

晶体结构

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

2023 年 2 月 20 日

1 什么是晶体

2 晶体点阵

- 布拉维格子
- 单胞、原胞、惯用晶胞
- Wigner-Seitz 原胞
- 晶向和晶面

3 倒易空间和倒易点阵

- 倒易点阵
- 布里渊区

什么是晶体

✿ 生活中常见的的晶体：盐！



各种各样的矿石



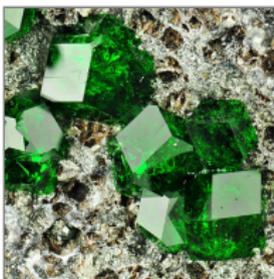
石英¹



黄铁矿²



萤石



钙铬榴石



钙沸石



菱锰矿

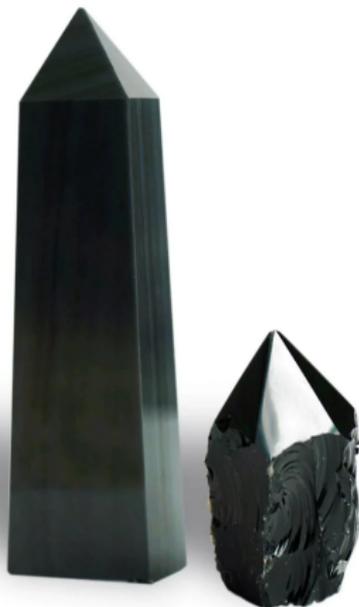
¹更多精美矿石可以去[安徽省地质博物馆](#)观赏。

²黄铁矿 (FeS_2) 的金属光泽和淡黄铜黄色的色调使它表面上与黄金相似，因此有“愚人金”的绰号。

✿ 金属也是晶体！比如金子。

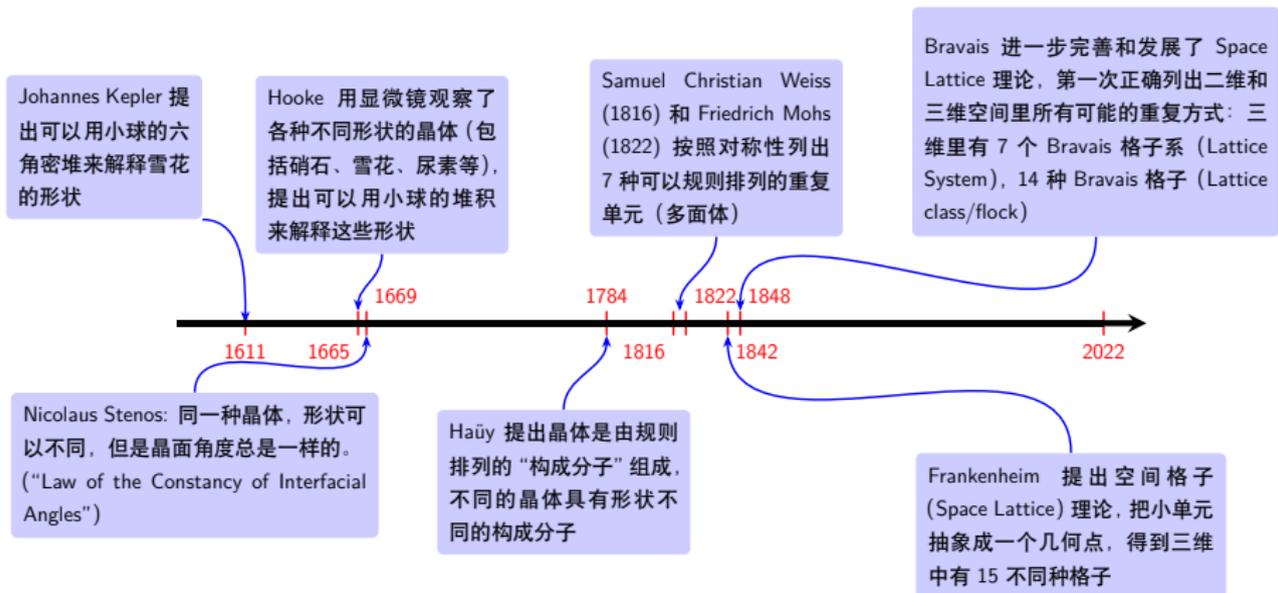


❁ 这个是黑曜石 (black obsidian), 是一种**天然玻璃**, **不是晶体!** ³



³<https://opengeology.org/Mineralogy/4-crystals-and-crystallization/>

晶体研究历史⁴



⁴<https://www.beautifulchemistry.net/crystal-structure-cn>

- ❁ 所谓**晶体**，是指其**内部原子（分子或离子）**在空间中作有规则的**周期性重复排列的固体**。
 - ❁ 晶体宏观的规则外形是其内部周期性规则排列的结果！
 - ❁ 晶体规则的外形与它的生长条件有关系，如条件不具备，其外形也可能不规则。
 - ❁ 所以，区分晶体和非晶体，**根本在于其内部原子是否作有规则的周期性重复排列！**
- ❁ 为了更好地观察、描述晶体内部原子排列的方式，我们把晶体中按周期重复排列的那一部分原子（结构单元，**基元**）抽象成一个**几何点**来表示，忽略重复周期中所包含的具体结构单元内容而集中反映周期重复方式，这个从晶体结构中抽象出来几何点的集合称之为**晶体点阵**（Crystal Lattice）。
- ❁ 因此，**晶体结构 = 点阵 * 基元**。

1 什么是晶体

2 晶体点阵

- 布拉维格子
- 单胞、原胞、惯用晶胞
- Wigner-Seitz 原胞
- 晶向和晶面

3 倒易空间和倒易点阵

- 倒易点阵
- 布里渊区

- ✿ 点阵学说最早在 1848 年由法国物理学家 Auguste Bravais 提出，因此**晶体点阵** (Crystal Lattice) 又称为**布拉维格子** (Bravais Lattice)，也叫**空间格子** (Space Lattice)，简称**晶格**。

晶体点阵有两种等价的定义：

定义

- ① 一个**无限**的**离散**点阵，且从该点阵中**任意点**上看该点阵都是**等价的**。

"A Bravais lattice is an infinite array of discrete points with an arrangement and orientation that appears exactly the same, from whichever of the points the array is viewed."

— Ashcroft/Mermin book, P.64

- ② 由以下矢量的端点定义的**所有点的集合**

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{N} (i = 1, 2, 3) \quad (1)$$

✿ \mathbf{R}_n 称为**格矢** (lattice vector)，其端点称为**格点** (lattice point)。

✿ $\mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3)$ 是**任意三个不共面** (线性无关) 的矢量，称为**初基矢量** (primitive basis vector)。

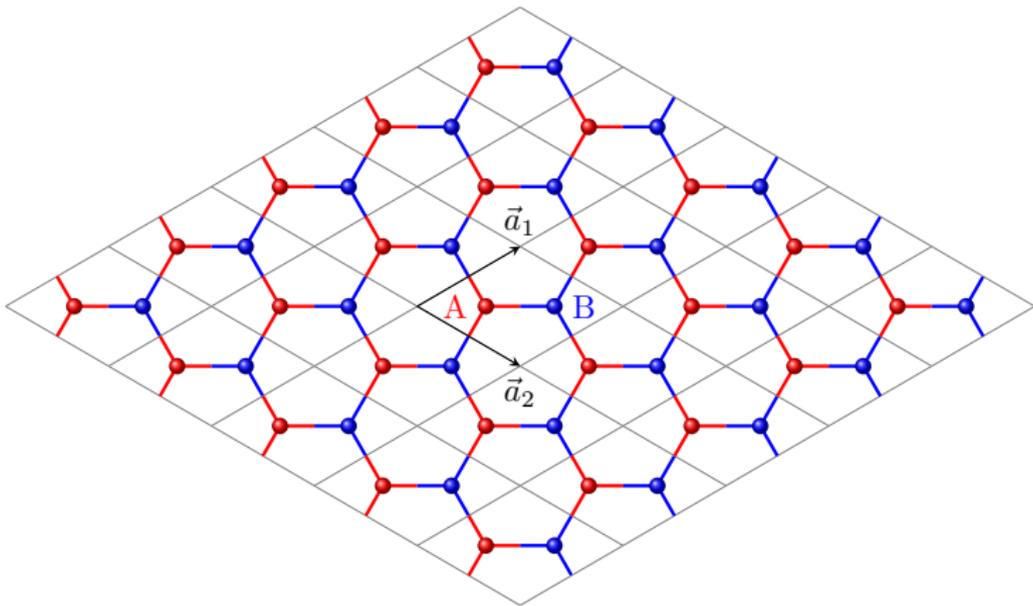
- ✿ 按照**定义二**，从该集合的任意某个点 $\mathbf{R}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i$ 上看，点阵变成

$$\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = (n_1 - m_1) \mathbf{a}_1 + (n_2 - m_2) \mathbf{a}_2 + (n_3 - m_3) \mathbf{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{N}$$

定义 $l_i = n_i - m_i$ ，则由 $\mathbf{R}_L = \sum_{i=1}^3 l_i \mathbf{a}_i (l_i \in \mathbb{N})$ 定义的点阵还是原来的点阵，跟**定义一**一致。

蜂巢 (honeycomb) 格子不是布拉维格子

✿ 蜂巢结构的点阵并不是布拉维格子：从图中 A/B 两点看出来的点阵并不等价！



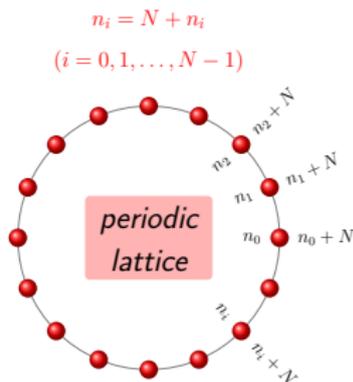
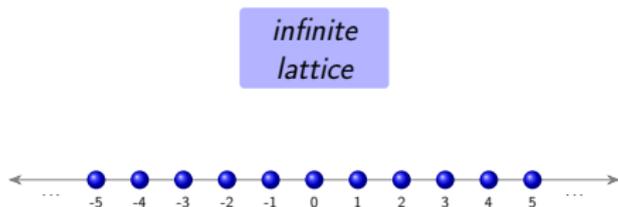
☞ 把A-B两点看成一个基元形成的点阵才是布拉维格子：二维六角格子。

