

固体物理学

2024年春季

晶体的结构

冯济

北京大学物理学院, 量子材料科学中心

`jfeng11@pku.edu.cn`

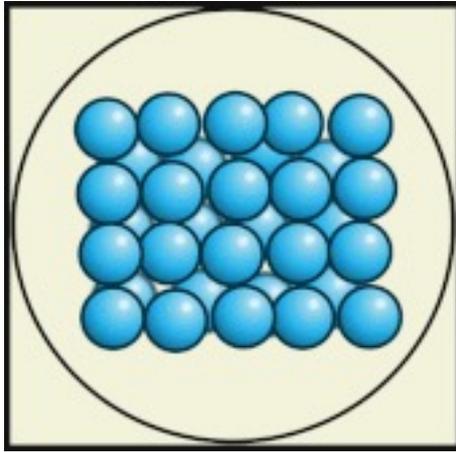
参考

- 《固体物理学》 黄昆
- *Mathematical theory of the symmetry in solids.* Bradley and Cracknell.
- 《物理学中的群论》 马中骥
- <https://opengeology.org/>

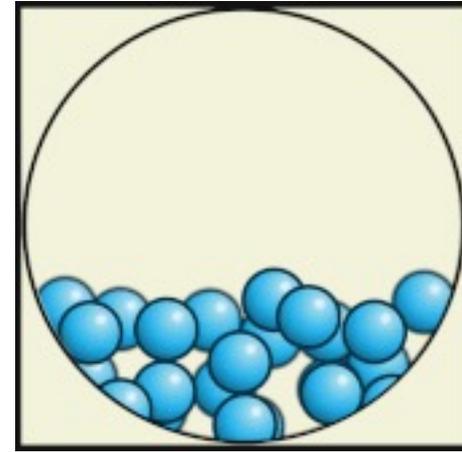
目录

- 背景、简介和历史
- 对称变换和对称性, 点群
- 平移, 布拉维格子, 晶体的对称性
- 7大晶系和14种布拉维格子, 空间群
- 对称性和宏观物性
- 晶面, 倒格子, 布里渊区
- 晶体结构的实验测定

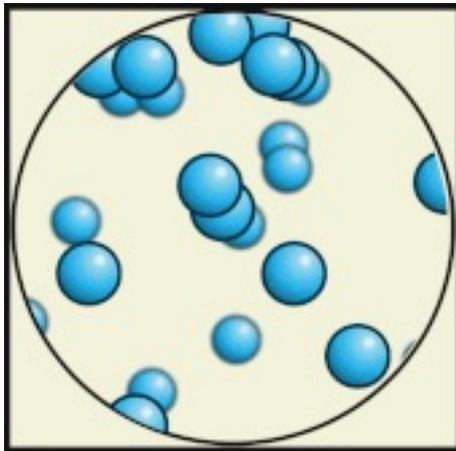
基本物态：固体，液体，气体，等离子体



固体：结构刚度



液体：几乎不可压缩流体



气体：可压缩流体

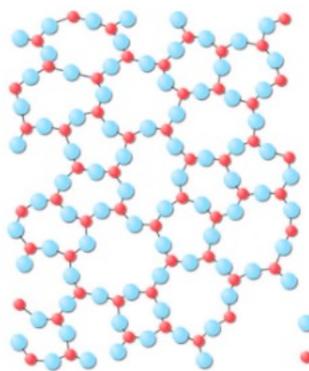


等离子体：电离的气体

图源：维某基

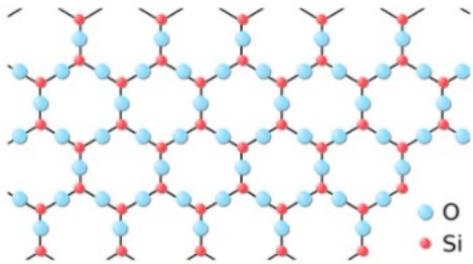
固体按结构分类

- 固体, 根据其构成粒子(原子、离子 等)在空间的排列形式, 可以划分为晶体和非晶体
- 晶体: 任何具有离散衍射谱的固体[Acta Crystallogr. A. 48, 922-946 (1992)], 包括传统晶体和准晶体

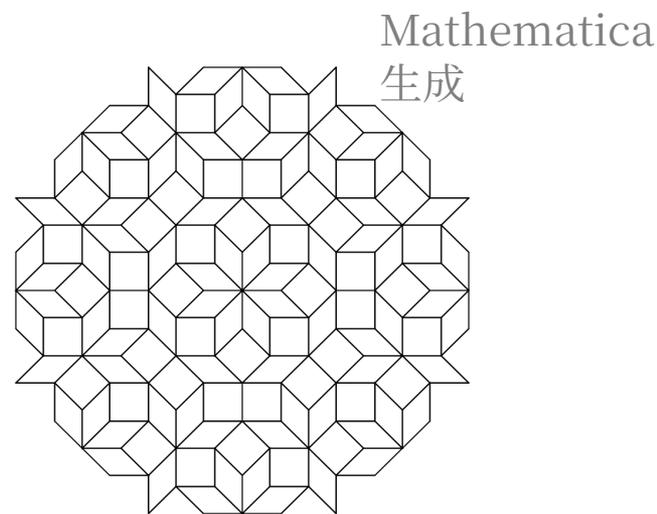


SiO₂: 石英
非晶体, 具有短程序, 没有长程序

图源: 维某基



SiO₂: 水晶
晶体, 具有长程序, 原子周期排列



Ammann tiles
准晶体, 具有长程序, 原子排列不具有周期性

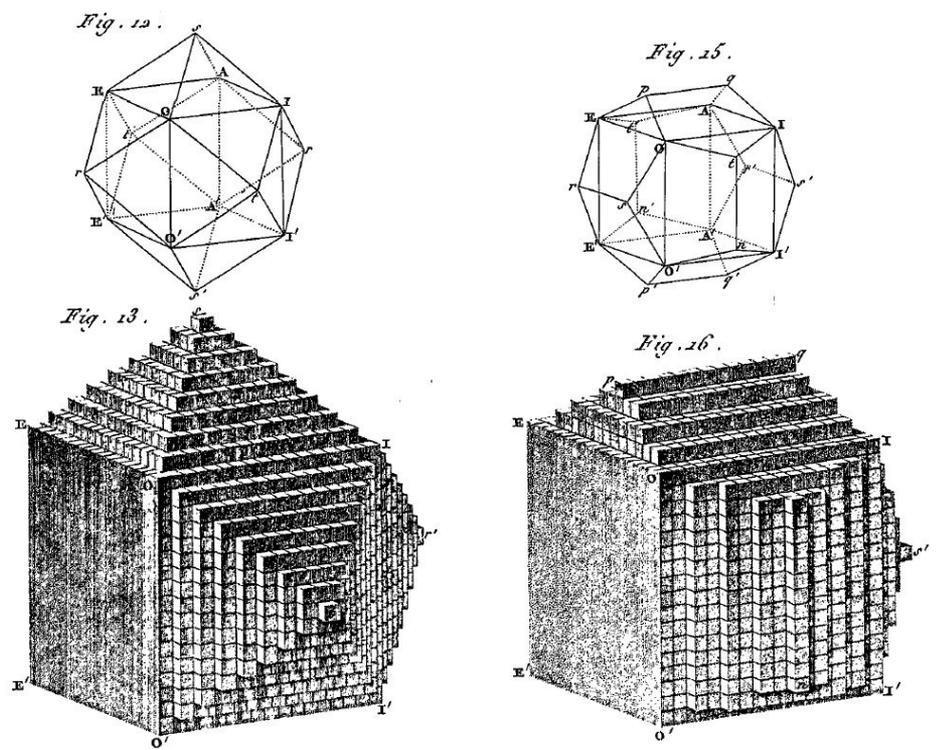
晶体的结构

法国晶体学家阿贝·阿宇伊 (René Just Haüy, 1743–1822) 所著的《晶体学的研究》中, 展示了对微观晶胞的猜想, 以及如何通过晶胞的排列构造出不同取向的晶体表面。



图源: 维某基

愚人金, 立方黄铁矿 FeS_2



图源: 《晶体学的研究》

晶体衍射：冯-劳厄

- 马克斯·冯-劳厄猜测电磁波可能在晶体中引起衍射或者干涉现象. 他的同事理论家索末菲并不相信, 于是索末菲的助手弗里德利赫和倪平动手做了实验, 结果恰恰证明了劳厄的猜想, 穿过晶体的 X 射线发生了衍射.
- 1912 年, 冯-劳厄提出了 X 射线通过晶体的衍射的数学公式, 称为冯-劳厄方程. 这一现象不仅说明了 X 射线的波动特性, 更揭示了晶体的本质对称性 – 离散平移对称性. 冯-劳厄因此在 1914 年获得诺贝尔物理学奖.

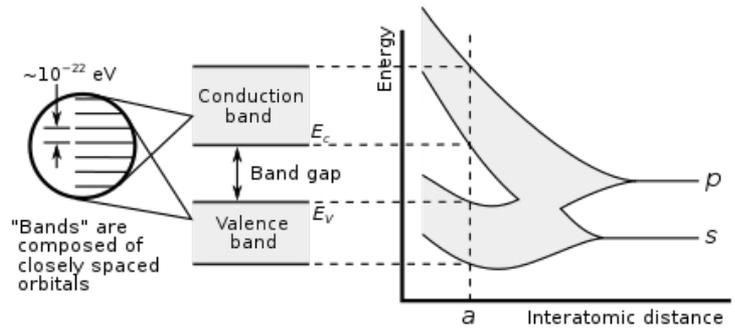
晶体衍射：布拉格父子

- 1912 年, 22 岁的劳伦斯·布拉格提出晶体衍射的布拉格定律, 建立了 X 射线波长和晶体中晶面间距的关系. 他的父亲威廉·布拉格建造了实验装置, 可以精准旋转晶体并测定反射光的能量.
- 父子二人合作, 利用这套装置测定了一系列简单晶体的晶面间距. 这是固体物理学上的一个重要里程碑, 开启了人们利用衍射实验探测物质微观结构的不断探索, 进而为建立物质的微观理论奠定了基础. 因此项贡献, 布拉格父子获得 1915 年诺贝尔物理学奖

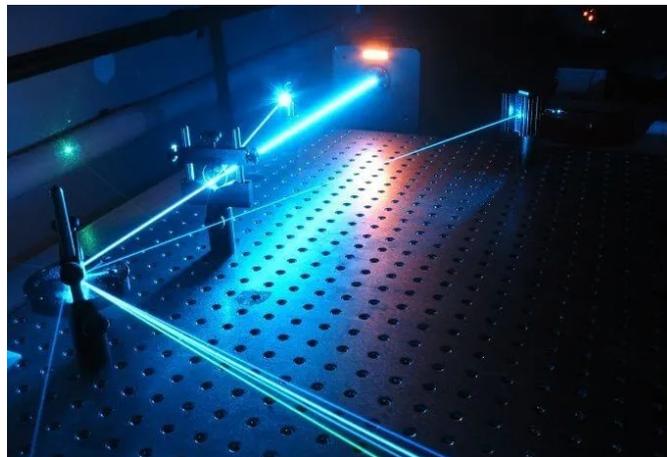
为什么需要了解晶体和其对称性？

- 物理规律必须尊重对称性
- 对称性与守恒量
- 内在对称和对称破缺

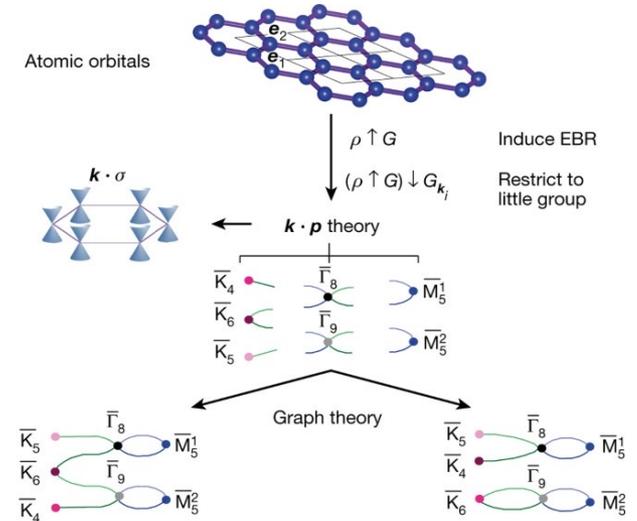
能带论



宏观物性

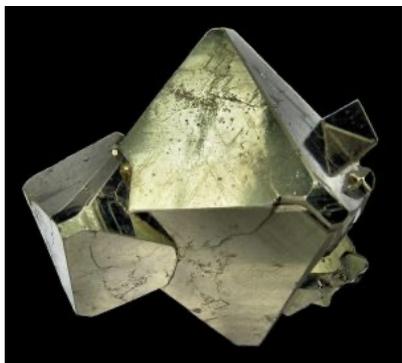


拓扑量子化学



晶体的对称性

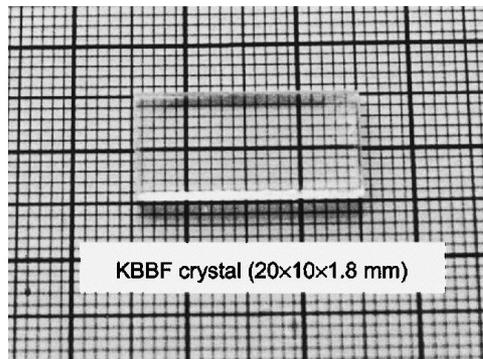
- 晶体的宏观形态反映了晶体的微观对称性



黄铁矿 FeS_2 , 立方晶系



绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, 六方晶系



KBBF, 菱方方晶系
Opt. Mater., 26, 425 (2004)



