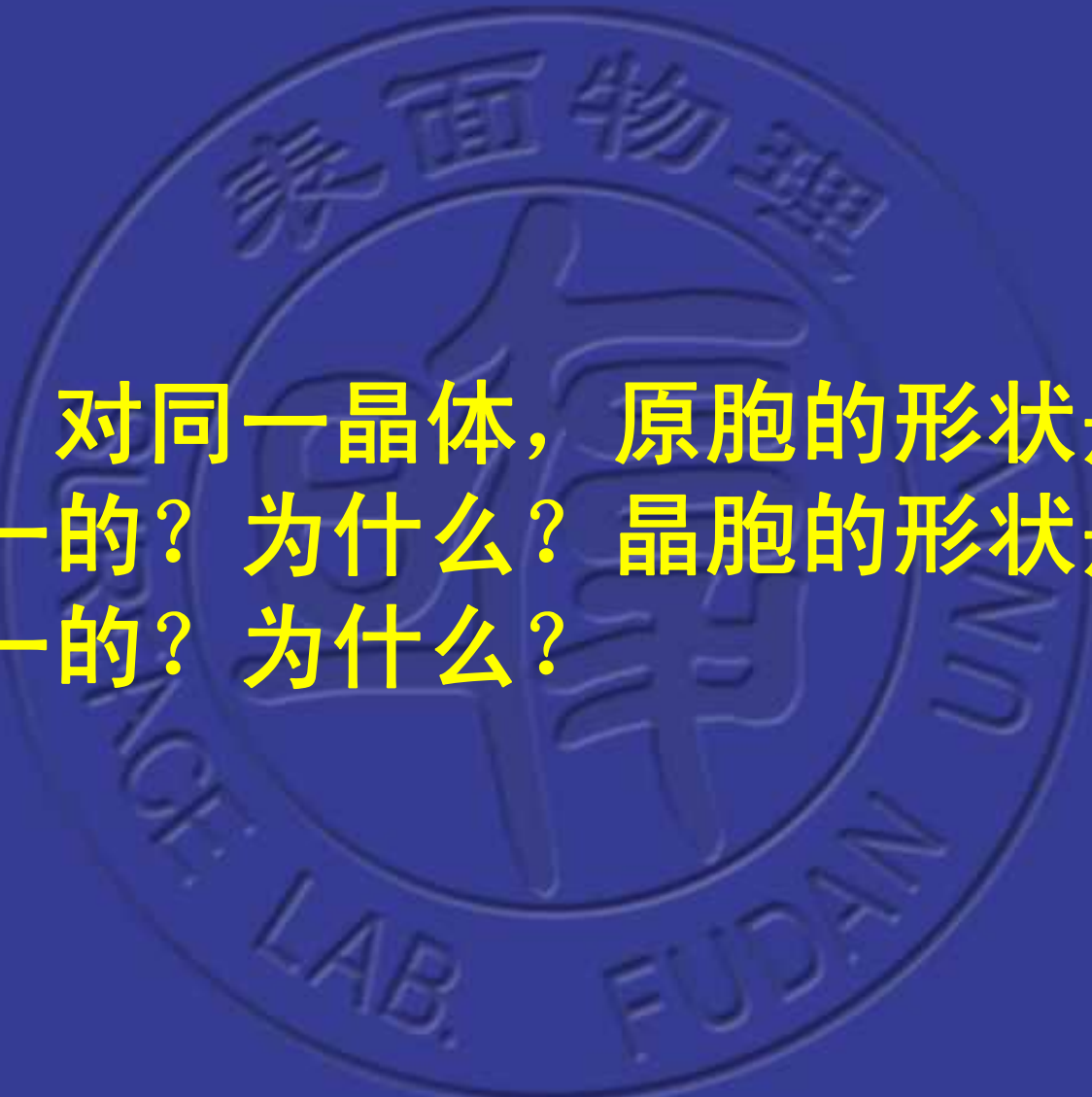
高温超导材料YBaCuO结构

- 钙钛矿结构变形，掺入一些其他元素
- 别把原子位置当格点



晶胞

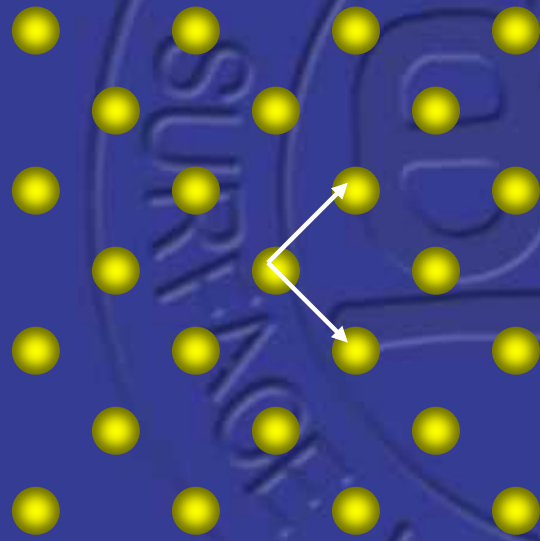
- 结晶学上用的基元：保持晶体宏观对称性
- 反映晶体宏观对称性
 - * 如果用原胞，不管怎么选取基矢，都不能正确反映晶体的对称性——原胞基矢只反映格子的对称性
 - * 当然有可能原胞等于晶胞，比如SC结构
- 晶胞包含整数倍的原胞 (?)
- 晶胞的基矢常用 a , b , c 来表示
- 晶胞的别称
 - * 单胞、结晶学原胞、惯常原胞 (conventional unit cell)
 - * 相对于结晶学晶胞，原胞则称为物理学原胞