布拉维格子和实际晶体

按照定义，布拉维格子是**无限的，没有边界**，因为边界点显然跟其他点不等价。

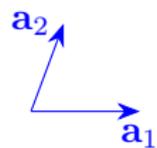
无穷大点阵： $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

周期点阵： $n_i = N + n_i$

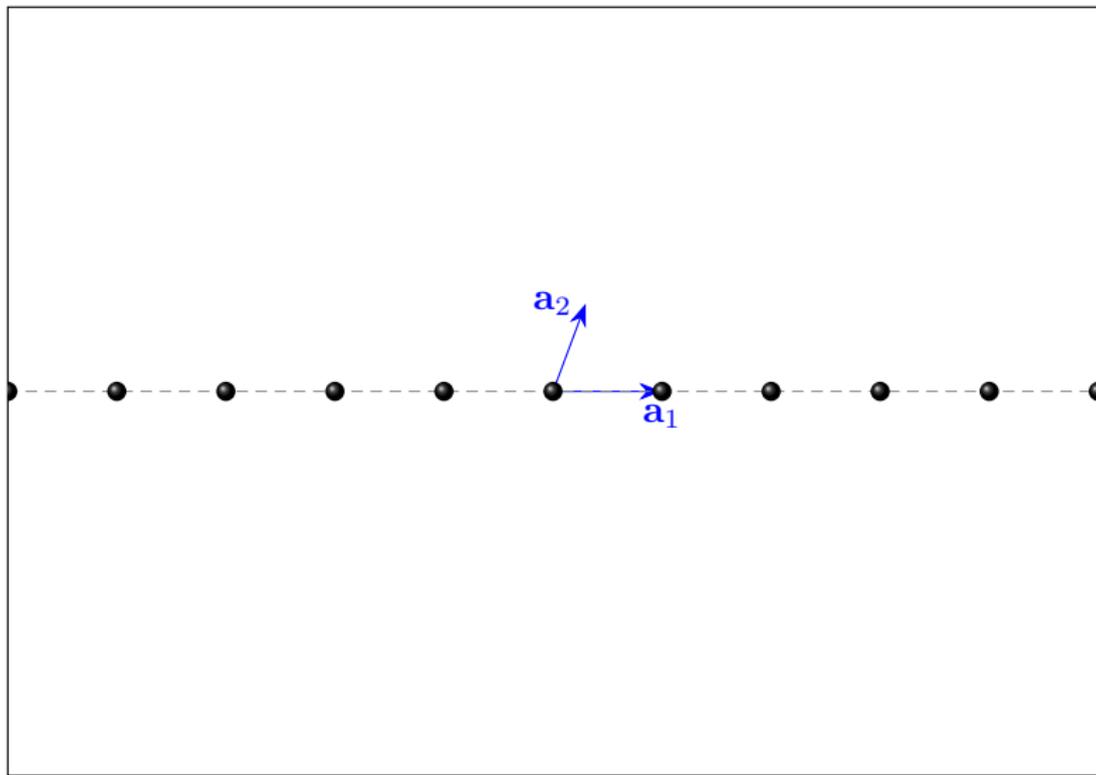


实际的晶体，显然尺寸有限。但只要晶体足够大，使得大部分的点位于晶体内部，可以忽略表面的影响。

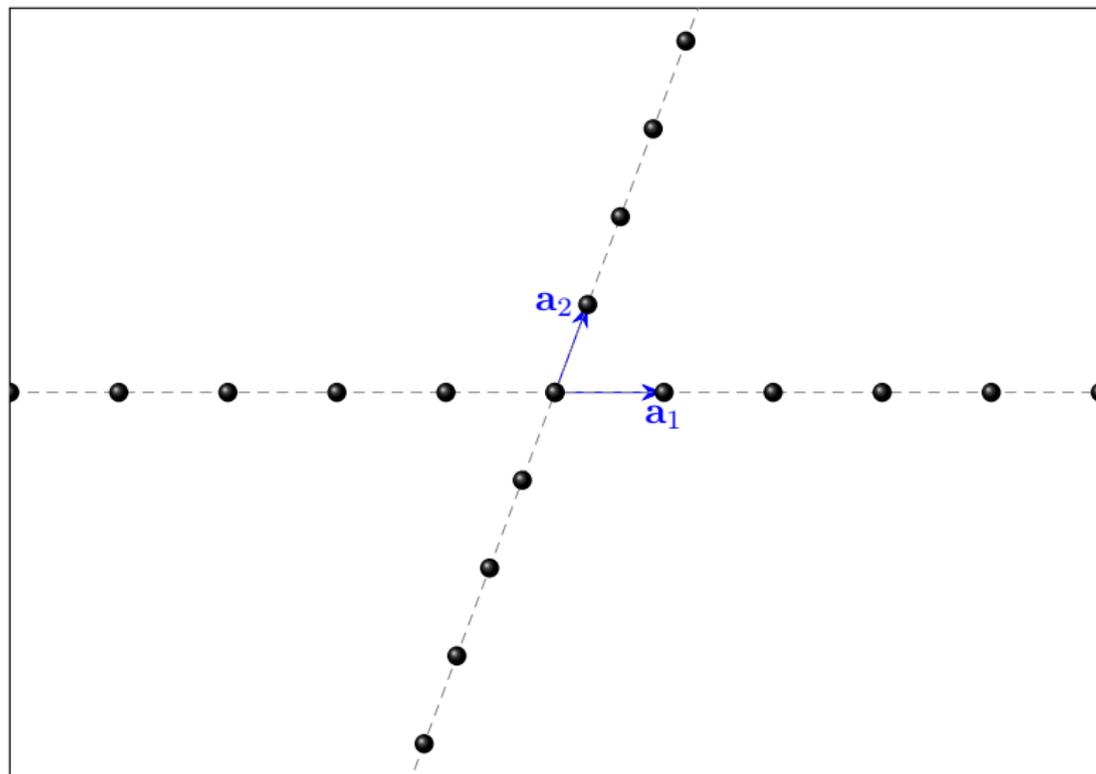
从初基矢量到布拉维格子



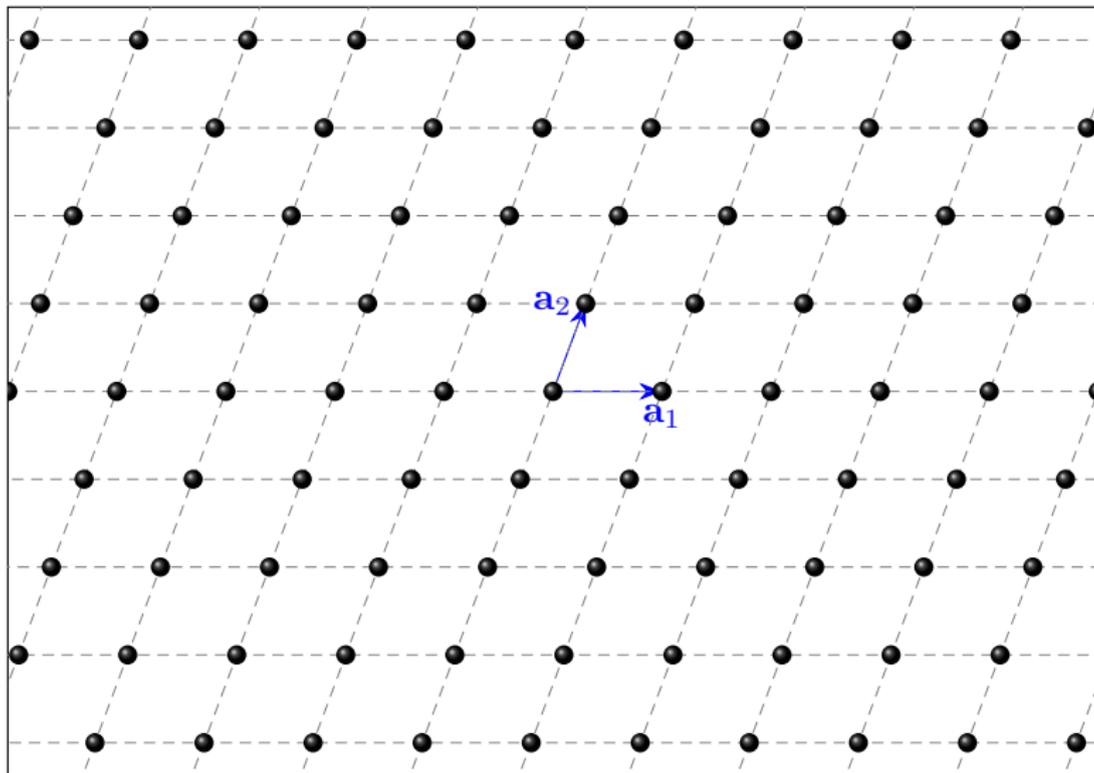
从初基矢量到布拉维格子



从初基矢量到布拉维格子

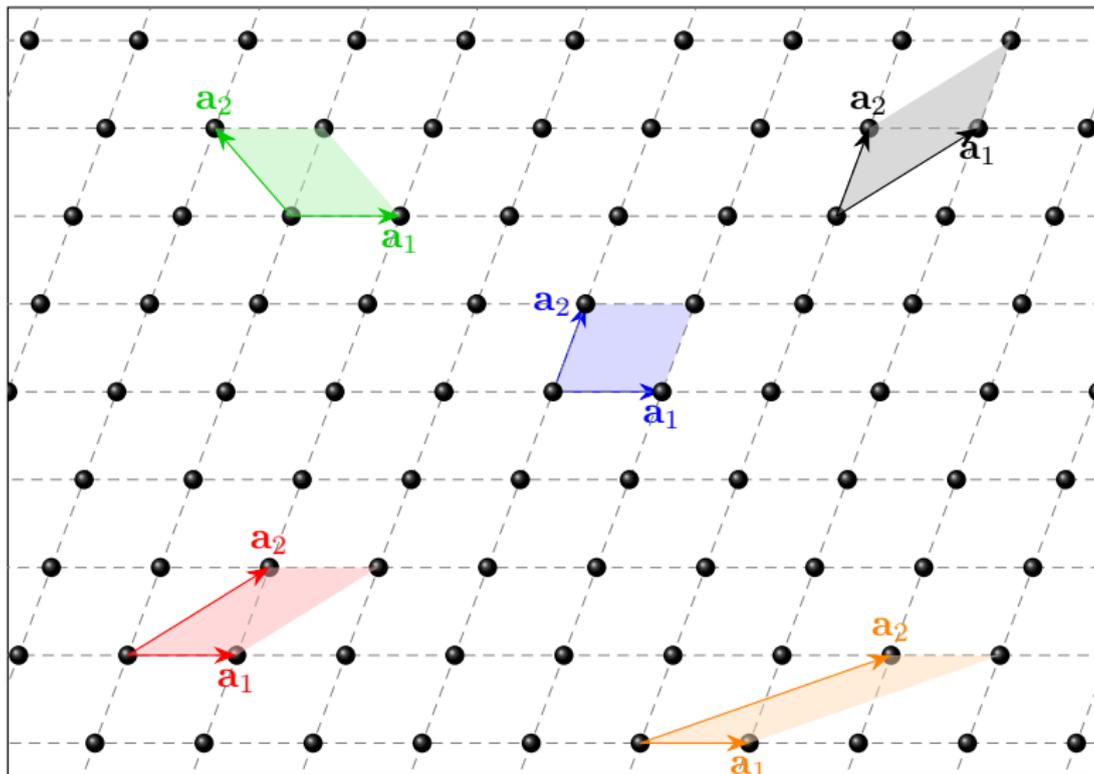


从初基矢量到布拉维格子



初基矢量不唯一

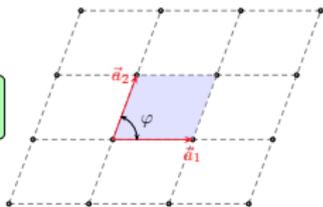
✿ 初基矢量并不唯一！下面这些初基矢量都能形成同一个布拉维格子！



二维布拉维格子

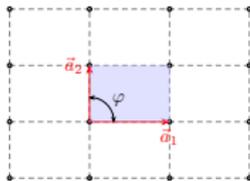
❁ 二维布拉维格子有5种!

Oblique
 $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|; \varphi \neq 90^\circ$



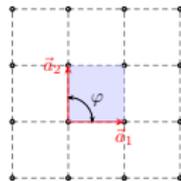
Rectangular

$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|; \varphi = 90^\circ$



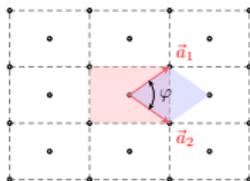
Square

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|; \varphi = 90^\circ$



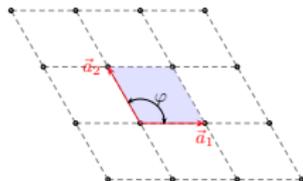
Centered Rectangular

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|; \varphi \neq 60^\circ$



Hexagonal

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|; \varphi = 120^\circ$



三维布拉维格子

❁ 三维布拉维格子有 **14 种!** ⁵

| | Triclinic | Monoclinic | Orthorhombic | Tetragonal | Cubic | Trigonal | Hexagonal |
|---------------|--|--|---|--|---|--|---|
| | $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $ $\alpha \neq 90^\circ = \beta = \gamma$ | $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 $ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 $ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ | $ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Primitive | | | | | | | |
| Base-centered | | | | | | | |
| Body-centered | | | | | | | |