鱼眼石, 四方晶系



硫矿石, 正交晶系



石膏硫酸钙, 单斜晶系

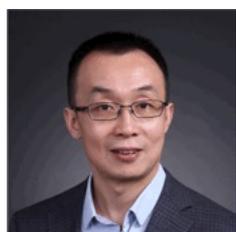


蔷薇辉石, 单斜晶系

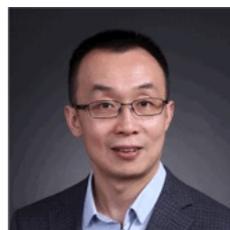
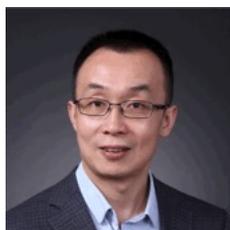
图源: <https://opengeology.org/>

对称变换

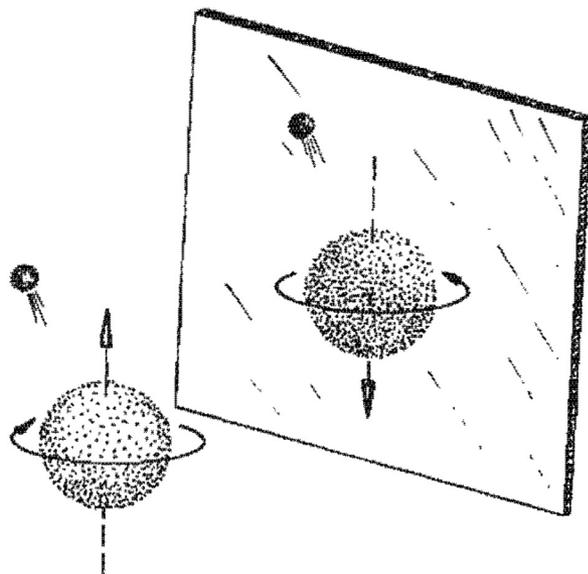
- 对称变换是(时)空间的几何变换, 在对称变换下, 任意两点之间的距离不变. 几何的对称变换也称为**保距映射**.



对称变换



仿射变换

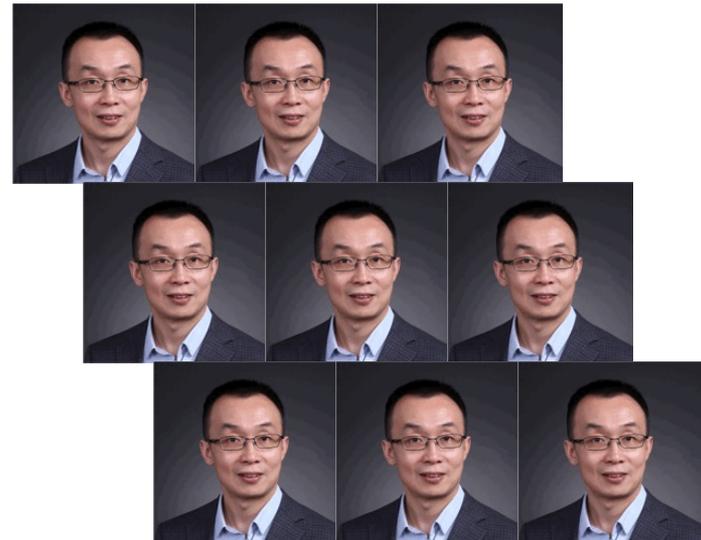
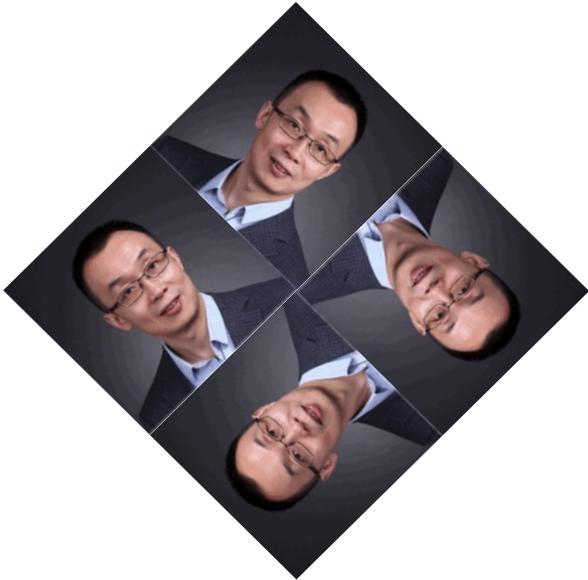


宇称不守恒

图源: *Fearful symmetry*. A. Zee

对称性

- 如果一个物体在一个对称变换下形成的像与原像完全重合, 我们说这个物体具有这一变换对应的对称性.
- 本章讨论的对称变换包括平移、旋转, 空间反演和镜面反射, 以及以上操作的复合变换.



旋转和旋转对称性

- 旋转变换 $C(\phi, \hat{n})$ 作用下, 体系绕旋转轴 \hat{n} 转动角度 ϕ . 记作

$$C_p(\hat{n}) = C(\phi = 2\pi/p, \hat{n})$$

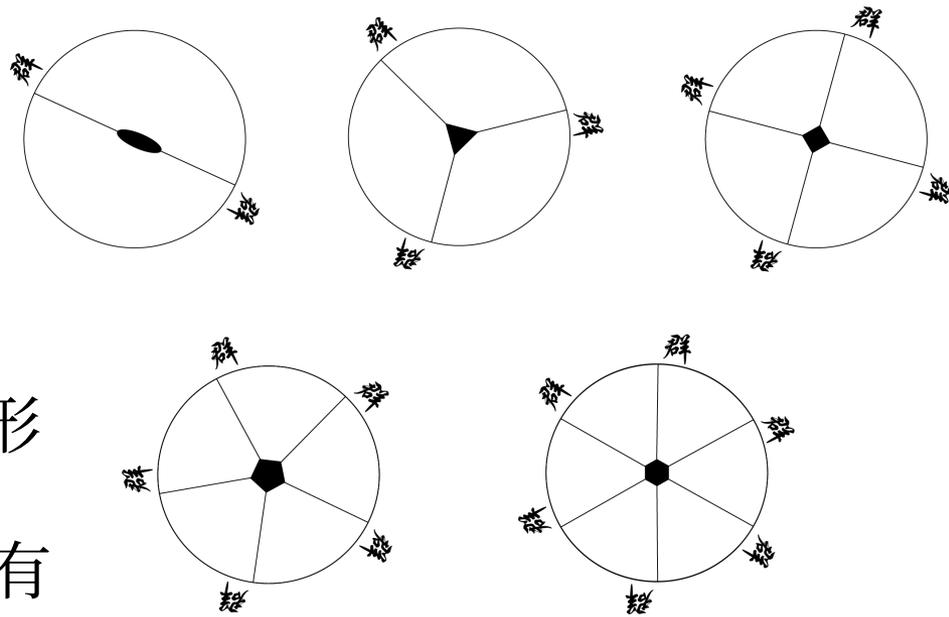
$$C_p^p(z) = C_1(z) = e$$

e 为恒等变换

- 在 $C_p(\hat{n})$ 变换下不变的几何图形具有 p 次旋转对称性, 或者说具有

p 次旋转轴

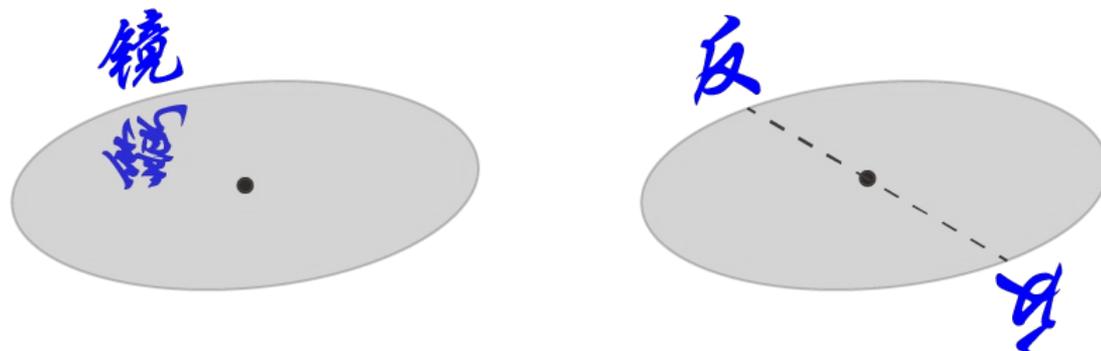
- $C_p(\hat{n})$ 不会改变图形的手性, 称为正规旋转.



$n = 2, 3, 4, 5, 6$

镜面反射和中心反演

- 镜面反射 (σ) 和中心反演 (i), 作用后体系的手性发生反转



- 改变体系手性的对称变换称为瑕旋转.
- 正规旋转可以通过物体的实际运动来实现, 而瑕旋转不能通过实际的物体运动实现.
- 一些文献中, 正规和瑕旋转统称为旋转

复合变换

- 我们可以对一个物体依次进行两次或多次对称变换, 显然这样的复合操作也是保距映射, 因此也是对称变换

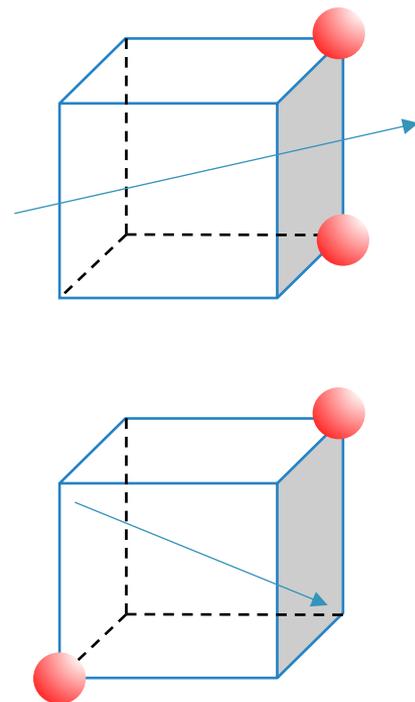
$$C_6(z)C_6(z) = C_6^2(z) = C_3(z)$$

$$C_2(x)C_2(y) = C_2(z)$$

- 旋转的复合不一定对易. 例如

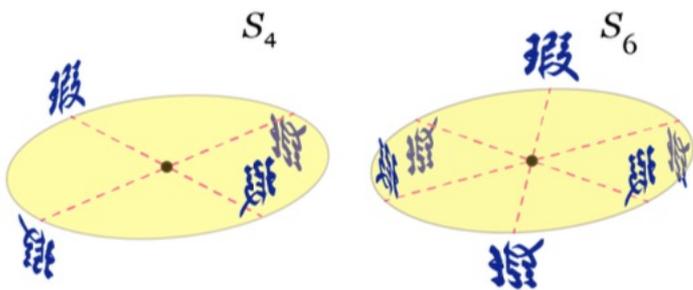
$$C_4(z)C_2(x) = C_2([1, 1, 0]^T)$$

$$C_2(x)C_4(z) = C_2([1, -1, 0]^T)$$



正规旋转和瑕旋转的复合

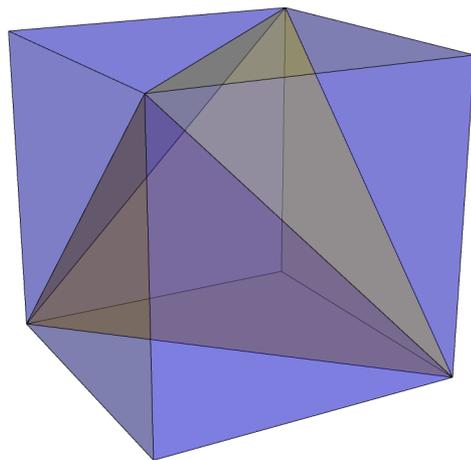
- 可以将正规旋转和瑕旋转复合，形成新的瑕旋转变换
- S_{2m} 度旋转反射(roto-reflection, spiegel 德语, 镜子)



$$S_{2m}(\hat{n}) = \sigma(\hat{n})C_{2m}(\hat{n})$$

$$S_{2m}^2(\hat{n}) = C_m(\hat{n})$$

- 具有 S_{2m} 对称的物体，不一定具有 C_{2m} 对称性



点群对称变换

- 点群对称变换下，空间中至少有一点不发生移动
- 对于点群对称变换 $\alpha: \mathbf{r}' = \alpha(\mathbf{r})$ 为线性变换(?), 可以表示为

$$\mathbf{r}' = M(\alpha)\mathbf{r} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{xz} \\ M_{yx} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{zy} & M_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