The background features a large, faint, circular logo of the Surface Physics Lab at Fudan University. The logo contains the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, '復旦大學' (Fudan University) in the center, and 'SURFACE LAB. FUDAN UNIVERSITY' around the bottom edge.

思考：对同一晶体，原胞的形状是不是唯一的？为什么？晶胞的形状是不是唯一的？为什么？

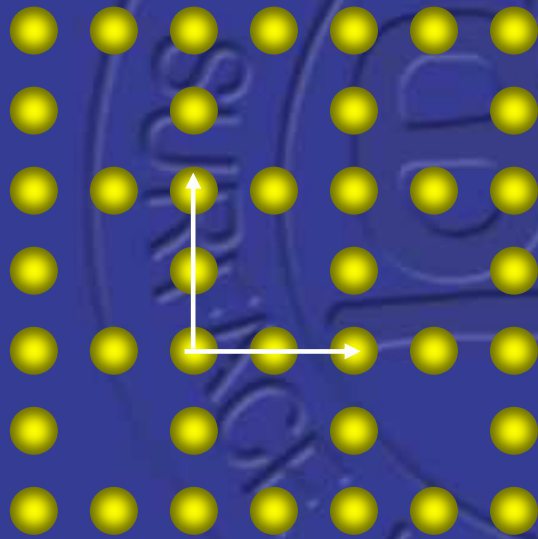
5、实战

问题：小球表示原子排列结构。选择基矢，画出原胞。



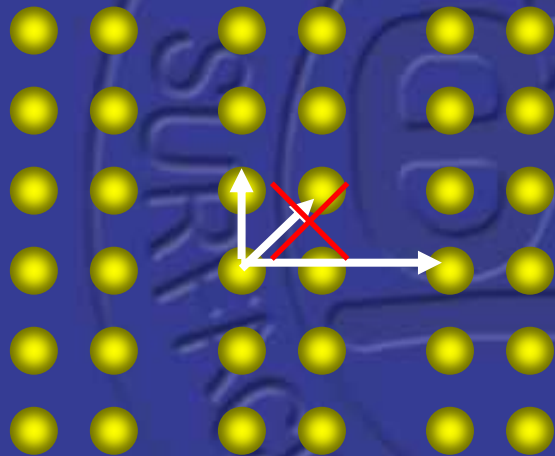
即相当于问：原子能否代表格点？判断根据：能否用基矢表示这些小球？
并且只有这些小球？

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？**

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？**

→视野拓展→为何用复式格子的概念不好

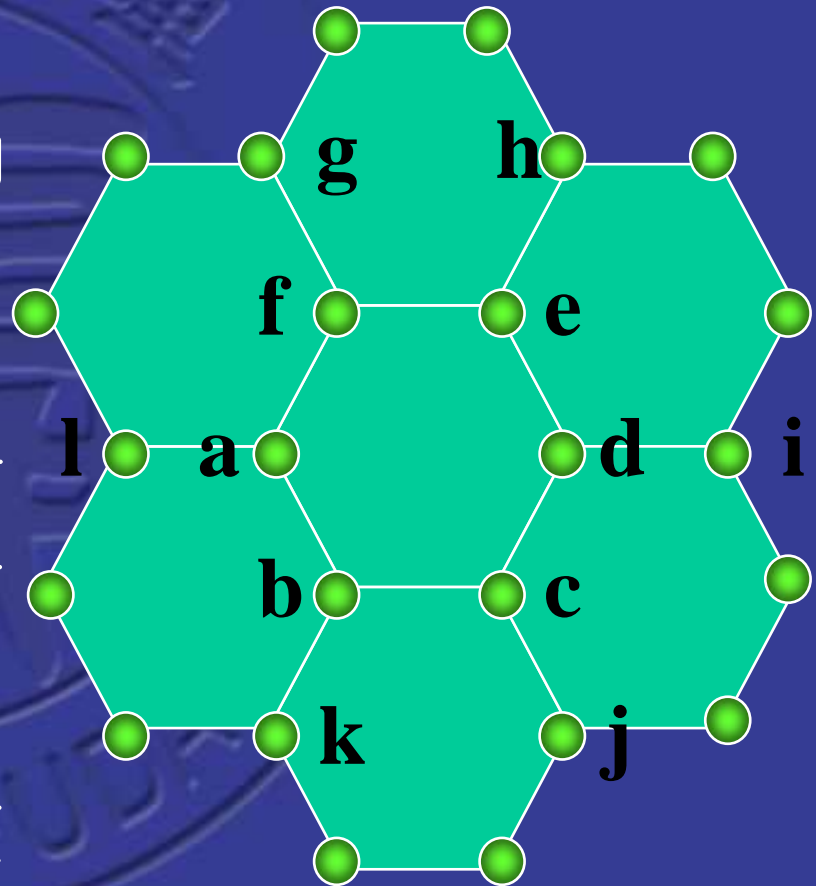
- 复式格子?