| Face-centered | | | | | | | |

$$\cos \alpha = \frac{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3}{|\vec{a}_2| \times |\vec{a}_3|}$$

$$\cos \beta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3}{|\vec{a}_1| \times |\vec{a}_3|}$$

$$\cos \gamma = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2}{|\vec{a}_1| \times |\vec{a}_2|}$$

⁵<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/BravaisLattice3D/>

单胞 (Unit Cell)

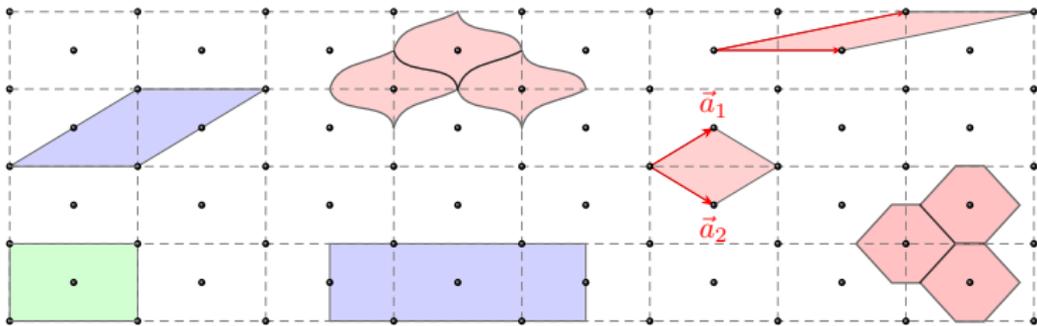
✿ 布拉维格子的**周期性重复单元**称为单胞 (Unit Cell) 或者晶胞。

✿ 按照**所有格矢的一个子集**平移单胞能够**填满整个空间**，并且单胞之间**没有重叠也没有空隙**。

"A unit cell is a region that just fills space without any overlapping (or gaps) when translated through some subset of the vectors of a Bravais lattice."

— Ashcroft/Mermin book, P.73

📖 单胞并不唯一！下面这些胞都是单胞！



📖 定义中并没有规定单胞的形状，但是**晶体学**中一般选择**平行四边形** (parallelogram, 2D) / **平行六面体** (parallelepiped, 3D) 作为单胞！

原胞 (Primitive Cell / Primitive Unit Cell)

- ❁ 布拉维格子**最小的周期性重复单元**称为原胞 (Primitive Cell)。原胞必须满足两个条件：
 - ❁ 按照**所有格矢**平移原胞能够**填满整个空间**，并且原胞之间**没有重叠也没有空隙**。
 - ❁ 每个原胞中只能**包含一个格点**，除非格点位于原胞边界上，跟其他原胞共享。

"A volume of space that, when translated through all the vectors in a Bravais lattice, just fills all of space without either overlapping itself or leaving voids is called a primitive cell or primitive unit cell of the lattice."

"A primitive cell must contain precisely one lattice point, unless it is positioned that there are points on its surface."

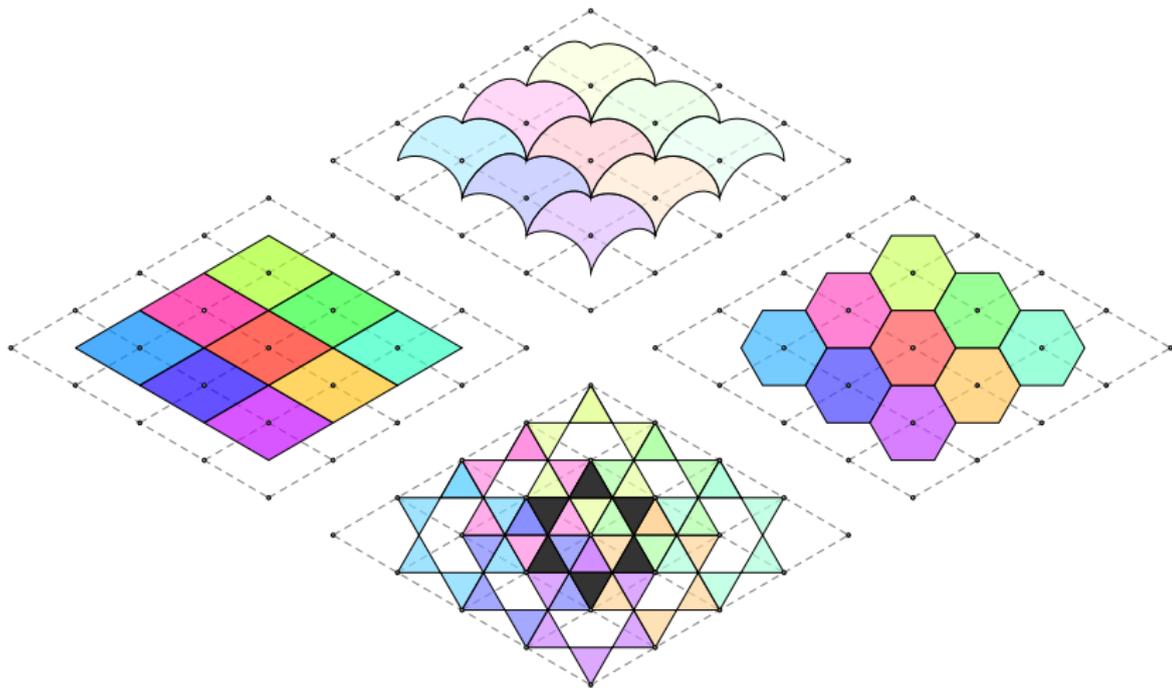
— Ashcroft/Mermin book, P.71

- ❁ 布拉维格子的**初基矢量**包围的**平行四边形/平行六面体**显然是原胞！
- ❁ 原胞也是单胞，且满足上面两个条件定义的原胞也不唯一！
- ❁ 同一个布拉维格子的所有原胞的体积都相同！
 - ❁ 假设格点数目为 N ，且原胞的体积为 v ，根据定义平移了 N 次之后，原胞充满了整个空间，即

$$Nv = V \Rightarrow v = V/N \quad (2)$$

二维六角格子的一些可能的原胞

✿ 以下这些都满足原胞的定义!