- 保距变换: $\|\mathbf{r}\| = \|\alpha(\mathbf{r})\|$, 要求 $M(\alpha)$ 为正交矩阵:

$$M(\alpha)^T = M(\alpha)^{-1}$$

距离不变 $\sqrt{(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} = \sqrt{(x_i - y_i)(x_i - y_i)}$

$$= \sqrt{M_{ij}M_{ik}(x_j - y_j)(x_k - y_k)}.$$
$$\Rightarrow M_{ij}M_{ik} = \delta_{jk}$$

旋转对应的正交矩阵

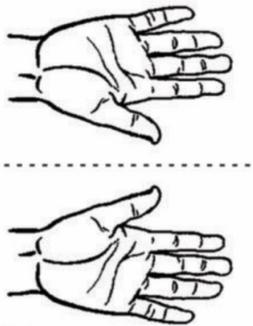
绕z轴旋转

$$M(C(z, \phi)) = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) & 0 \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

恒等元

$$M(e) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

垂直于z的镜面反射

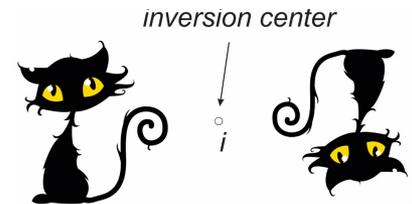


$$m(z) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

$$M(m(z)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

中心反演

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

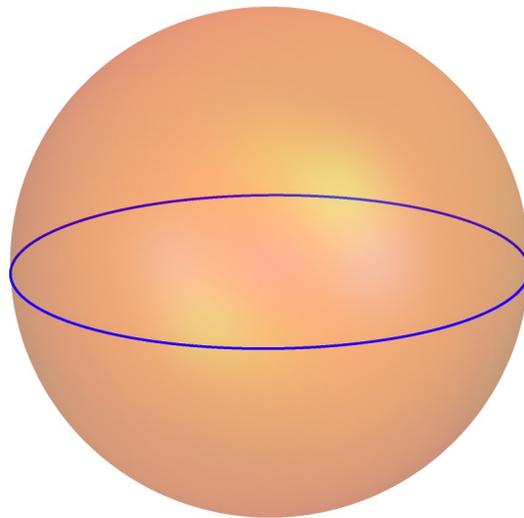


$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

对称群

- 一个几何物体所具有的所有对称性对应的对称变换的集合, 称为对称群.
- 3维空间的旋转变换的表示矩阵通过矩阵乘法形成正交群 $O(3)$

$$\det(MM^T) = 1 \Rightarrow \det(M) = \begin{cases} 1, & \text{正规旋转} \\ -1, & \text{瑕旋转} \end{cases}$$



群的概念

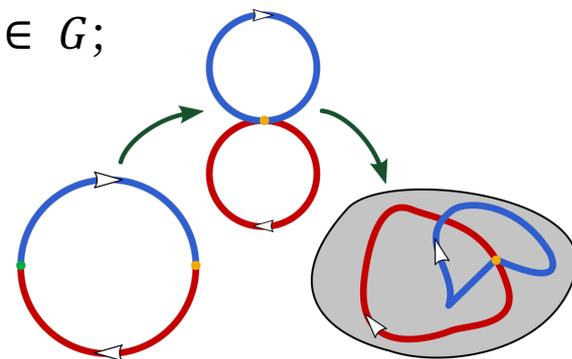
- 群是代数学概念. 设有一个集合 $G = \{g_1, g_2, \dots\}$, 若满足如下条件, 则此集合称为群

- **封闭性**: 其元素具有二元运算, 称为群的乘法, $g_i g_j \in G$;

- **结合律**: $g_i (g_j g_k) = (g_i g_j) g_k$;

- **存在恒等元**: $e \in G, e g_i = g_i e = g_i$;

- **任意 $g \in G$ 有逆元**: $g^{-1} \in G, g g^{-1} = g^{-1} g = e$.



闭合曲线(的等价类)
形成同伦群

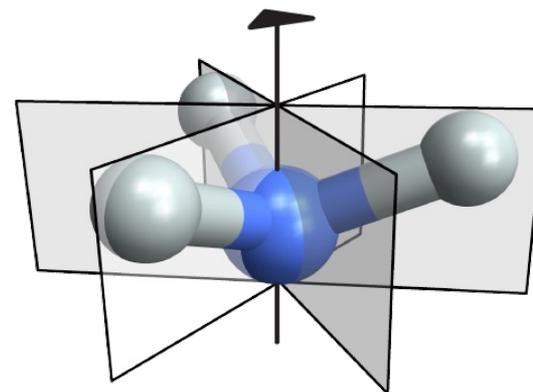
- 群的元素称为群元素, 或者简称群元. 显然, 恒等元 e 是自己的逆. 恒元是唯一的, 群元的逆都是唯一的. 群元的数量称为群的阶数.
- 一般来说, 群的乘法不需要是对易的, $g_i g_j \neq g_j g_i$. 如果一个群的每一对群元都是对易的, 这个群称为阿贝尔群

点群

- 只由点群对称性构成的对称群称作点群. 点群中一定有一个点是不动的.

- 氨分子 NH_3 的对称群称为 C_{3v} , 阶数为6:

- 三重旋转 C_3 , $C_3^2, C_3^3 = e$,
- 通过三重旋转轴和 N-H 键的的镜面 $\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$.



- C_{3v} 点群的乘法表

	e	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
e	e	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	e	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_3^2	C_3^2	e	C_3	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	e	C_3	C_3^2
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}	C_3^2	e	C_3
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}	C_3	C_3^2	e

点群对称性和点群的命名

- 两种命名约定俗成：**熊夫利记号**和**赫尔曼-莫甘记号**
 - 熊夫利记号(Schoenflies notation):得名于德国数学家 Arthur Moritz Schoenflies
 - 赫尔曼-莫甘记号(Hermann-Mauguin notation):得名于德国晶体学家赫尔曼·卡尔(Carl Hermann, 于1928年提出)和法国矿物学家查尔斯-维克多克·莫甘(Charles-Victor Mauguin 于1931年修改)。1935年,在国际晶体学手册(International Tables For Crystallography)发表第一版时,赫尔曼-莫甘记号被采用为标准记法,因而赫尔曼-莫甘记号也被称作国际记号(International notation)
 - 相比于熊夫利记号,赫尔曼-莫甘记号(国际记号)在晶体学中更加常用,其原因在于赫尔曼-莫甘记号更易于包含平移对称的元素,且指定了对称轴的方向。

点群的熊夫利记号

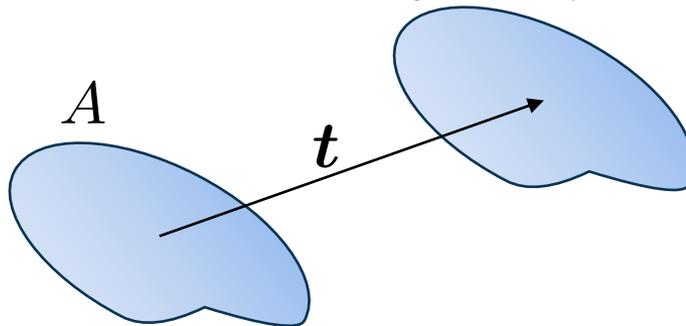
- C_i : 仅有空间反演,
- C_s : 仅有镜面反射
- C_n (循环, *cyclic*)表示该群有一个 n 重旋转轴
- C_{nh} 表示该群除 n 重旋转轴外还有一个与之垂直的镜面
- C_{nv} 表示该群除 n 重旋转轴外还有一个与之平行的镜面
- S_{2n} 表示该群含 $2n$ 重旋转-反射轴
- D_n (二面体, *dihedral*): 有一条 n 重旋转轴和 n 根垂直于这条主轴的二重轴
- D_{nh} : D_n 群加上一个与 n 次旋转轴垂直的镜面
- D_{nd} : D_n 群加上 n 个通过 (包含) n 次旋转轴的镜面(dihedral mirror planes)
- 立方群:
 - **T四面体群**. T_d 群有四面体的对称性, T 群不包含旋转镜面反射对称, T_h 则是 T 群加上镜面对称。
 - **O八面体群**, O_h 群具有八面体或者立方体的对称性, O 则没有群旋转镜面反射对称。
- 更高的点群: 在一般晶体中不会出现. 如20面体群, I, I_d, I_h , 只在准晶中需要考虑

平移对称性

- 理想晶体具有空间周期性, 在空间中无限延伸, 具有离散平移对称性. 因此, 晶体的对称性不能由点群对称性所完全描述, 而必须考虑平移对称性.
- 正是由于具有平移对称性, 晶体与有限尺寸的物质 (分子, 团簇) 呈现出完全不同的元激发和物性, 因此平移对称性是固体物理中的基本概念之一

- 平移变换:

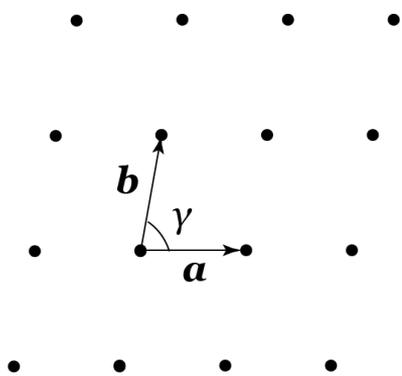
$$T_t A = \{ \mathbf{r} + \mathbf{t} | \forall \mathbf{r} \in A \}$$