- * 通常用复式格子概念的认为右例是由两套六角格子套构而成!

- 质疑: 为何只有两套格子

- * 这意味着格点是原子点! 但 Bravais 格子并没有这样规定; 如果这样, 也可以说有无数套格子套构而成! 因为原胞内任一点都可作格点

- * 格点是代表点! 这里代表原胞内的两个原子



格点和原子点千万不要混淆

- 格点是数学上基元的代表点 → 一个基本结构单元所包含的整个空间范围内所有内容；而原子位置点仅代表原子自己。本课程中格子格点只有这一个意义，也就是没有什么非Bravais格子
 - * 当然可以定义这样的非布拉维格子，比如其他物理书上有什么复式格子，以区别于简单格子。这容易引起混乱，因为格子应该是也只能是基元代表点的集合，每个格点代表是那个位置的基元，而不是基元中的某个原子
 - * 每个基元中等价的原子在空间构成的结构不能被称为格子，因为在这个意义上，它不是基元的代表
 - * 实际上在我看来，这些问题的实质就是容易引起误导，将原子当作格点，这恰恰是要绝对避免的

小结：兼答本讲目的中所提问题

- 晶体中原子排列具有平移对称性(周期性)
- 晶体周期性结构的**数学抽象**→晶格(格子, 点阵)

晶体结构=基元+晶格

- **晶格**中的格点的坐标用**格矢** R 来表示, 其中
 (a_1, a_2, a_3) 表示**基矢** $R = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$

任何一个格矢都可由另两个格矢的和来表示:

$$R_1 = R_m + R_n$$

- **基本结构**

- * **原胞**: 最小的基本单元, 形状与基矢的取法有关
- * **晶胞**: 保持晶体宏观对称性的基本单元

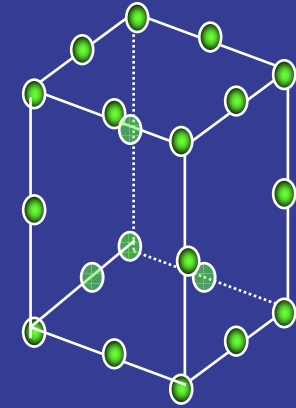
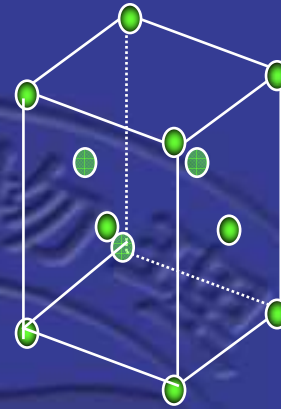
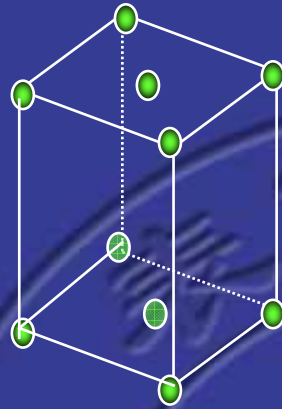
新引入概念(目的→平移不变性)

- **晶格**(=Bravais格子=格子=空间点阵=点阵): 基元代表点(格点)的集合
- **基矢**: 构成格矢的不共面(线)的基本平移矢量
- **格矢**: 格点位置矢量
- **原胞**: 最小的基本结构单元(形状与基矢取法有关), 可由一个原子或多个原子组成
- **Weigner-Seitz原胞**: 保持晶格对称性原胞
- **晶胞(单胞)**: 保持晶格宏观对称性(晶系对称性)的基本结构单元
- **平移不变性**: 平移任何一个格矢, 晶格保持不变(描写晶体的一个非常的重要特性)



最容易混淆处：误把原子当格点！

习题



6. 确定如上图结构(小球=原子)的原胞并给出基矢

a) 底心立方：简单立方体八个顶角(以下称简立方)、上下面中心各一个原子

b) 侧心立方：简立方，四个侧面中心各加一个原子

c) 棱心立方：简立方，十二个棱中心各加一个原子

* 附加的问题：有没有底心立方格子？侧心立方格子？棱心立方格子？就是说，能不能把上面的原子点都当作格点？能，即可称为格子，不能，即不可称为格子。