注意: 上图中黑色原胞虽然包含了 6 个格点, 但是这 6 个格点被 6 个原胞共享 (参见原点), 因此平均每个原胞中只有一个格点。

❁ 惯用晶胞 (Conventional Cell) 是一种特殊的单胞:⁶

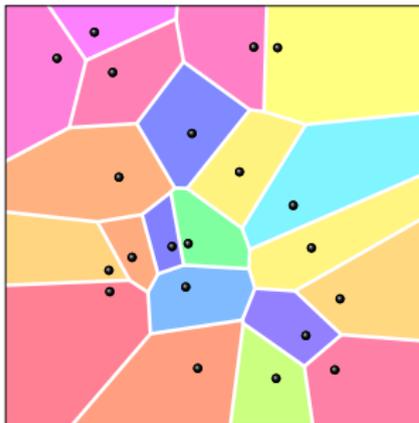
- ❁ 晶体学中约定的最能代表晶体对称性的单胞
- ❁ 约定使用惯用晶胞来表示点阵类型
- ❁ 可以包含多个格点

❁ 惯用晶胞的选取标准:

- ❁ 尽可能选取高次对称轴为晶轴的方向
- ❁ 晶胞的外形尽可能反映点阵的对称性
- ❁ 独立的晶胞参量最少, 并尽可能使晶轴的夹角为直角
- ❁ 在满足上述原则的前提下, 尽可能使用原胞作惯用晶胞

⁶<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/BravaisLattice3D/>

- ✿ Wigner-Seitz 晶胞是**原胞** (primitive cell) 的一种, 拥有布拉维格子 (Bravais Lattice) 的**全部对称性**。
- ✿ 倒易空间布拉维格子的 Wigner-Seitz 原胞也被称为**第一布里渊区** (first Brillouin Zone)。
- ✿ Wigner-Seitz 原胞可以通过对布拉维格子做**维诺 (Voronoi) 图**得到,⁷即一组由连接两邻点直线的垂直平分线组成的连续多边形。⁸

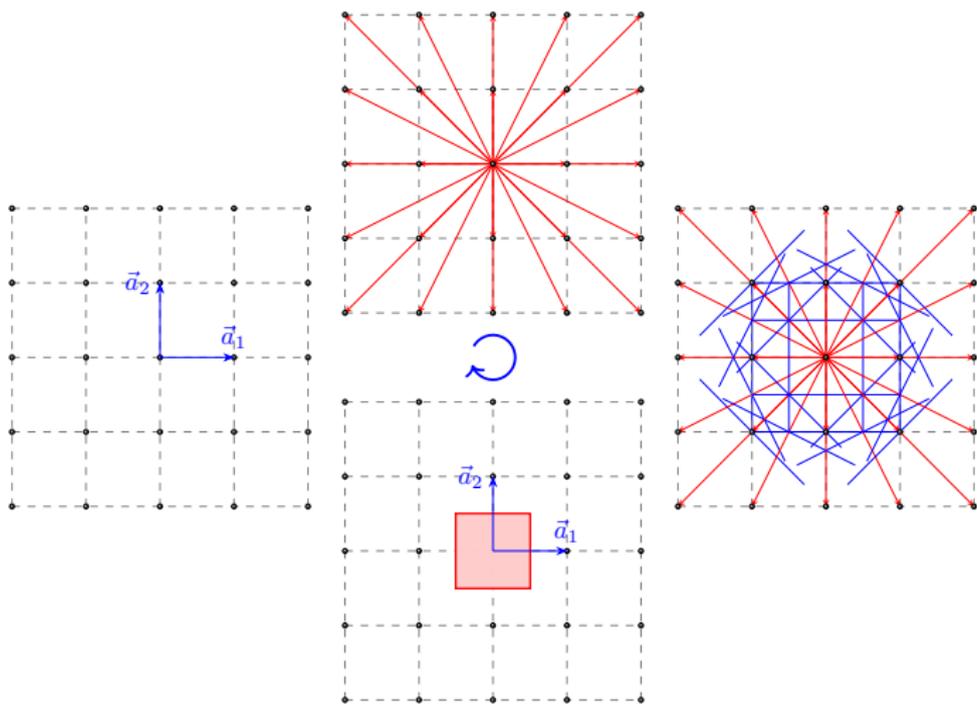


当然, Wigner-Seitz 原胞只需选定一个格点 (命名为 Γ), 然后做其他格点跟 Γ 点连线的垂直平分线, 这些垂直平分线包围起来的多边形就是 Wigner-Seitz 原胞。

⁷<https://mathworld.wolfram.com/VoronoiDiagram.html>

⁸https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.spatial.voronoi_plot_2d.html

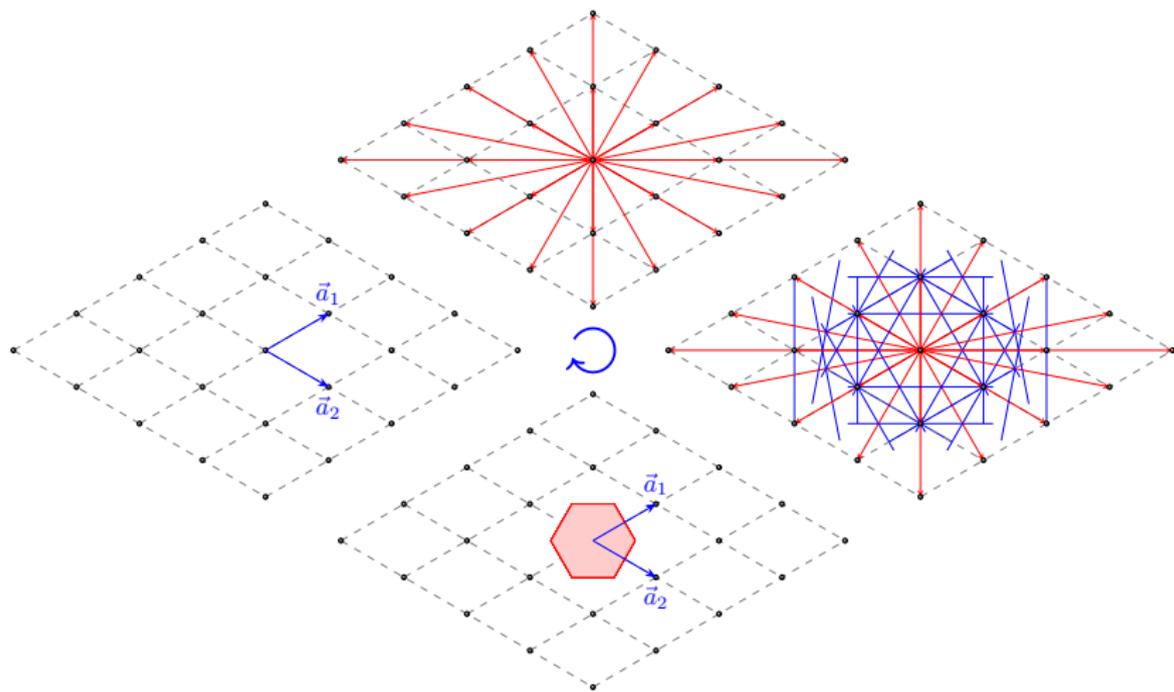
二维正方晶格的魏格纳—赛兹原胞



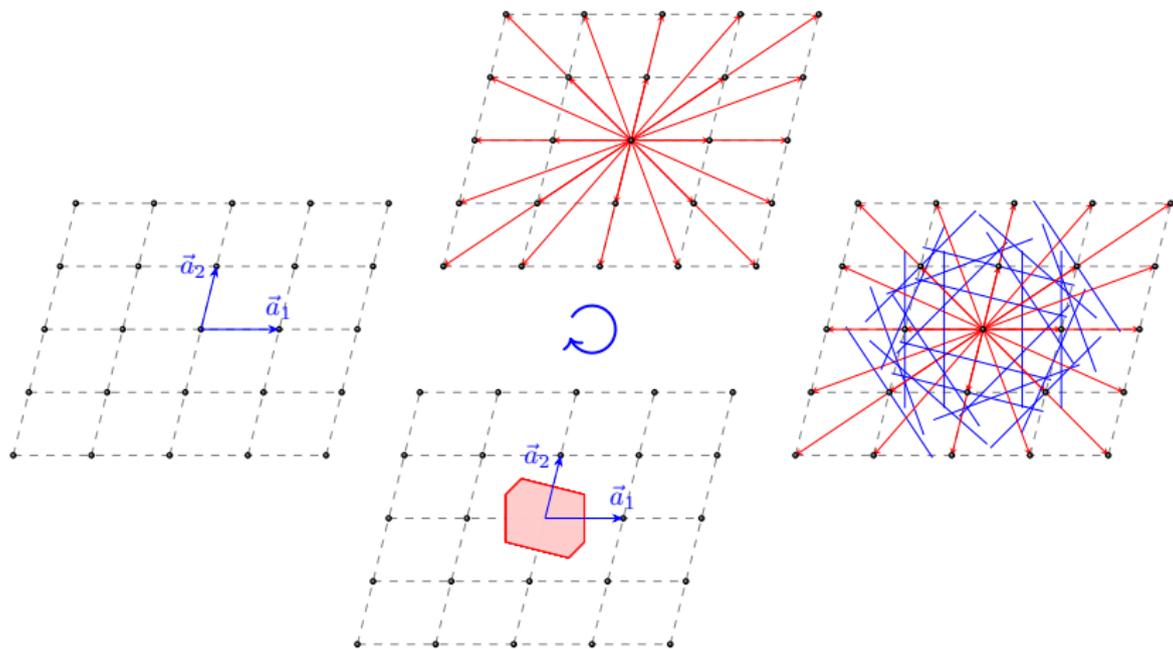
实际作图只需要作 Γ 点到以下这些相邻格矢的的格点上就行了：

$$\mathbf{R}_L = i\vec{a}_1 + j\vec{a}_2 + k\vec{a}_3; \quad i, j, k \in [-1, 1]$$