布拉维格子

- 布拉维格子是在空间中周期排列的离散点阵

- 二维布拉维格子 $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$

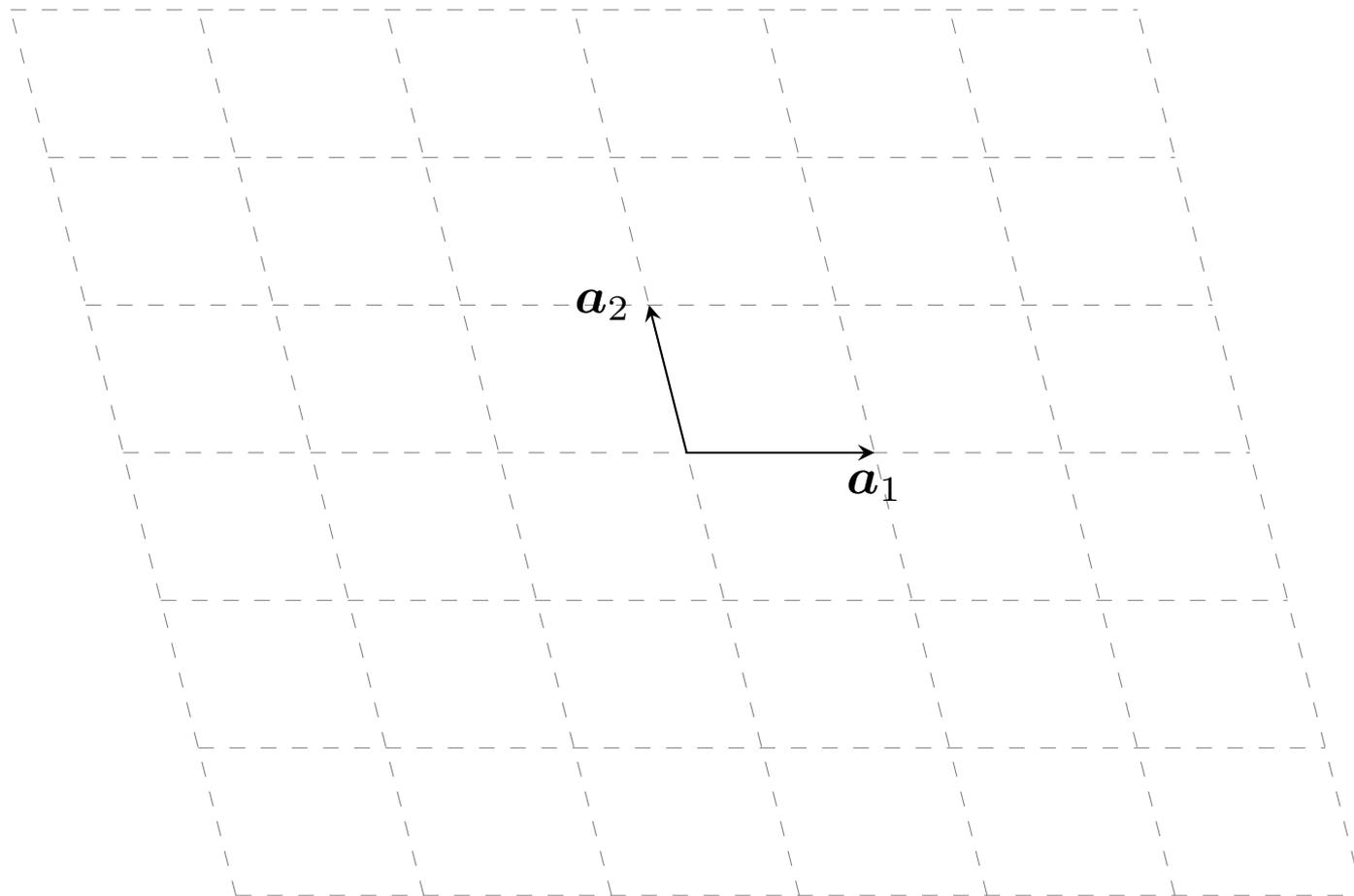


$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 基矢

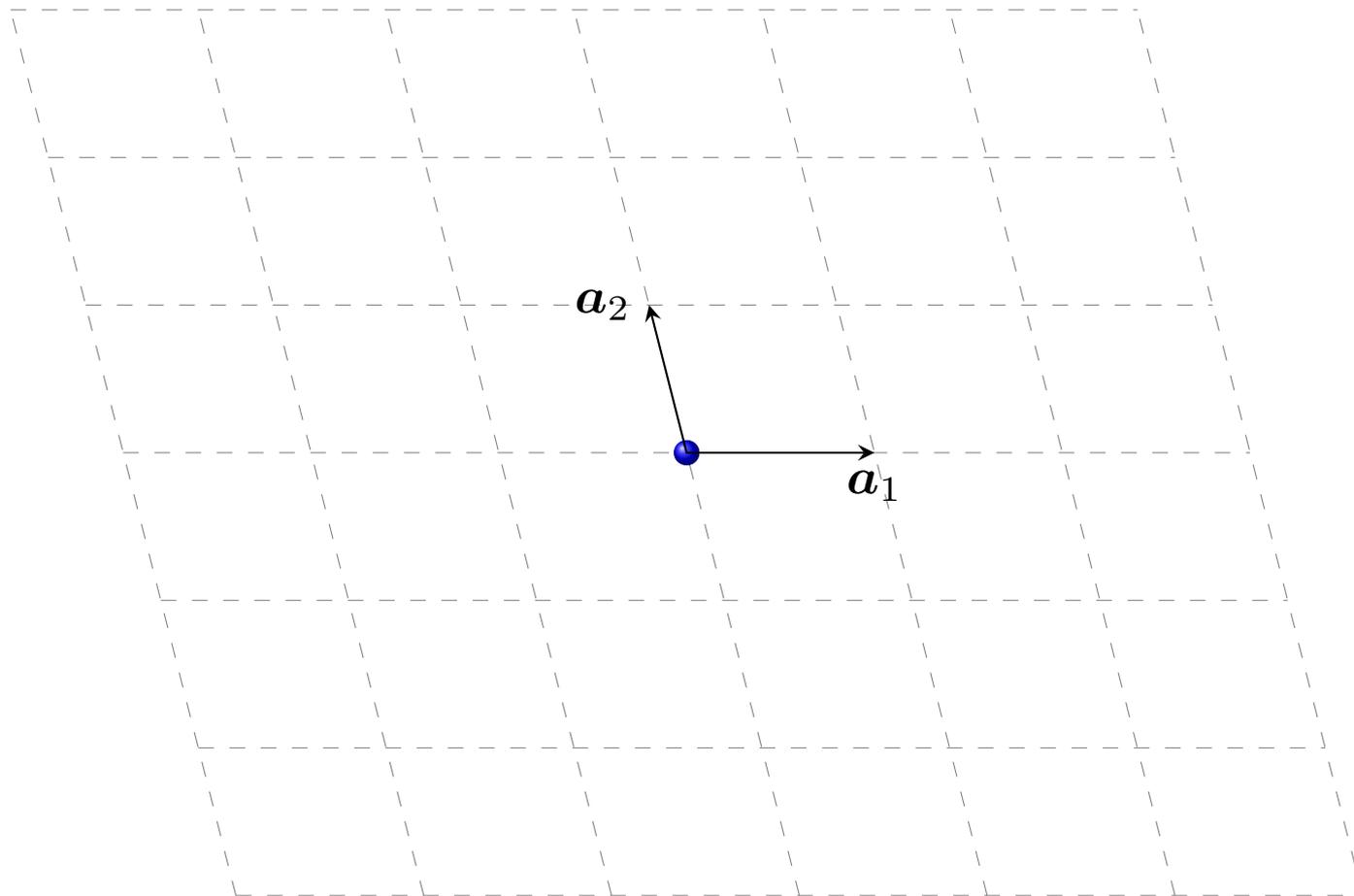
\mathbf{R} 格矢

- 连接晶格上两点的矢量必是格矢, 任意两个格矢之和也是格矢

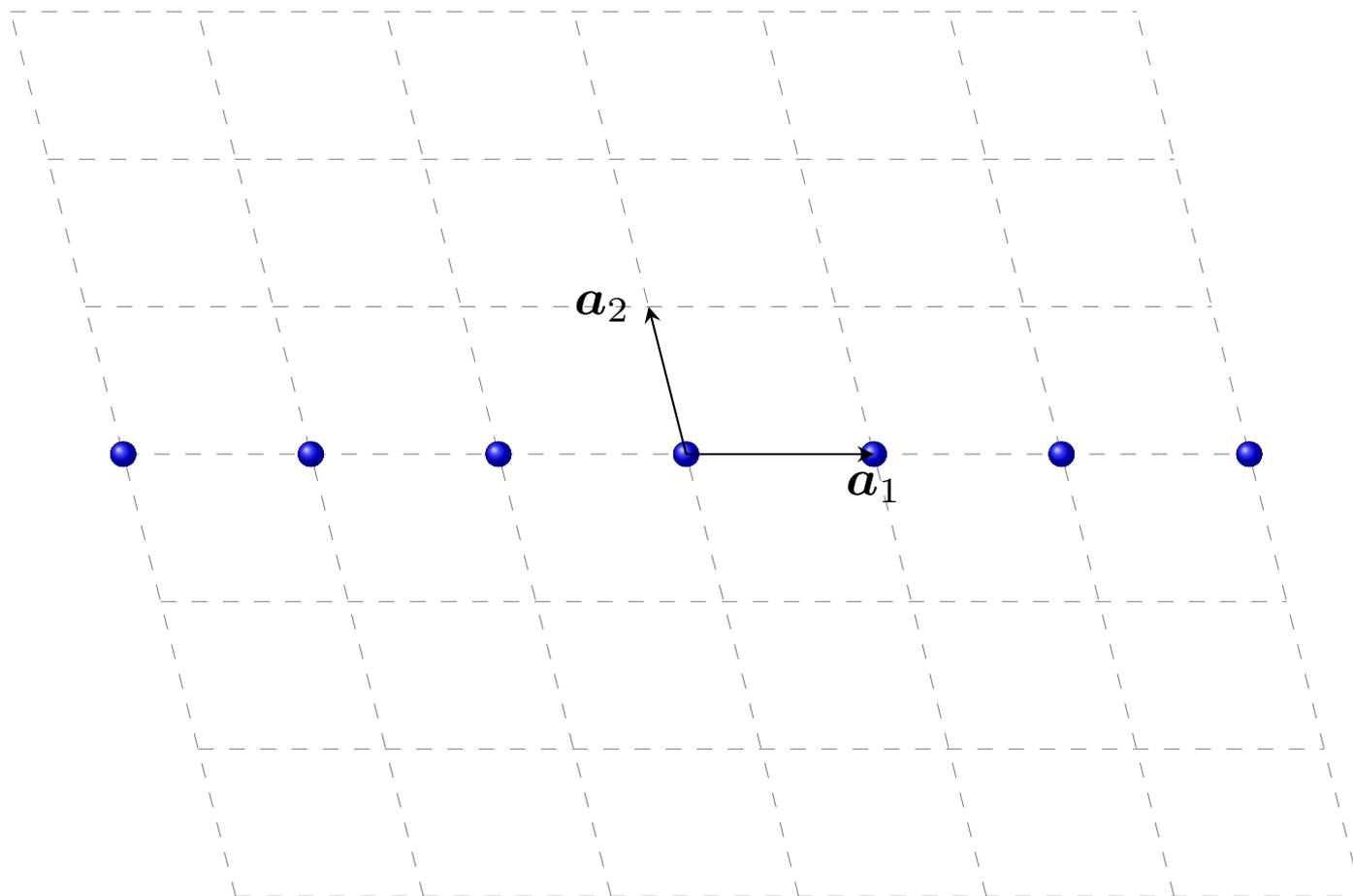
生成布拉维格子



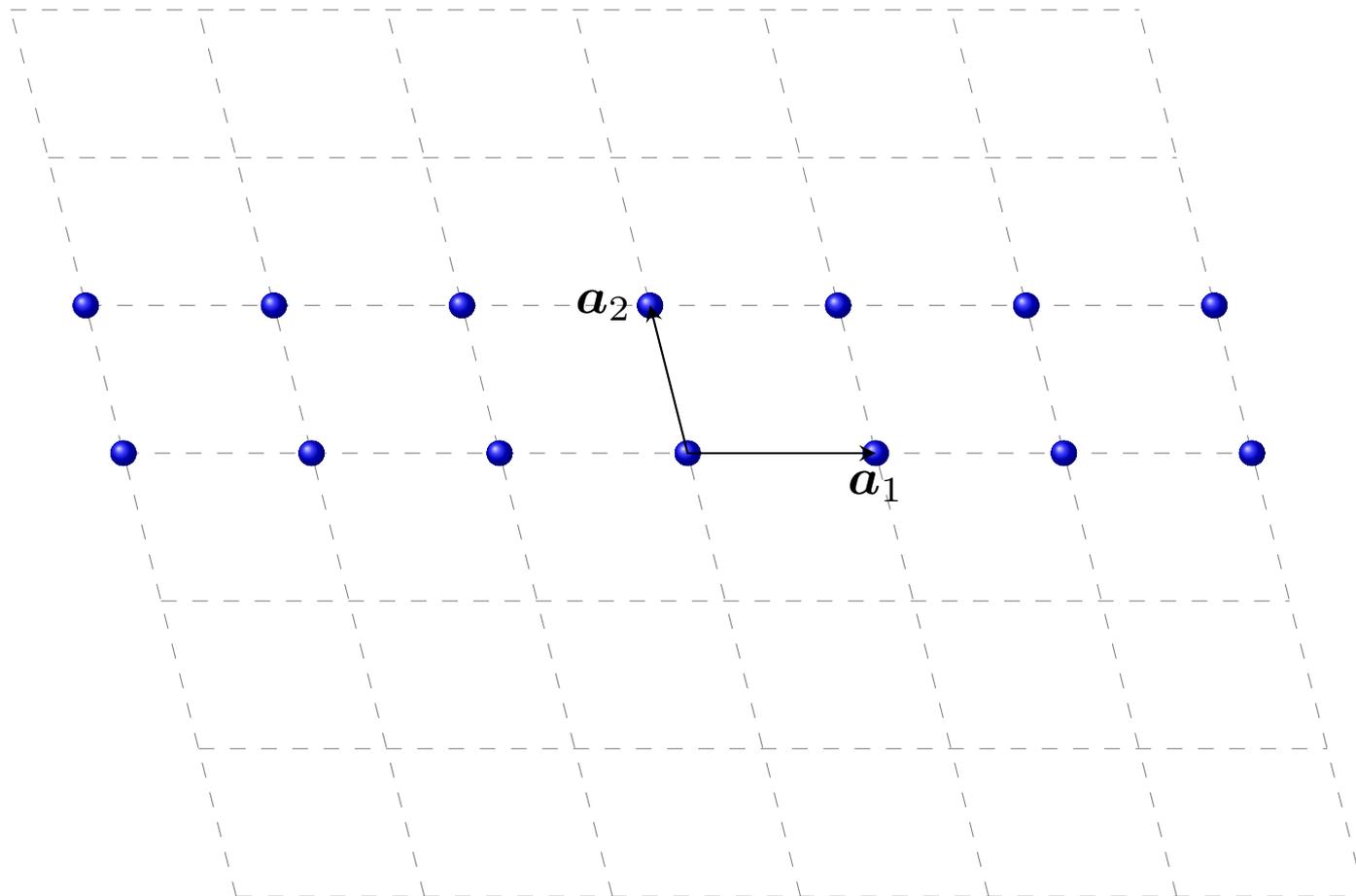
生成布拉维格子



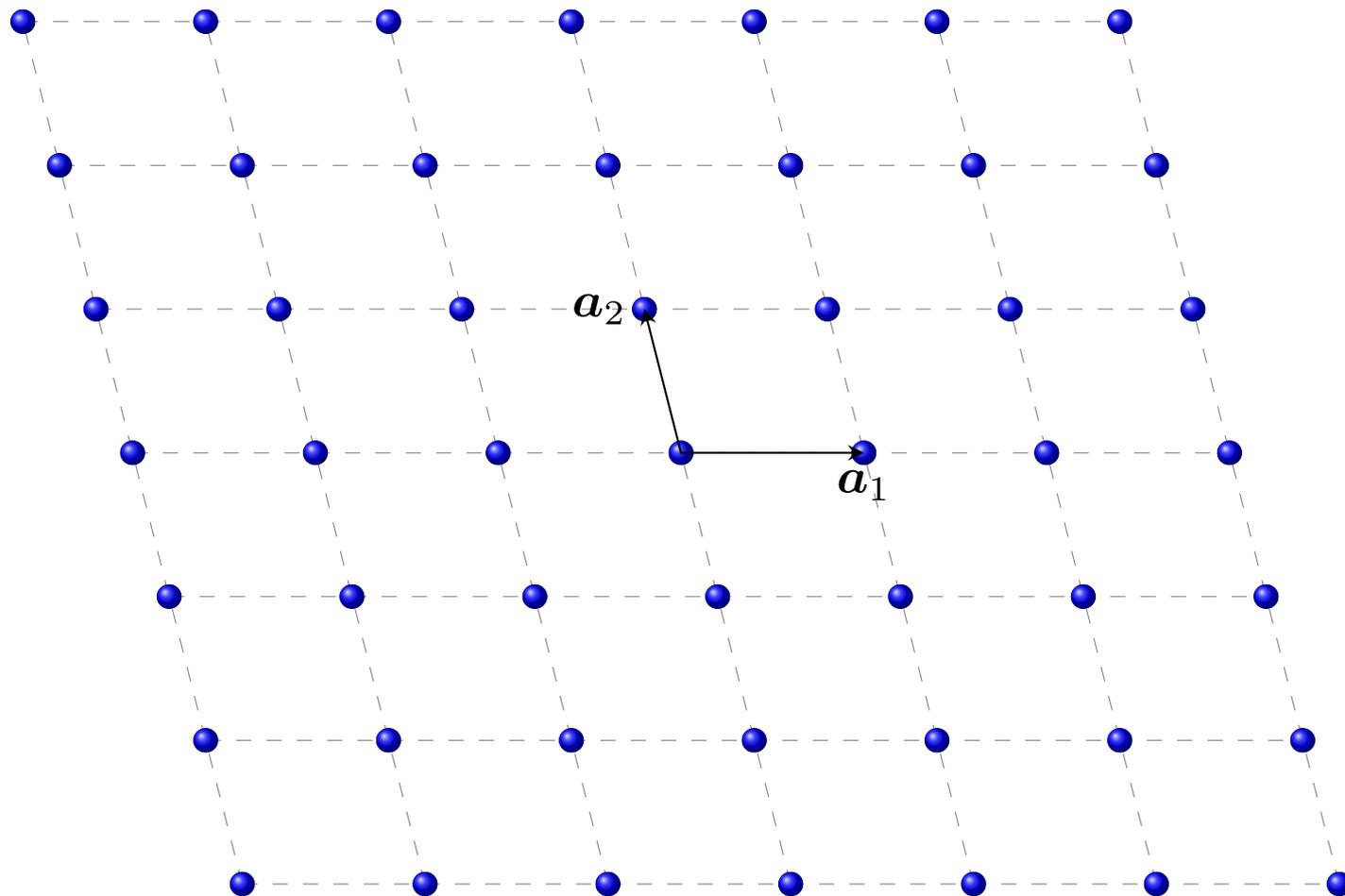
生成布拉维格子



生成布拉维格子

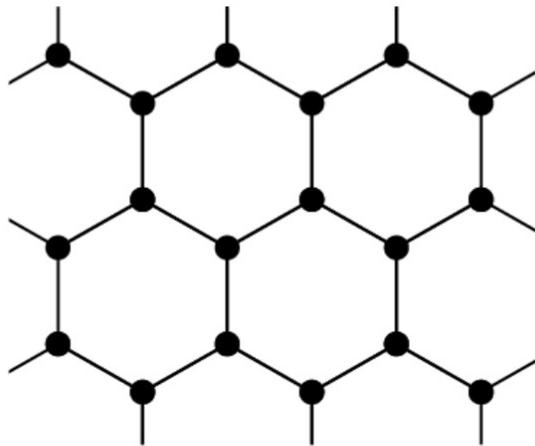


生成布拉维格子

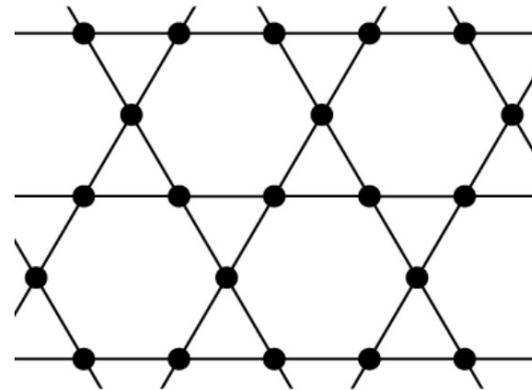


布拉维格子

- 布拉维格子上的每一个格点, 都可以通过格矢平移相互联系. 因此, 每一个格点的周边环境是完全相同的, 而且每个格点的环境的取向也是完全相同的
- 下面两个二维点阵不是布拉维格子



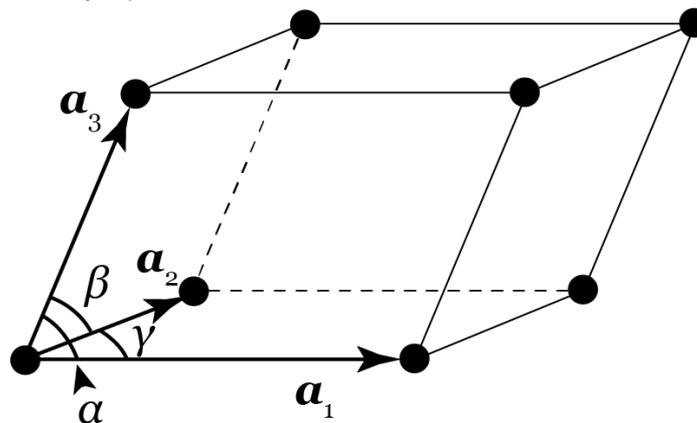
蜂窝晶格



笼目晶格

晶胞，原胞

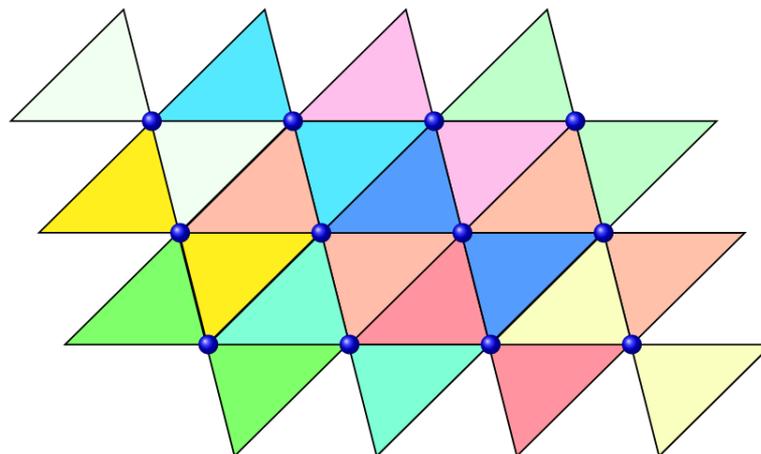
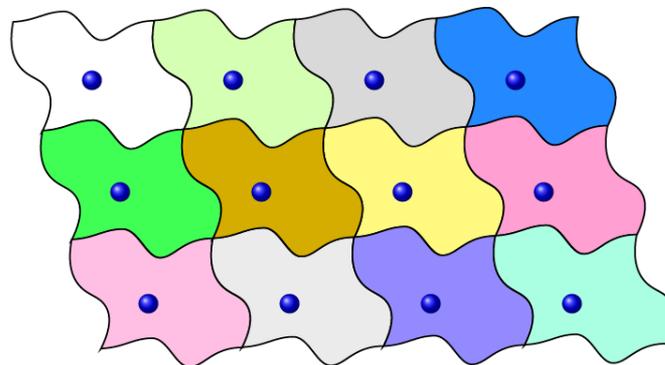
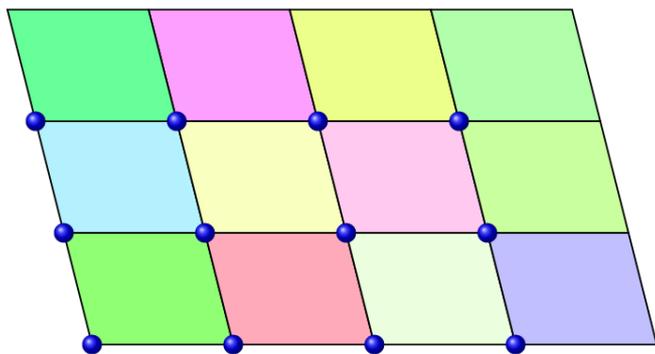
- 晶胞(或单胞)是一个空间区域，可以通过格矢(或其子集)平移操作，不重不漏地铺满整个空间



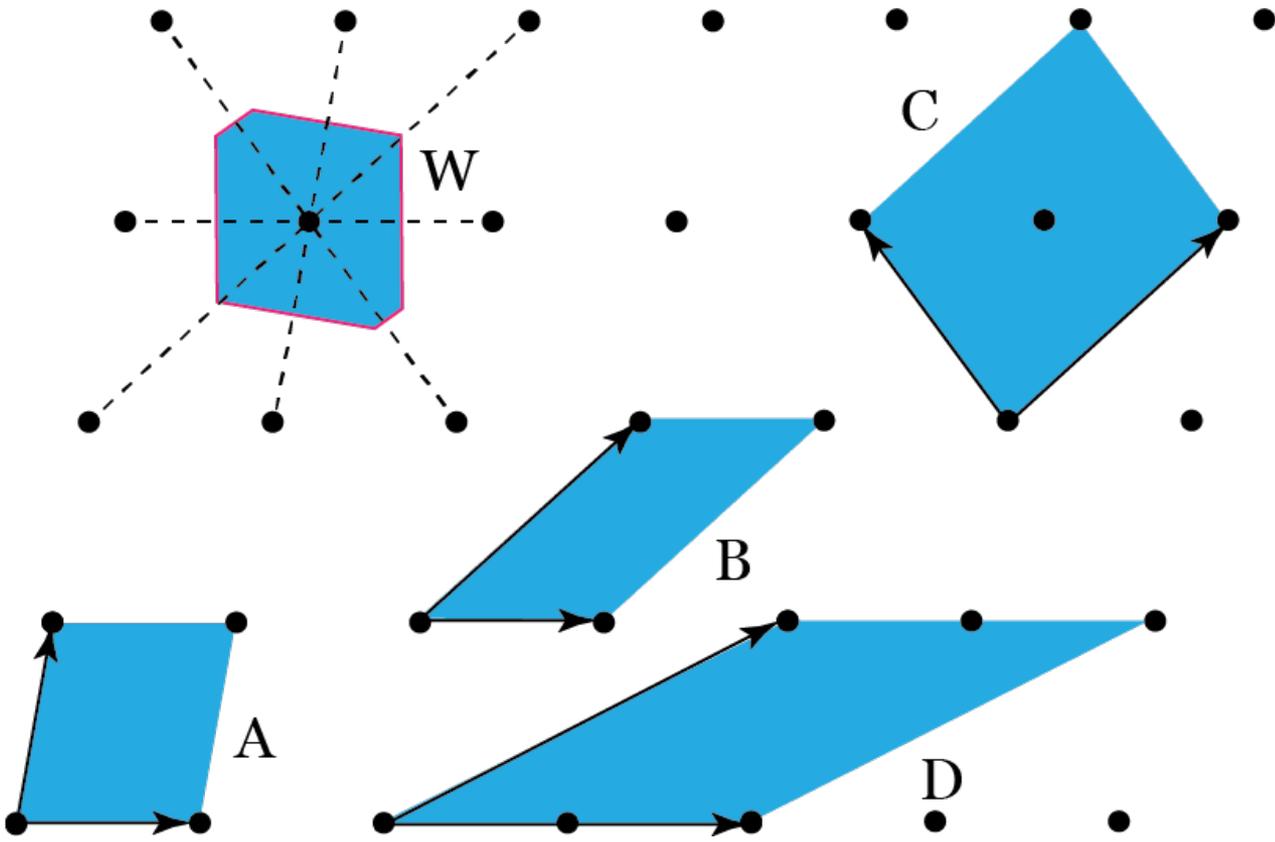
- 原胞：最小的晶胞
- 晶胞和原胞都不是唯一的. 晶胞的形状在满足上述定义的前提下是任意的. 很多时候我们使用线段(1维)、平行四边形(2维)、平行六面体(3维)作为晶胞.

晶胞，原胞

- 以下都符合晶胞(原胞)的定义



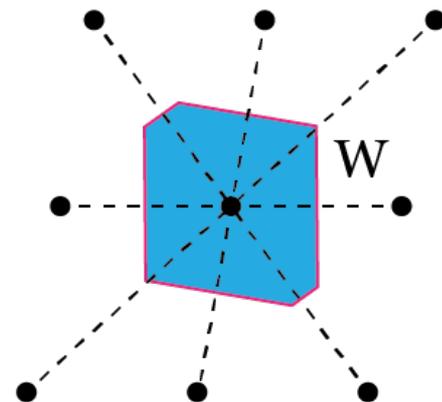
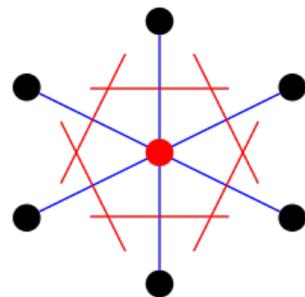
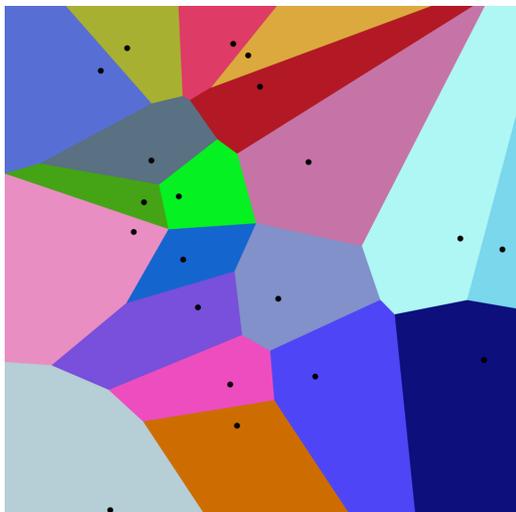
晶胞, 原胞, 超胞



二维布拉维格子和晶胞. A 和 B 为原胞. C 和 D 为两倍超胞. W 为魏格纳-赛茨原胞.