二维六角晶格的魏格纳—赛兹原胞



二维斜方晶格的魏格纳—赛兹原胞



✿ 更多二维 Wigner-Seitz 原胞作图的动画参见下面这个链接:

http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss2/fermisurface/2d_fermisurface/2dBz.php

✿ 三维 Wigner-Seitz 原胞的做法类似，只不过这个时候垂直平分线变成了垂直平分面。此时手动作图不现实，可以利用脚本实现作图。⁹

```
#!/usr/bin/env python
import numpy as np
from scipy.spatial import Voronoi

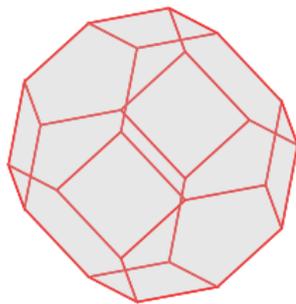
def get_brillouin_zone_3d(cell):
    """
    Generate the Brillouin Zone of a given cell.
    """
    cell = np.asarray(cell, dtype=float)
    assert cell.shape == (3, 3)

    px, py, pz = np.tensordot(
        cell, np.mgrid[-1:2, -1:2, -1:2], axes=[0, 0])
    points = np.c_[px.ravel(), py.ravel(), pz.ravel()]

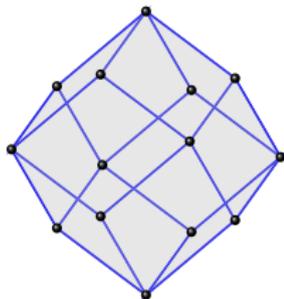
    vor = Voronoi(points)

    bz_facets = []; bz_ridges = []; bz_vertices = []
    for pid, rid in zip(vor.ridge_points, vor.ridge_vertices):
        if(pid[0] == 13 or pid[1] == 13):
            bz_ridges.append(vor.vertices[np.r_[rid, [rid[0]]]])
            bz_facets.append(vor.vertices[rid])
            bz_vertices += rid
    bz_vertices = list(set(bz_vertices))

    return vor.vertices[bz_vertices], bz_ridges, bz_facets
```



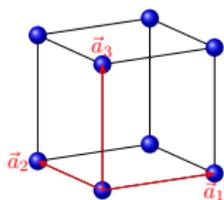
BCC WS CELL



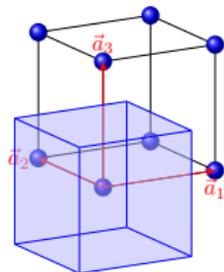
FCC WS CELL

⁹<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/howto-plot-brillouin-zone/>
<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/BravaisLattice3D/>

❁ 简单立方 (Simple Cubic, SC)



$$A_p = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



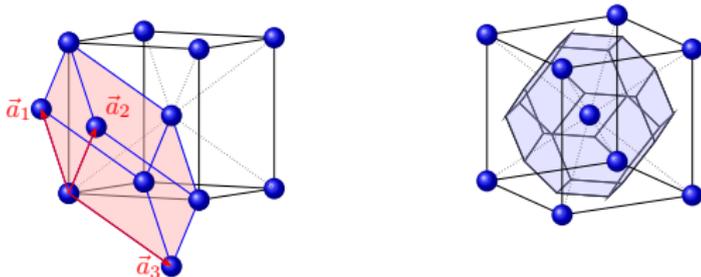
❁ 惯用晶胞也是它的原胞，WS 原胞也是简立方。原胞体积：

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \det A_p = a^3 \quad (3)$$

❁ 代表性晶体：Po (唯一简立方元素晶体)、CsCl...

常见的布拉维格子

❁ 体心立方 (Body-centered Cubic, BCC)



$$A_p = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad A_c = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

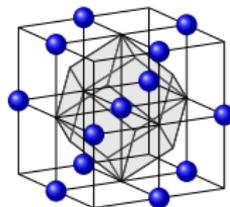
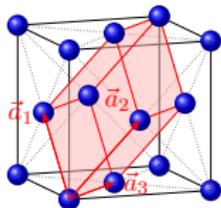
❁ WS 原胞是截角八面体 (十四面体)，其中八个为正六边形，六个为正方形，边长均为 $\sqrt{2}a/4$ 。
原胞体积

$$\Omega = \det A_p = \frac{1}{2} \det A_c = \frac{a^3}{2} \quad (4)$$

❁ 代表性晶体：锂、钾、钨、钒等金属...

常见的布拉维格子

❁ 面心立方 (Face-centered Cubic, FCC)



$$A_p = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad A_c = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

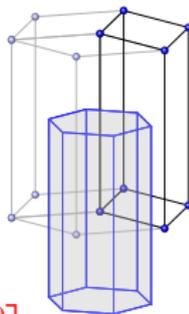
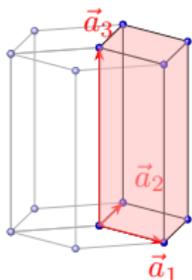
❁ WS 原胞是正十二面体，每个面是边长 $a/\sqrt{6}$ ，角度 60° 的菱形。原胞体积

$$\Omega = \det A_p = \frac{1}{4} \det A_c = \frac{a^3}{4} \quad (5)$$

❁ 代表性晶体：铝、铜、金、银、镍等金属，以及 NaCl、金刚石、硅、ZnO (闪锌矿, zinc blende) ...

常见的布拉维格子

简单六角 (Hexagonal)



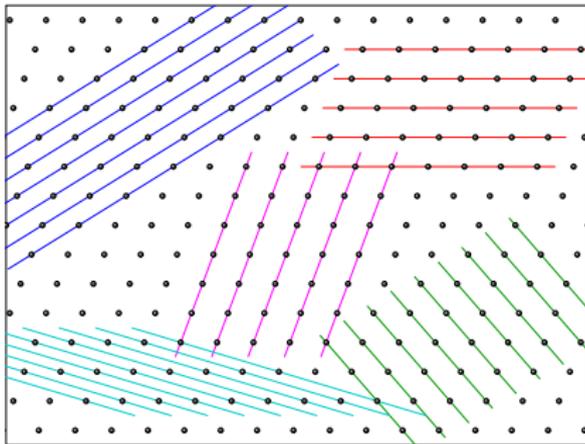
$$A_p = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$$

WS 原胞是六角棱柱，原胞体积

$$\Omega = \det A_p = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (6)$$

代表性晶体: ZnO (纤锌矿, wurtzite) ...

- 晶体的另一个基本特点是**各向异性**，沿不同的晶格方向测量得到的物理性质也不一样，因此有必要识别晶格中的不同方向。



- 点阵的格点可以分列在一系列平行的直线系上，这些直线系称为**晶列**。同一点阵可以形成不同的晶列，每一个晶列定义一个方向，称为**晶向** (crystal direction)。

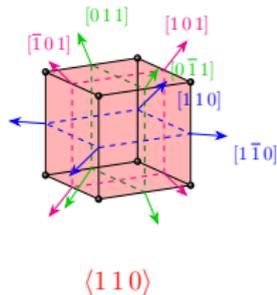
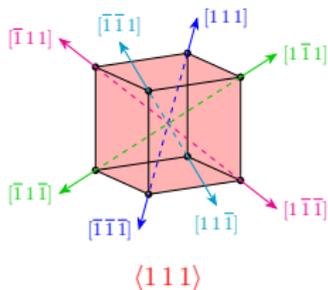
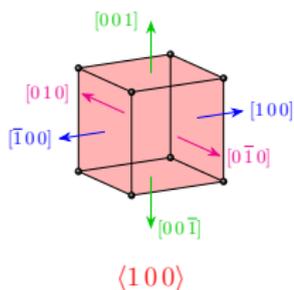
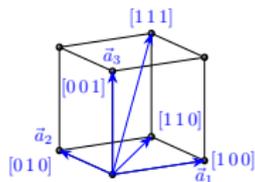
- 假设同一晶列上相邻两个格点之间的位移矢量为：

$$\Delta \mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (7)$$

则晶向就用 $[l_1 \ l_2 \ l_3]$ 来标志。显然 $[-l_1 \ -l_2 \ -l_3]$ 表示的是同一个晶向。

晶向

- 根据式(7)，晶向的标识显然跟**单胞基矢的选取有关**！一般情况下，我们习惯使用**惯用晶胞**的基矢。
- 如果 $l_i < 0$ ，通常写为横线下加数字。比如 $[-110]$ 一般写作 $[\bar{1}10]$ 。
- 由于对称性，某些晶向上格点的排列方式相同，是等价的，这个时候用 $\langle l_1 l_2 l_3 \rangle$ 来表示这些晶向。
 - 例如立方格子里的 $[100]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[010]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 等价，记为 $\langle 100 \rangle$ 。



✿ 晶体点阵的所有格点也可以看成是排列在一系列**相互平行**、**等间距**的平面系上，这些平面叫**晶面** (crystal plane)。

✿ 晶面指数的的确定方法：

- ① 在一组相互平行的晶面中任选一个晶面，量出它在三个坐标轴上的截距并用点阵周期 $|\vec{a}_1|$, $|\vec{a}_2|$, $|\vec{a}_3|$ 为单位来量度，记为 x_1 , x_2 和 x_3 。右图红色和蓝色晶面截距分别为：

$$(1|\vec{a}_1|, 2|\vec{a}_2|, 3|\vec{a}_3|) \Rightarrow (x_1, x_2, x_3) = (1, 2, 3)$$

$$(3|\vec{a}_1|, \infty|\vec{a}_2|, 1|\vec{a}_3|) \Rightarrow (x_1, x_2, x_3) = (3, \infty, 1)$$