魏格纳-赛茨原胞

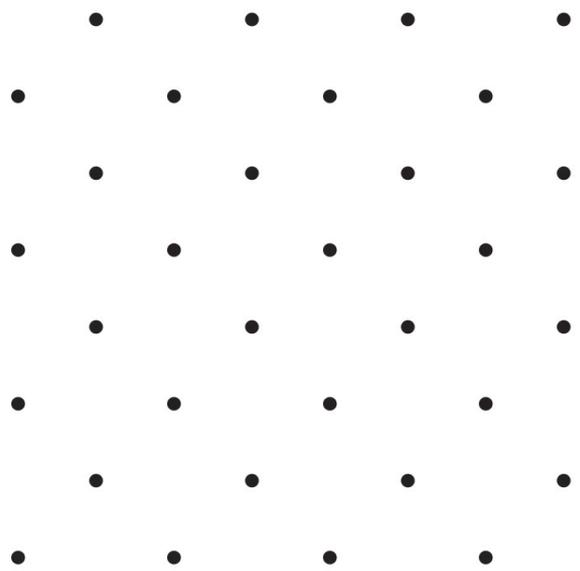
- 布拉维格子上一个格点周围的魏格纳-赛茨原胞，定义为空间中与这个格点的距离小于与任何其它格点的距离的点的集合.
- 魏格纳-赛茨晶胞是原胞的一种, 拥有布拉维格子的全部对称性.
- 在二维平面上, 魏格纳赛茨原胞是布拉维格子的提森单元(Thiessen unit)



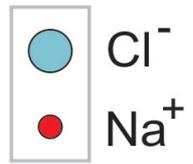
20个点的维诺图. 其中的单色多边形维为提森单元.

晶体结构

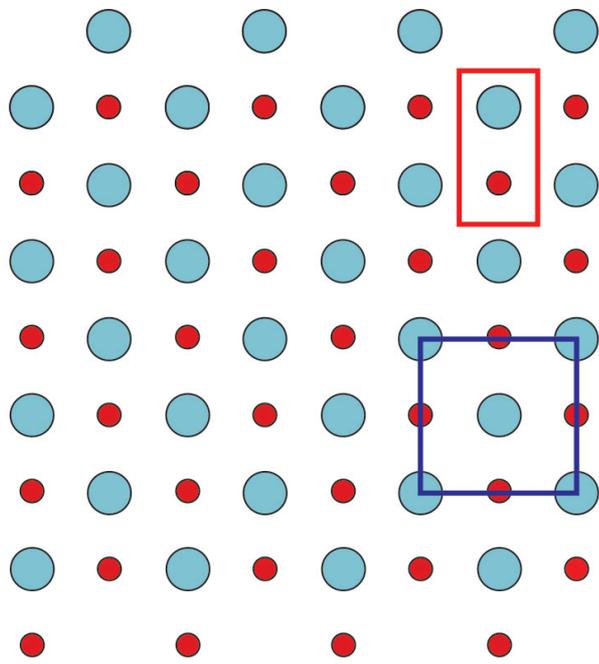
晶体结构 = 布拉维格子 x 基元



布拉维格子



基元



晶体结构

布拉维格子的对称性

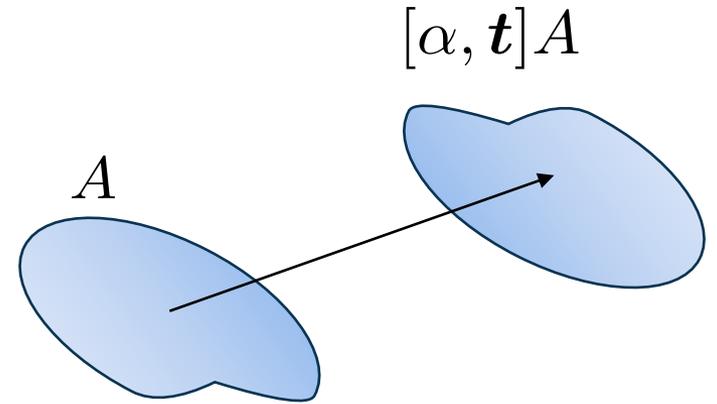
- 一般的保距变换 $[\alpha, \mathbf{t}]\mathbf{r} = \alpha\mathbf{r} + \mathbf{t}$

- 乘法(复合):

$$[\alpha', \mathbf{t}'][\alpha, \mathbf{t}] = [\alpha'\alpha, \mathbf{t}' + \alpha'\mathbf{t}]$$

- 逆:

$$[\alpha, \mathbf{t}]^{-1} = [\alpha^{-1}, -\alpha^{-1}\mathbf{t}]$$



- 不难验证, 布拉维格子的平移对称性形成一个群, 称为平移群

$$[e, \mathbf{R}_1] [e, \mathbf{R}_2] = [e, \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2]$$

- 由于(无磁场时)所有的平移对易, 所以平移群是阿贝尔群, 其表示论就是布洛赫定理(下一章).

平移对旋转的限制

- 在笛卡尔坐标基下 $\text{tr } M(\alpha) = \pm(1 + 2 \cos \phi)$

- 以晶体的基矢为基, 格矢为整数系数矢量

$$\tilde{\mathbf{R}} = [n_1, n_2, n_3]^T, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

- 如果布拉维格子在 α 旋转下不变, 矩阵的矩阵元为整数

$$\tilde{M}(\alpha)\tilde{\mathbf{R}} = \tilde{\mathbf{R}}'$$

- 矩阵的迹为不变量 $1 + 2 \cos \phi$ 整数

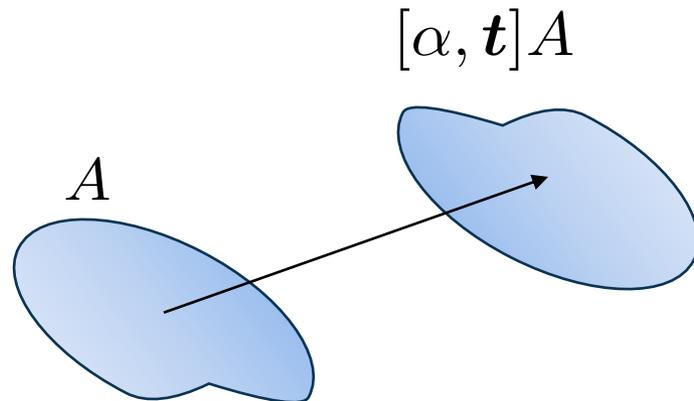
$$\phi = \frac{2\pi}{p}, \quad p = 1, 2, 3, 4, 6$$

非点式对称性

- 平移对称性一方面限制了旋转对称性的角度,另一方面可以和旋转合成出新的对称性
- 非点式对称性既不能写作晶格平移,也不能写作点群旋转:

$$g = [\alpha, \mathbf{t}]$$

其中 α 和 \mathbf{t} 分别都不是体系的对称性



t 对 α 的限制

- 考虑 $g = [\alpha, \mathbf{t}]$, $\alpha \neq e$, $\mathbf{t} \neq \mathbf{R}$.
- 可以证明 $\alpha \neq C_i$. 所以 α 为镜面反射或者正规旋转.
- 总可以把 \mathbf{t} 分解为相对于轴或镜面平行和垂直分量 $\mathbf{t} = \mathbf{t}_{//} + \mathbf{t}_{\perp}$
- 设 α 为 n 阶操作: $\alpha^n = e$, 则有

$$g^n = [e, (\alpha^{n-1} + \cdots + e) \mathbf{t}_{\perp} + n\mathbf{t}_{//}] = [e, n\mathbf{t}_{//}]$$

- 那么, 我们要求(p 为整数)

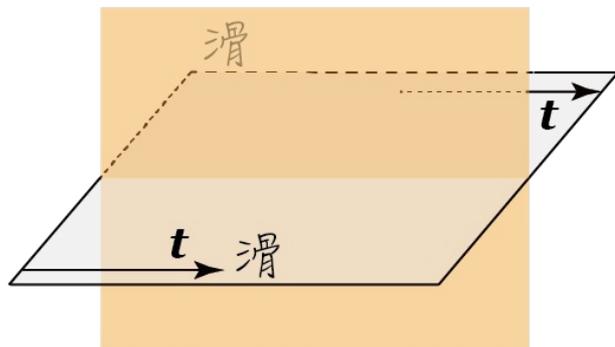
$$n\mathbf{t}_{//} = \mathbf{R} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{t}_{//} = \frac{p}{n} \mathbf{R}$$

- 可以验证 \mathbf{t}_{\perp} 总可以通过适当的坐标变换消除. 因此, 晶体中允许的非点式对称性(nonsymmorphic symmetry)总有如下形式

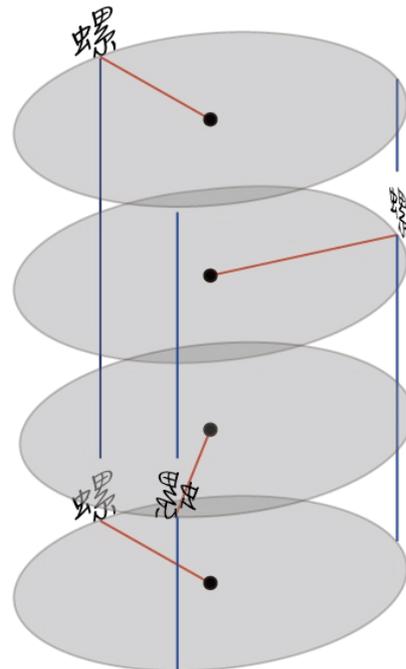
$$g = [\alpha, p\mathbf{R}/n], \quad p = 1, 2, \cdots, n - 1$$

非点式对称性

- 非点式对称性是镜面或者旋转和分数平移操作的复合
 - 旋转: 螺旋轴 screw axis, 国际记号: n_p
 - 镜面: 滑移面 glide plane, 国际记号 a, b, c, n, d