- ② 写出 x_i 的倒数。假如晶面和某个轴平行，则对应的 $l = \infty$ ，其倒数为 0。

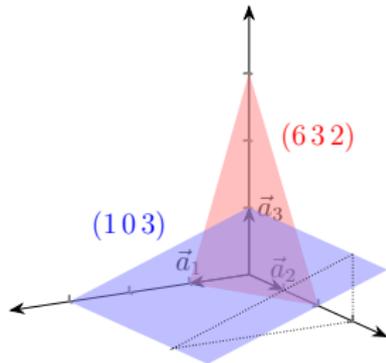
$$\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \frac{1}{x_3}\right) = \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right)$$

$$\left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \frac{1}{x_3}\right) = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\infty}, 1\right)$$

- ③ 将三个倒数分别乘以分母的最小公倍数，把它们化为三个简单整数 h, k, l ，并用圆括号括起，即为该组平面系的晶面指数 (hkl) 。

$$(hkl) = (632) \quad (hkl) = (103)$$

✿ 这种方法定义出的晶面指数也叫“**密勒指数**” (Miller Indices)。



- ❁ 等价的晶面用符号 $\{hkl\}$ 表示，例如立方晶系的(100)、(010)和(001)面等价，记为 $\{100\}$ 。
- ❁ 两个相邻的平行晶面间的垂直距离称为**晶面间距**。几种晶系的晶面间距跟密勒指数 (hkl) 之间的关系：

立方晶系 $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (a = b = c)$

四方晶系 $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2) + \frac{a^2}{c^2} l^2}}, \quad (a = b \neq c)$

六角晶系 $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}, \quad (a = b \neq c)$

正交晶系 $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \quad (a \neq b \neq c)$

❁ 密勒指数越大，则晶面间距越小！

六角晶格的密勒—布拉维指数

- ✿ 六角晶格里面的晶向和晶面的标记方法与其他格子不同，晶体学中采用**四轴定向**的方法，晶向和晶面用**四个数**来标记： $[UVTW]$ 和 $(HKIL)$ ，称为**密勒—布拉维指数**¹⁰ (Miller-Bravais Indices)。顾名思义，四轴定向就是在定晶向或晶面的时候，额外投影到一个新的基矢 \mathbf{a}_s

$$\mathbf{a}_s = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \quad (8)$$

- ✿ 记普通的晶向符号 $[uvw]$ ，密勒—布拉维符号为 $[UVTW]$ ，两者之间的转换关系：

$$U = \frac{2u - v}{3}, \quad V = \frac{2v - u}{3}, \quad T = -(U + V), \quad W = w$$

$$u = 2U + V, \quad v = 2V + U, \quad w = W$$

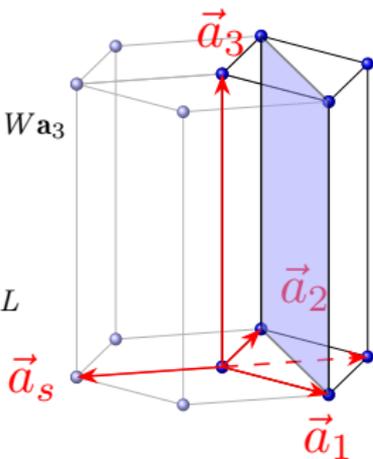
这些转换关系可以通过以下两个方程推导得到：

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3 = U\mathbf{a}_1 + V\mathbf{a}_2 + T\mathbf{a}_s + W\mathbf{a}_3$$
$$T = -(U + V)$$

- ✿ 记普通的晶面符号 (hkl) 与密勒—布拉维符号的转换关系：

$$H = h, \quad K = k, \quad I = -(h + k), \quad l = L$$

比如图中 (110) 面在四个基矢上的截距分别是 $1, 1, -\frac{1}{2}, \infty$ ，截距的倒数 $1, 1, -2, 0$ ，因此其密勒—布拉维指数为： $(11\bar{2}0)$ 。

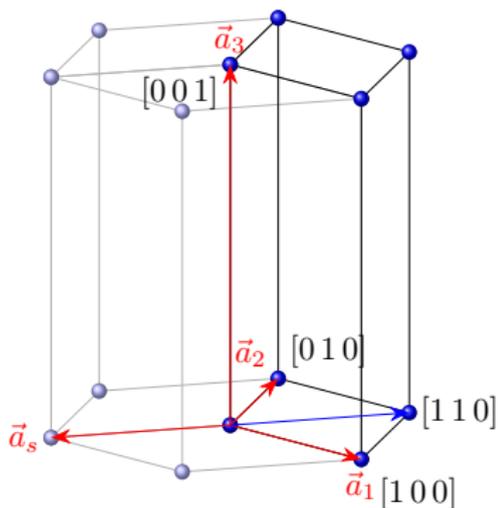


¹⁰<https://mstudent.com/hexagonal-miller-bravais-indices/>

为什么要用 Miller-Bravais 指数

✿ 密勒—布拉维指数可以显示六角晶格的对称性！

比如六角晶格中， $[100]$ 晶向和 $[001]$ 并不等价，而是与 $[110]$ 和 $[010]$ 等价。写成密勒—布拉维指数之后，可以明显看到哪些晶向是等价的，如图所示。



$$[001] \Rightarrow [0001]$$

$$[100] \Rightarrow \left[\frac{2}{3} \frac{-1}{3} \frac{-1}{3} 0 \right] \Rightarrow [2\bar{1}\bar{1}0]$$

$$[\bar{1}00] \Rightarrow \left[\frac{-2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} 0 \right] \Rightarrow [\bar{2}110]$$

$$[010] \Rightarrow \left[\frac{-1}{3} \frac{2}{3} \frac{-1}{3} 0 \right] \Rightarrow [\bar{1}2\bar{1}0]$$

$$[0\bar{1}0] \Rightarrow \left[\frac{1}{3} \frac{-2}{3} \frac{1}{3} 0 \right] \Rightarrow [1\bar{2}10]$$

$$[110] \Rightarrow \left[\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{-2}{3} 0 \right] \Rightarrow [11\bar{2}0]$$

$$[\bar{1}\bar{1}0] \Rightarrow \left[\frac{-1}{3} \frac{-1}{3} \frac{2}{3} 0 \right] \Rightarrow [\bar{1}\bar{1}20]$$

1 什么是晶体

2 晶体点阵

- 布拉维格子
- 单胞、原胞、惯用晶胞
- Wigner-Seitz 原胞
- 晶向和晶面

3 倒易空间和倒易点阵

- 倒易点阵
- 布里渊区

- ✿ 晶体中的很多性质，比如电子云密度、离子实产生的势场等，都是三维空间的**周期函数**，一般地可以写成：

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \sum_{n_3}^{\infty} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad \mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (n_i \in \mathbb{N}) \quad (9)$$

其中 $v(\mathbf{r})$ 定义在**单胞** (unit cell) 中。对于任意的格矢 \mathbf{R}_m ,

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}) \quad (10)$$

- ✿ 周期性函数既可以在**实空间**表示，也可以在波矢空间 (**倒易空间**) 进行表示，两者通过傅里叶变换 (Fourier transform, FT) 进行转换：

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{\text{crys}}} \int_{\text{crys}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \longleftrightarrow \quad V(\mathbf{r}) = \int_{\text{k-space}} \tilde{V}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (11)$$

这里 Ω_{crys} 是**整个晶体的体积**。

✿ 具体展开傅里叶变换，我们可以得到

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{\text{crys}}} \int_{\text{crys}} \sum_{n_1, n_2, n_3} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (12)$$

$$= \frac{1}{\Omega_{\text{crys}}} \sum_{n_1, n_2, n_3} \int_{\text{cell}} v(\boldsymbol{\tau}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} d\boldsymbol{\tau} \quad (13)$$

$$= \left[\frac{1}{N_{\text{cell}}} \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \right] \cdot \left[\frac{1}{\Omega_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} v(\boldsymbol{\tau}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}} d\boldsymbol{\tau} \right] \quad (14)$$

记上面红色项为 $\lambda(\mathbf{k})$ ，利用 $V(\mathbf{r})$ 的周期性，移动任意的格矢 \mathbf{R}_m ，我们可以得到如下关系

$$\lambda(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \lambda(\mathbf{k}) \Rightarrow \lambda(\mathbf{k}) \left[1 - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \right] = 0 \quad (15)$$

显然 $\lambda(\mathbf{k})$ 不能为 0，因此我们可以推出以下关系式

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} = 1 \quad \forall m \in \mathbb{N} \quad (16)$$

✿ 倒易空间（波矢空间）的波矢取值不是连续的！为表区别，我们将用 \mathbf{G} 代替 \mathbf{k} 来表示满足条件的波矢。

定义

对于布拉维格子中的所有格矢 \mathbf{R}_n , 满足

$$e^{-i\mathbf{G}_L \cdot \mathbf{R}_m} = 1 \quad (17)$$

或者

$$\mathbf{G}_L \cdot \mathbf{R}_m = 2\pi n \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (18)$$

的全部 \mathbf{G}_L 的端点的集合, 称为该布拉维格子 (正格子或正点阵) 的倒格子 (倒易点阵)。

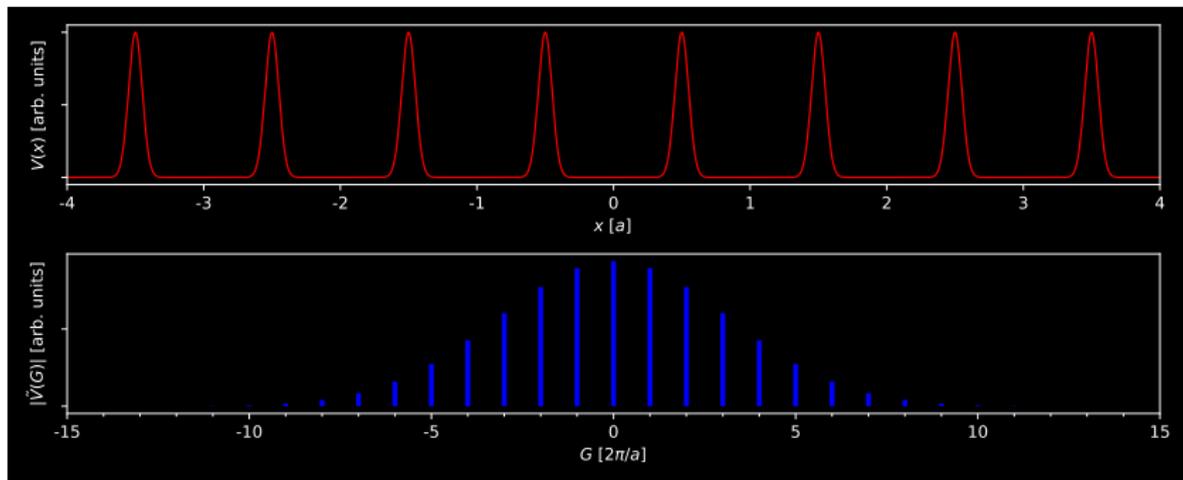
❁ 周期性函数 $V(\mathbf{r})$ 及其傅里叶变换

$$\tilde{V}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\text{uc}} v(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (19)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_L \tilde{V}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (20)$$

一维布拉维格子上的周期性函数

$$\begin{aligned} R_m &= ma \\ G_L &= \frac{2\pi}{a}L \end{aligned} \quad (L, m \in \mathbb{N}) \quad (21)$$



- 一般情况下， $\tilde{V}(G)$ 在倒空间是逐渐收敛的，超过一定截断 G_c ， $\tilde{V}(G)$ 的强度可忽略。
- $V(x)$ 在实空间越平滑（峰越宽），则 $\tilde{V}(G)$ 在倒空间收敛越快；反之实空间峰越窄，则收敛越慢。

✿ 根据定义，我们知道倒格矢满足如下关系

$$\mathbf{G}_L \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi L_1, \quad \mathbf{G}_L \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi L_2, \quad \mathbf{G}_L \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi L_3 \quad (L_i \in \mathbb{N}) \quad (22)$$

因此，我们可以把倒格矢写成

$$\mathbf{G}_L = L_1 \mathbf{b}_1 + L_2 \mathbf{b}_2 + L_3 \mathbf{b}_3 \quad (23)$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (24)$$

☞ 根据式(23)，倒格子是倒易空间中以 \mathbf{b}_i 为基矢的布拉维格子！

记正点阵和倒易点阵的基矢分别为 \mathbf{a}_i 和 \mathbf{b}_i , 则

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (25)$$

对于三维的情况,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (26)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad (27)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (28)$$

其中, Ω 为正点阵单胞的体积:

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (29)$$

✿ 把正格子和倒格子的基矢写成矩阵的形式

$$A = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{b}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} \quad (30)$$

根据定义(25)，我们显然可以得到如下关系

$$A \cdot B^T = 2\pi \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} B &= 2\pi (A^{-1})^T \\ A &= 2\pi (B^{-1})^T \end{aligned} \quad (31)$$

即倒格子基矢矩阵和正格子基矢矩阵**互为逆矩阵转置乘上 2π** ，也即**正点阵和倒易点阵是互易的**。

✿ 正格子和倒格子的单胞的体积，根据式(29)可以写成矩阵的行列式

$$\Omega = \det A; \quad \Omega^* = \det B \quad (32)$$

显然，两者之间的关系为

$$\Omega \cdot \Omega^* = (2\pi)^3 \quad (33)$$

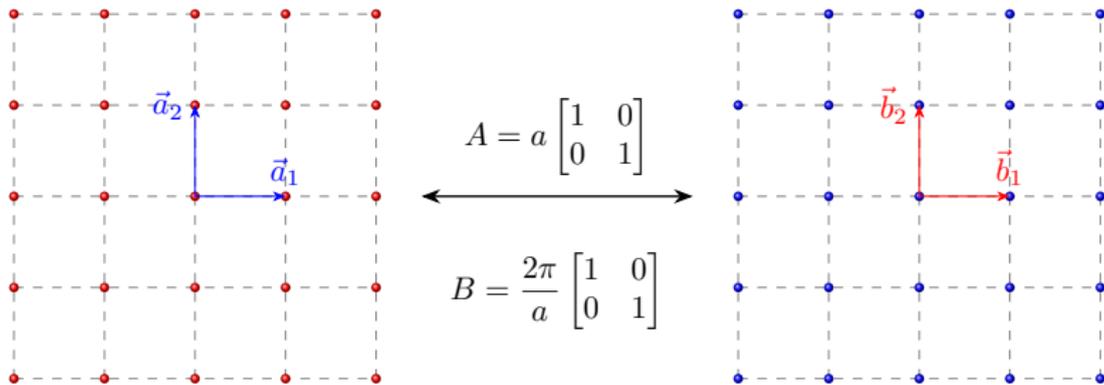
☞ 正点阵单胞体积**越大**，倒格子单胞体积就**越小**！

✿ 从定义出发证明正点阵和倒易点阵互易：

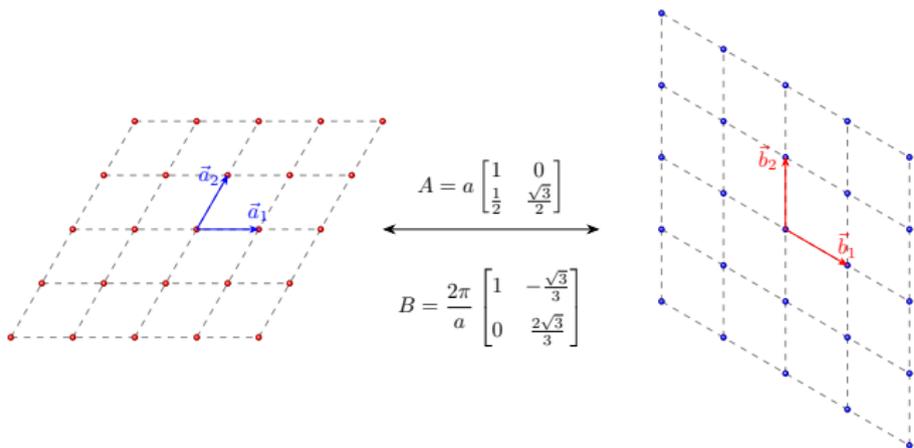
$$\begin{aligned}
 \mathbf{c}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)} = \frac{2\pi}{\Omega^*} \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega^*} \left(\frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad \Leftarrow \quad \mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c} \\
 &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^2 \Omega^*} [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2] \mathbf{a}_1 - [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_1] \mathbf{a}_2 \\
 &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega \Omega^*} \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_1
 \end{aligned} \tag{34}$$

同理可证， $\mathbf{c}_2 = \mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{c}_3 = \mathbf{a}_3$ 。

✿ 二维正方格子



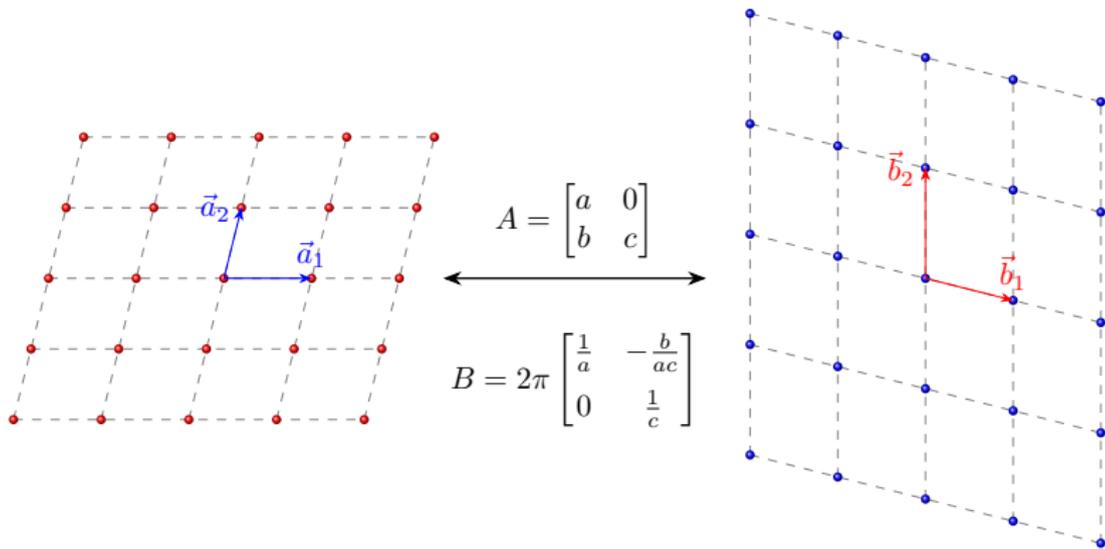
❁ 二维六角格子



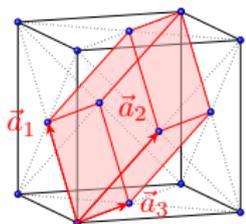
❁ 三维六方晶格

$$A = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad B = 2\pi \begin{bmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{\sqrt{3}}{3a} & 0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{bmatrix} \quad (35)$$

❁ 二维斜方格子



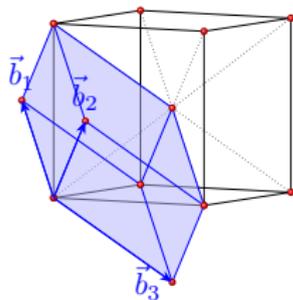
❁ 面心立方 (FCC)



$$A = a \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

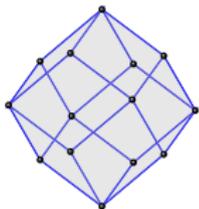


$$B = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

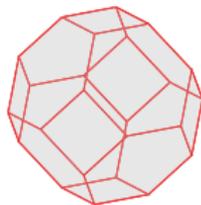


❁ 面心立方 (FCC) 的倒格子是体心立方 (BCC)，反之体心立方的倒格子是面心立方。

- ✿ 一般称倒格子的 Wigner-Seitz 原胞为**第一布里渊区** (First Brillouin Zone, FBZ)。关于 Wigner-Seitz 原胞的作图, 请参见**之前的章节**。