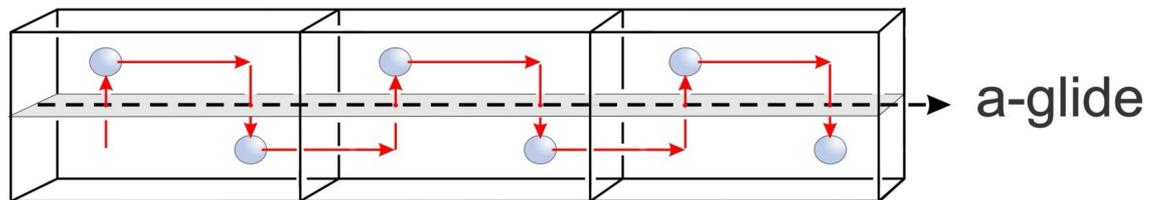


滑移面

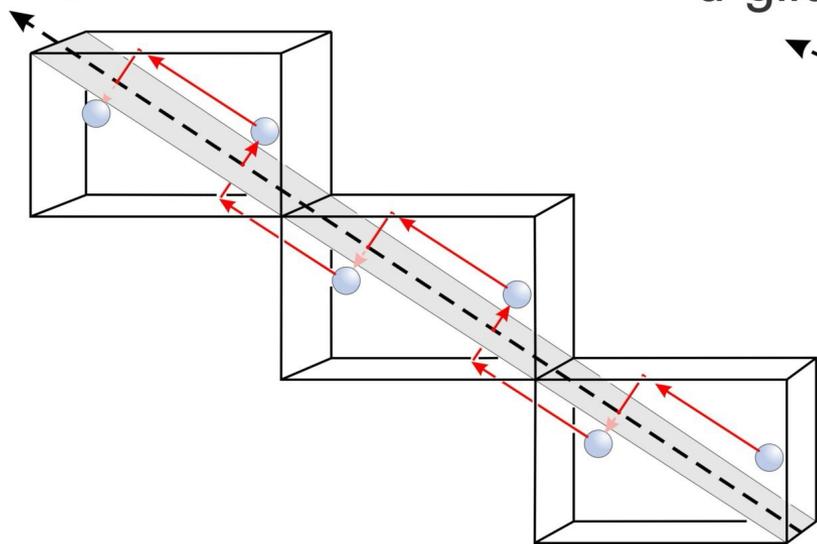


螺旋轴 3_1

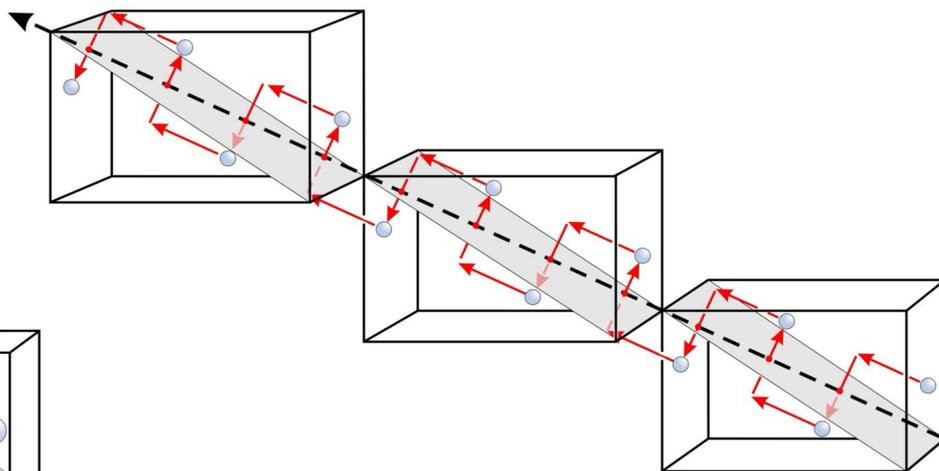
滑移面



n-glide

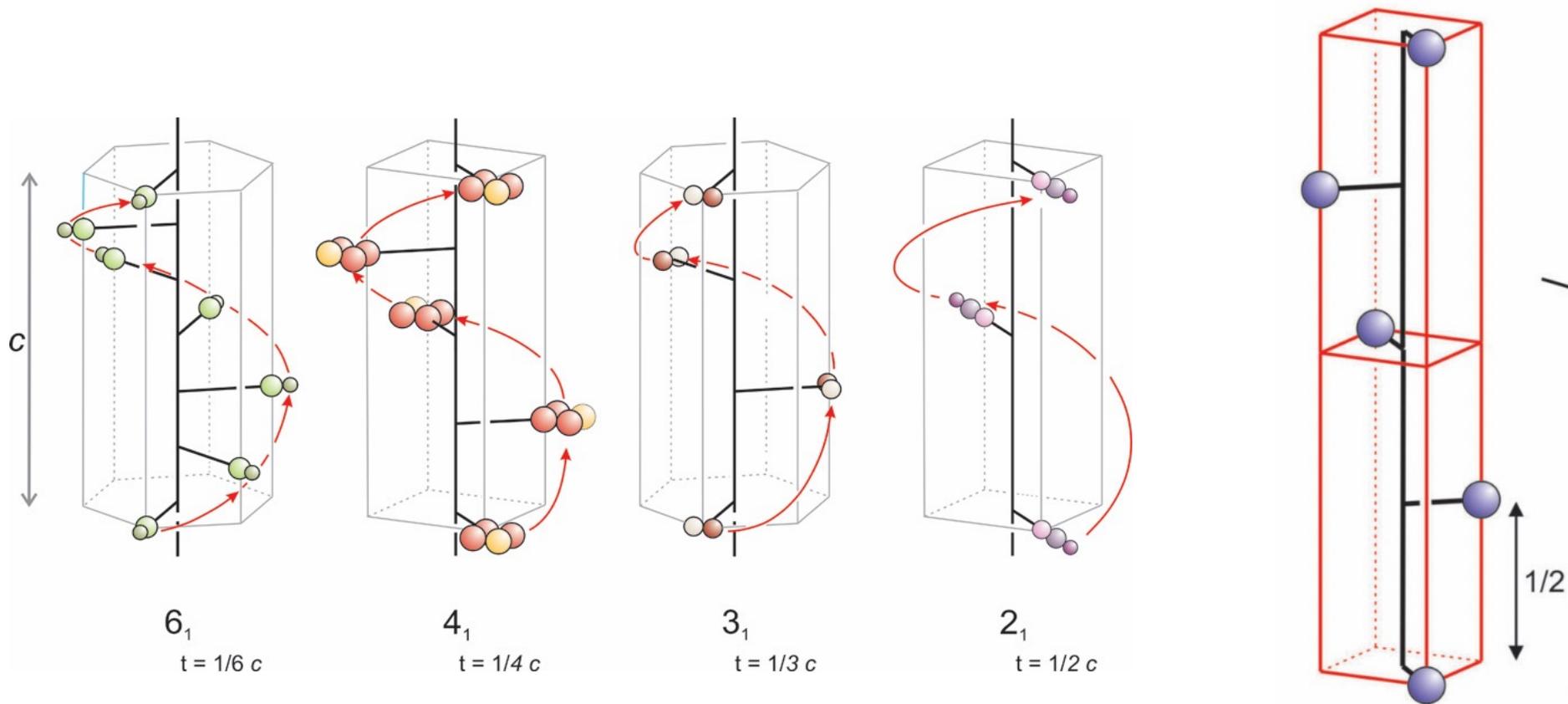


d-glide



图源: <https://opengeology.org/>

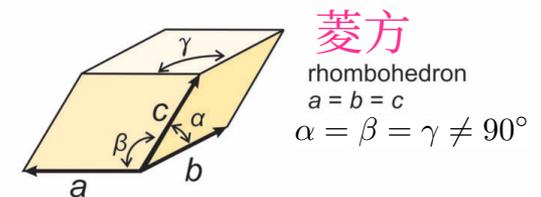
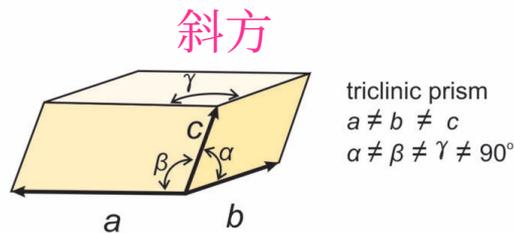
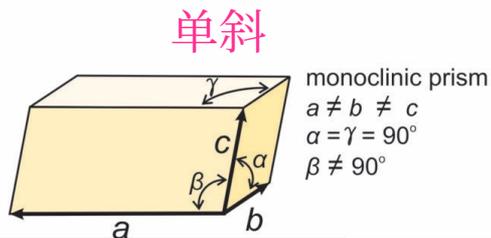
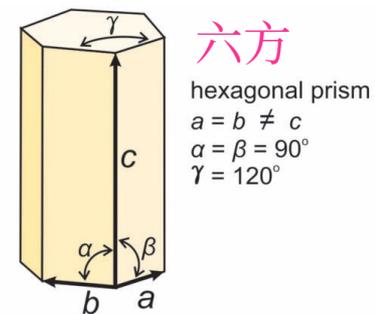
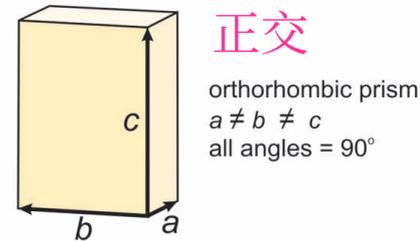
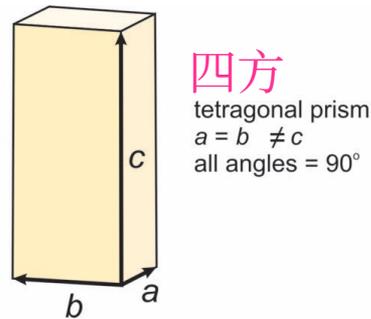
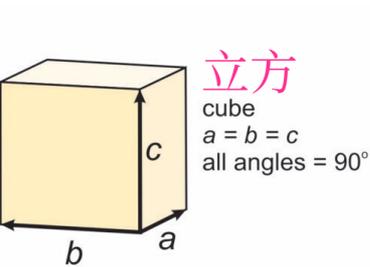
螺旋轴



图源: <https://opengeology.org/>

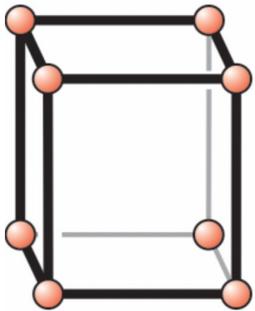
7大晶系

- 根据最高旋转对称，可以将所有的晶体分为7大晶系：立方晶系，六方晶系，菱方晶系，四方晶系，正交晶系，单斜晶系，斜方晶系
- 每种晶系的晶胞可以具有特定的形状. 但是单看晶胞的形状本身并不能反映晶体的对称性

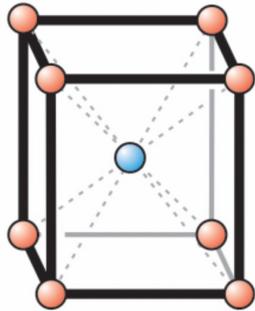


布拉维格子的“加心”

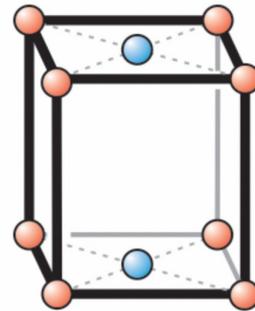
无心(P)



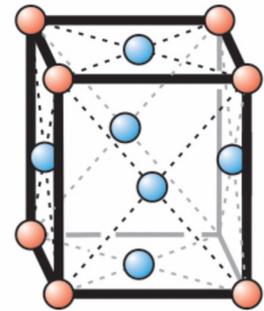
体心(I)



底心(A, B, C)



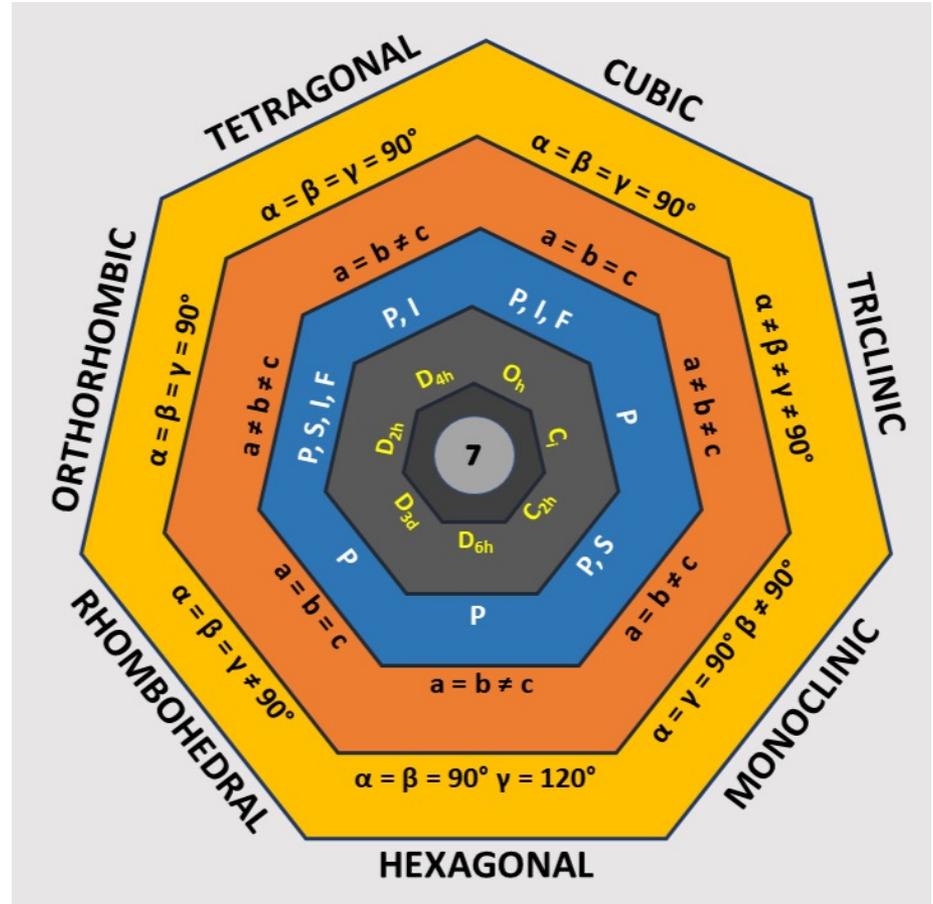
面心(F)



- 考虑空间群对称性, 总共有 14 种不等价的三维布拉维格子.
- 三维布拉维格子的分类最早由德国晶体学家莫瑞兹·弗兰肯海姆在 1842 年提出. 不过他给出 15 种不等价的三维格子.
- 1845 年, 法国物理学家奥古斯特·布拉维给出了正确的分类, 因此称为布拉维格子.

布拉维格子

- 考虑空间群对称性, 总共有 14 种不等价的三维布拉维格子.
- 三维布拉维格子的分类最早由德国晶体学家莫瑞兹·弗兰肯海姆在 1842 年提出. 不过他给出 15 种不等价的三维格子.
- 1845 年, 法国物理学家奥古斯特·布拉维给出了正确的分类, 因此称为布拉维格子.