BCC FBZ



FCC FBZ

注意: BCC 正格子的倒格子是 FCC, 因此 BCC 正格子的 FBZ 是 FCC 的 Wigner-Seitz 原胞。反之, FCC 正格子的 FBZ 是 BCC 的 Wigner-Seitz 原胞。

- ✿ 各种倒格子的第一布里渊区, 以及布里渊区中的高对称点、高对称路径命名方式参见:

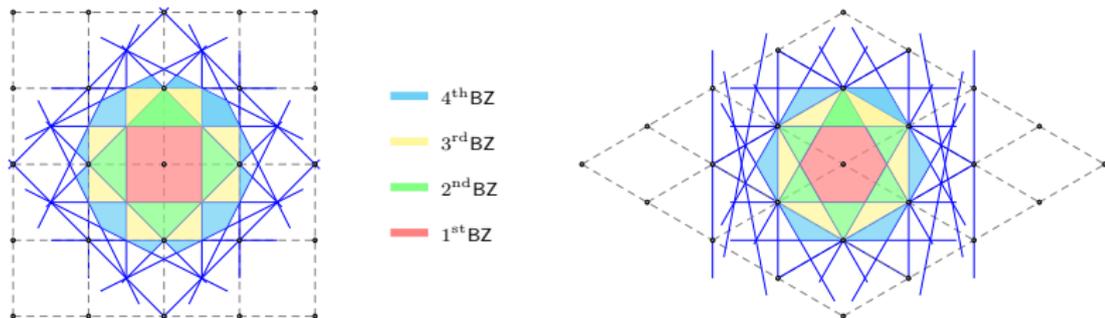
- ✿ “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”, *Computational Materials Science*, **49**, 299–312 (2010)
- ✿ Atomic Simulation Environment, ASE
- ✿ SeeK-path: the k-path finder and visualizer
- ✿ Wiki: Brillouin Zone

高阶布里渊区

- ✿ n 阶布里渊区可以定义为由那些从原点出发并且刚好跨越了 $n - 1$ 个布拉格面 (Bragg plane, 即原点到格点的垂直平分面) 的点组成的区域。

"Alternatively, the n -th Brillouin Zone can be defined as the set of points that can be reached from the origin by **crossing $n - 1$ Bragg planes, but no fewer.**"

— Ashcroft/Mermin book, P.163



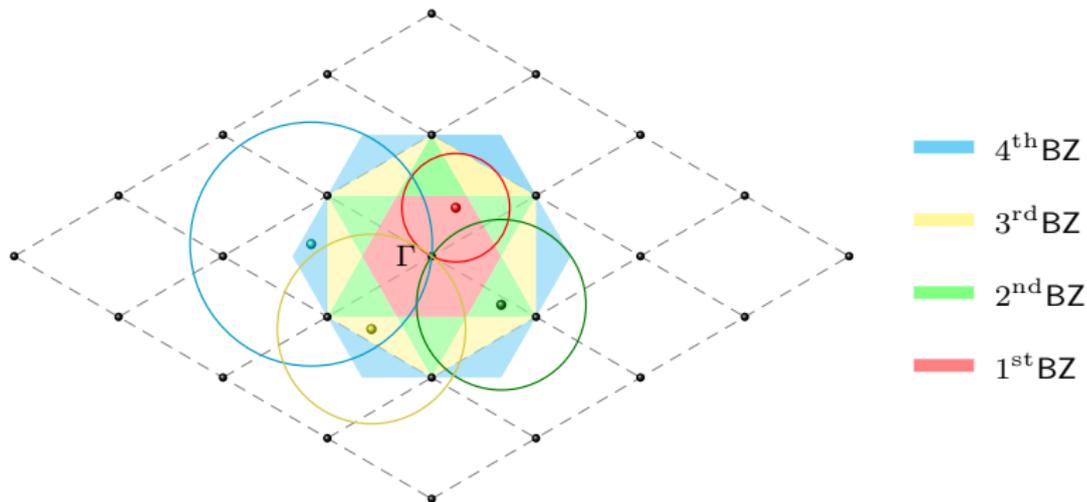
- ✿ 从原点出发, 拉一条线到 k 点, 如果这条线与 n ($n \geq 0$) 个布拉格面 (图中蓝色的线) 相交, 则这个 k 点就属于 $n + 1$ 阶布里渊区。

- ☞ n 阶布里渊区都是原胞 (*primitive cell*), 因此拥有相同的体积。
- ☞ 各阶布里渊区都是关于原点 Γ 对称的!

✿ 或者说 \mathbf{k} 属于 n 阶布里渊区，当且仅当有 $n-1$ 个 $\mathbf{G} \neq 0$ 满足以下关系式：

$$|\mathbf{k}| < |\mathbf{k} - \mathbf{G}| \quad (36)$$

换句话说，以 \mathbf{k} 为圆（球）心，有 $n-1$ 个格点 $\mathbf{G} \neq 0$ 落在这个这个圆（球）内，则 \mathbf{k} 属于 n 阶布里渊区。如下图所示：



- ✿ 布里渊区的边界是原点 Γ 与某些倒格矢 \mathbf{G}_L 连线的垂直平分面，即布里渊区边界上的点 \mathbf{k} 与原点 Γ 和 \mathbf{G}_L 等距：

$$|\mathbf{k} - \mathbf{G}_\Gamma| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}_L| \quad (37)$$

$$\Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = (\mathbf{k} - \mathbf{G}_L) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{G}_L) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_L + \mathbf{G}_L \cdot \mathbf{G}_L \quad (38)$$

$$\Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_L = \frac{1}{2} \mathbf{G}_L^2 \quad (39)$$

- ☞ 式(39)称为布里渊区的界面方程。

倒格矢与晶面

✿ 可以证明倒格矢 $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ 垂直晶面 (hkl) ，即晶面 (hkl) 的法线方向跟倒格矢 \mathbf{G}_{hkl} 平行。

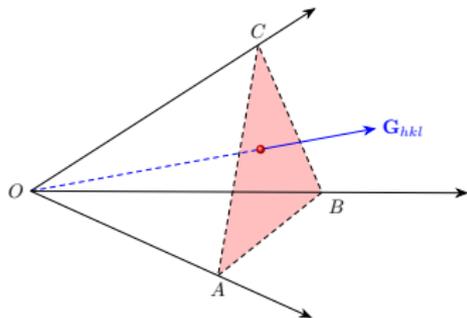
① 假设晶面 (hkl) 跟三个晶轴的截距分别是 (x_1, x_2, x_3) ， x_i 的最小公倍数是 X

$$h = \frac{X}{x_1}, \quad k = \frac{X}{x_2}, \quad l = \frac{X}{x_3} \quad (40)$$

② 可以证明 \mathbf{G}_{hkl} 跟 \vec{AB} 垂直，即

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{hkl} \cdot \vec{AB} &= \mathbf{G}_{hkl} \cdot \left(\frac{X}{k} \mathbf{a}_2 - \frac{X}{h} \mathbf{a}_1 \right) \\ &= X(\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2 - \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1) = 0 \end{aligned}$$

同理，倒格矢 \mathbf{G}_{hkl} 跟 \vec{BC} 和 \vec{CA} 垂直，因此倒格矢 \mathbf{G}_{hkl} 垂直晶面 (hkl) 。



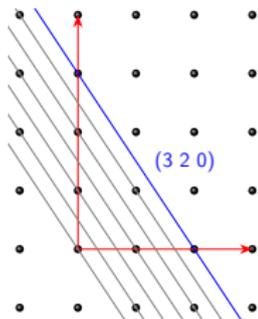
$$\begin{aligned} \vec{OA} &= \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 & \vec{OB} &= \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 & \vec{OC} &= \frac{1}{l} \mathbf{a}_3 \\ \vec{AB} &= \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 - \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 & \vec{BC} &= \frac{1}{l} \mathbf{a}_3 - \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 & \vec{CA} &= \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 - \frac{1}{l} \mathbf{a}_3 \end{aligned}$$

✿ 两个晶面的夹角就是法线之间的夹角：

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{G}_{uvw}}{|\mathbf{G}_{hkl}| \times |\mathbf{G}_{uvw}|} \quad (41)$$

✿ 当一个晶面 (hkl) 从一个晶面移动到相邻的晶面时，晶面与晶轴截距的变化量

$$(\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3) = \frac{1}{X}(x_1, x_2, x_3)$$



显然晶轴截距变化量在晶面法线方向的投影就是晶面层间距 d_{hkl}

$$d_{hkl} = \Delta x_1 \mathbf{a}_1 \cdot \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 \cdot \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (42)$$

- ✿ 假设正格子基矢的矩阵为 A ，则倒格子基矢矩阵就是 $B = 2\pi(A^{-1})^T$ ，记行矩阵 $v = (h, k, l)$ ，则

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|vB|} \quad (43)$$

```

In [61]: import numpy as np

In [62]: a = 1; c = 2

In [63]: def d_hkl_hex(a, c, h=1, k=1, l=1):
...:     return a / np.sqrt(4/3*(h**2 + h*k + k**2) + (a/c)**2 * l**2)
...:

In [64]: def d_hkl_hex_mat(a, c, h=1, k=1, l=1):
...:     A = np.array([[a, 0, 0], [-0.5*a, np.sqrt(3)/2*a, 0], [0, 0, c]])
...:     B = np.linalg.inv(A).T
...:     hkl = np.array([h,k,l])
...:     return 1./np.linalg.norm( hkl @ B)
...:

In [65]: d_hkl_hex(a,c, h=1, k=1, l=1), d_hkl_hex_mat(a,c, h=1, k=1, l=1)
Out[65]: (0.48507125007266594, 0.4850712500726658)

In [66]: d_hkl_hex(a,c, h=1, k=2, l=3), d_hkl_hex_mat(a,c, h=1, k=2, l=3)
Out[66]: (0.29382126412463505, 0.29382126412463505)

```

谢谢!