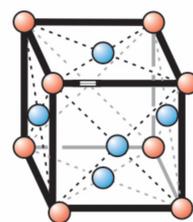
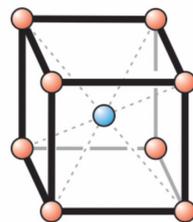
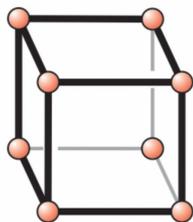


图源: 维某基

[Historical introduction. Mois I. Aroyo, Ulrich Müller and Hans Wondratschek. *International Tables for Crystallography* \(2006\). Vol. A1.](#)

14种布拉维格子

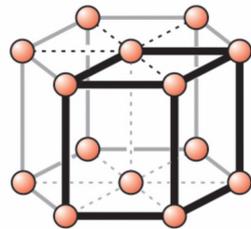
立方



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

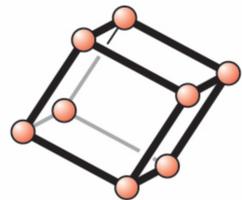
六方

$a = b \neq c$
 $\alpha, \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



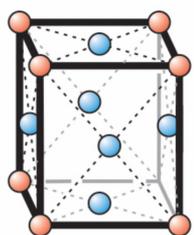
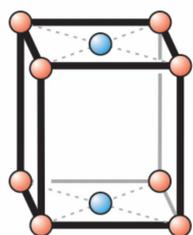
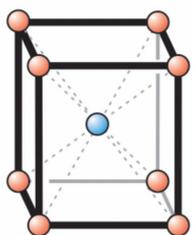
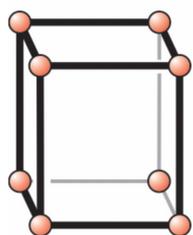
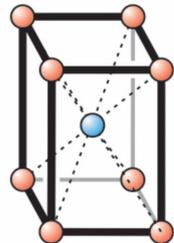
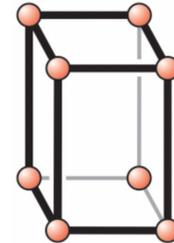
菱方

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



四方

$a = b \neq c$
 $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$

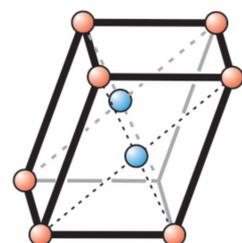
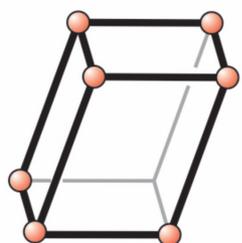


正交

$a \neq b \neq c$
 $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$

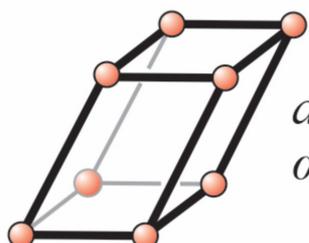
单斜

$a \neq b \neq c$
 $\alpha, \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$



斜方

$a \neq b \neq c$
 $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

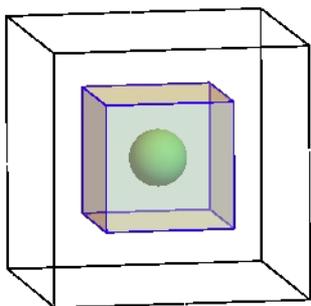
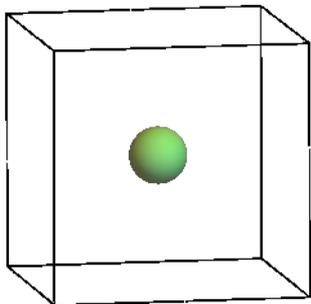


图源: <https://opengeology.org/>

晶体结构示例

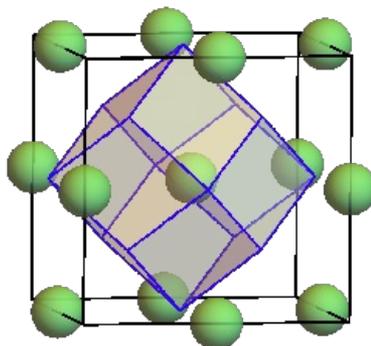
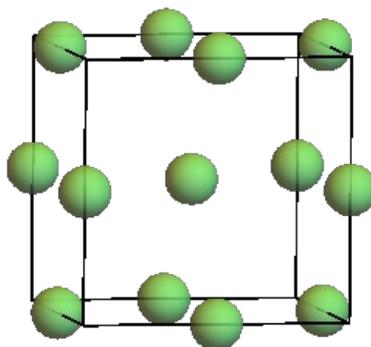
简单立方

Simple cubic (sc)



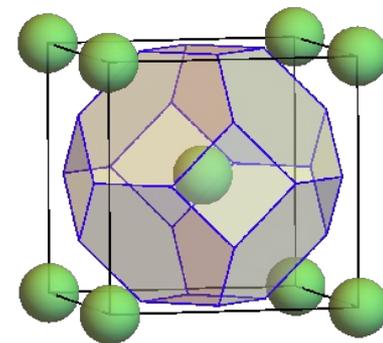
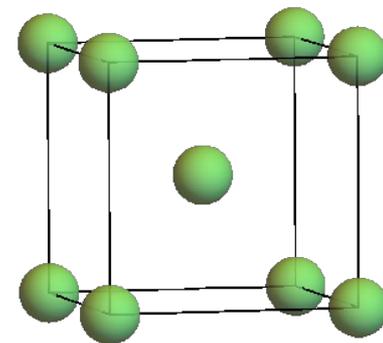
面心立方

Face-centered cubic (fcc)



体心立方

body-center cubic (bcc)

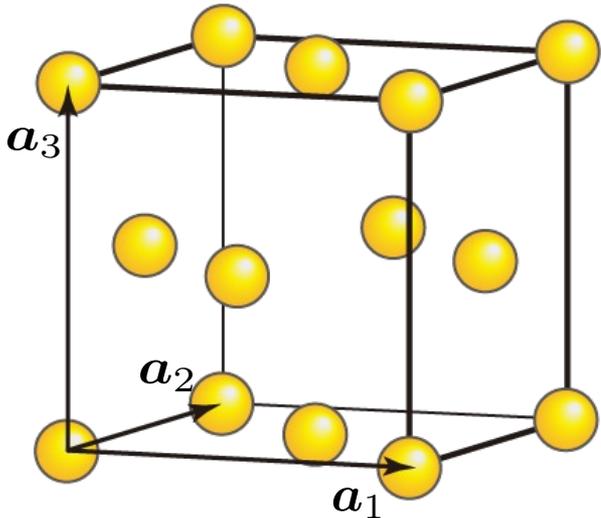


惯用晶胞

- 为了展示晶体结构，人们往往不使用原胞，而是使用惯用晶胞
 - 更好的体现晶体(或者格子)的对称性
 - 可以含有多个格点
 - 约定使用惯用晶胞展示布拉维格子
- 惯用晶胞的选取
 - 晶胞的形状尽量符合晶体的点群对称性
 - 基矢尽量选高对称轴，情况允许夹角尽量使用直角
 - 如果原胞满足上述条件，就用原胞做惯用晶胞

立方格子的惯用晶胞和原胞

fcc



惯用晶胞的基矢
晶胞参数 a

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a[1, 0, 0]^T \\ \mathbf{a}_2 &= a[0, 1, 0]^T \\ \mathbf{a}_3 &= a[0, 0, 1]^T \end{aligned}$$

$$A_{\text{fcc}} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$$

晶胞体积

$$V_c = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \det A_{\text{fcc}} = a^3$$

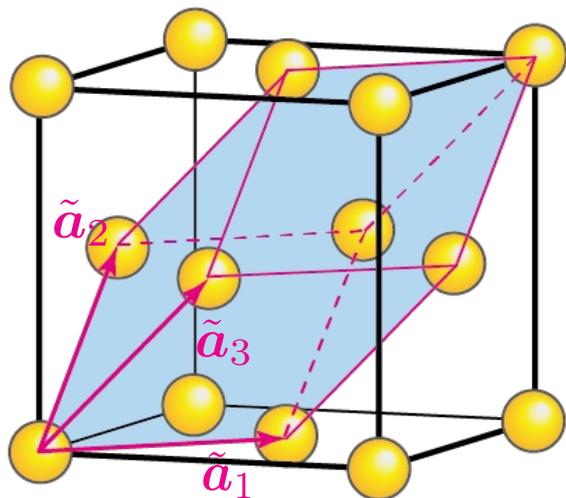
基元
(分数坐标)

$$\mathbf{r}_i = A_{\text{fcc}} \boldsymbol{\xi}_i$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi}_1 &= [0, 0, 0]^T \\ \boldsymbol{\xi}_2 &= [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]^T \\ \boldsymbol{\xi}_3 &= [0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]^T \\ \boldsymbol{\xi}_4 &= [\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]^T \end{aligned}$$

立方格子的惯用晶胞和原胞

fcc



原胞的基矢

$$\tilde{\mathbf{a}}_1 = a \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]^T = \frac{1}{2} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_2$$

$$\tilde{\mathbf{a}}_2 = a \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]^T = \frac{1}{2} \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3$$

$$\tilde{\mathbf{a}}_3 = a \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right]^T = \frac{1}{2} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3$$

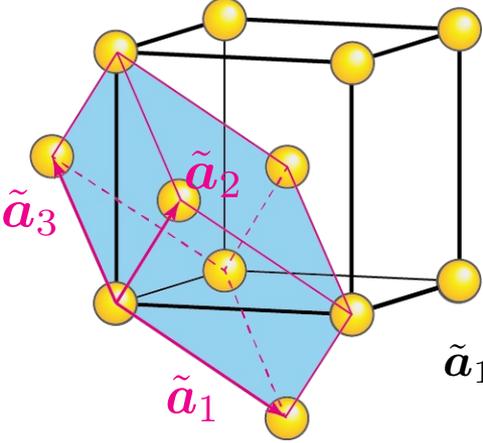
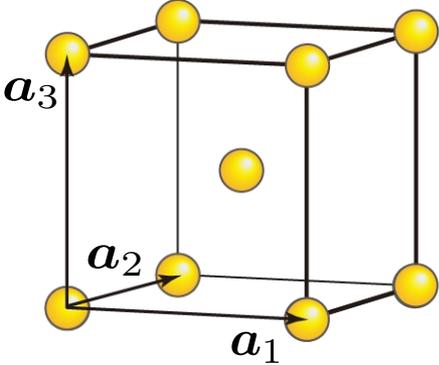
$$\tilde{A}_{\text{fcc}} = [\tilde{\mathbf{a}}_1, \tilde{\mathbf{a}}_2, \tilde{\mathbf{a}}_3] = P_{\text{fcc}} A_{\text{fcc}}$$

晶胞基矢的变换可以通过线性变换实现

$$\tilde{V}_c = \tilde{\mathbf{a}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{a}}_2 \times \tilde{\mathbf{a}}_3 = \det \tilde{A}_{\text{fcc}} = \frac{1}{4} a^3$$

立方格子的惯用晶胞和原胞

bcc



惯用晶胞的基矢
晶胞参数 a

$$\mathbf{a}_1 = a[1, 0, 0]^T$$

$$\mathbf{a}_2 = a[0, 1, 0]^T$$

$$\mathbf{a}_3 = a[0, 0, 1]^T$$

$$A_{\text{bcc}} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$$

$$V_c = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \det A_{\text{bcc}} = a^3$$

原胞的基矢

$$\tilde{\mathbf{a}}_1 = \frac{a}{2} [1, 1, -1]^T = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3)$$

$$\tilde{\mathbf{a}}_2 = \frac{a}{2} [-1, 1, 1]^T = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$$

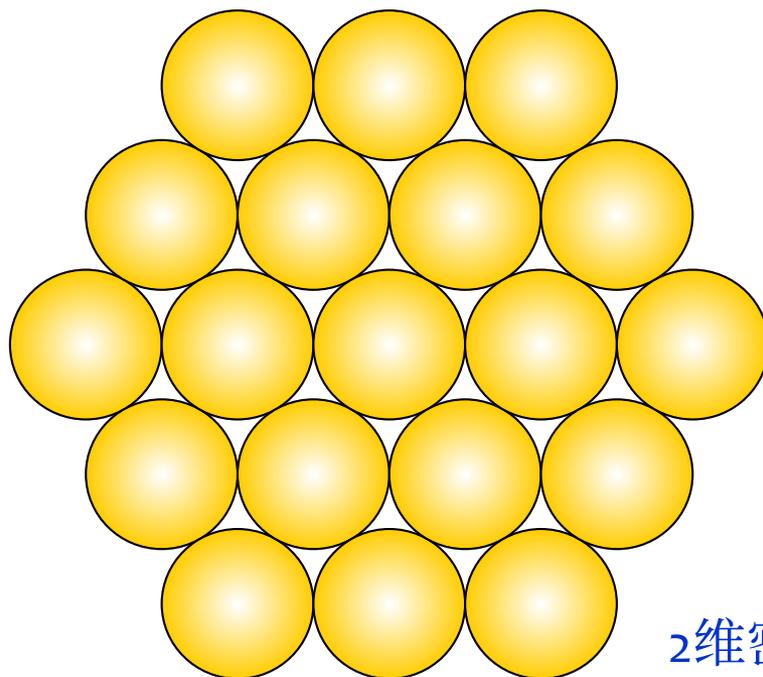
$$\tilde{\mathbf{a}}_3 = \frac{a}{2} [1, -1, 1]^T = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$$

$$\tilde{A}_{\text{bcc}} = [\tilde{\mathbf{a}}_1, \tilde{\mathbf{a}}_2, \tilde{\mathbf{a}}_3] = P_{\text{bcc}} A_{\text{bcc}}$$

$$\tilde{V}_c = \tilde{\mathbf{a}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{a}}_2 \times \tilde{\mathbf{a}}_3 = \det \tilde{A}_{\text{bcc}} = \frac{1}{2} a^3$$

密堆积

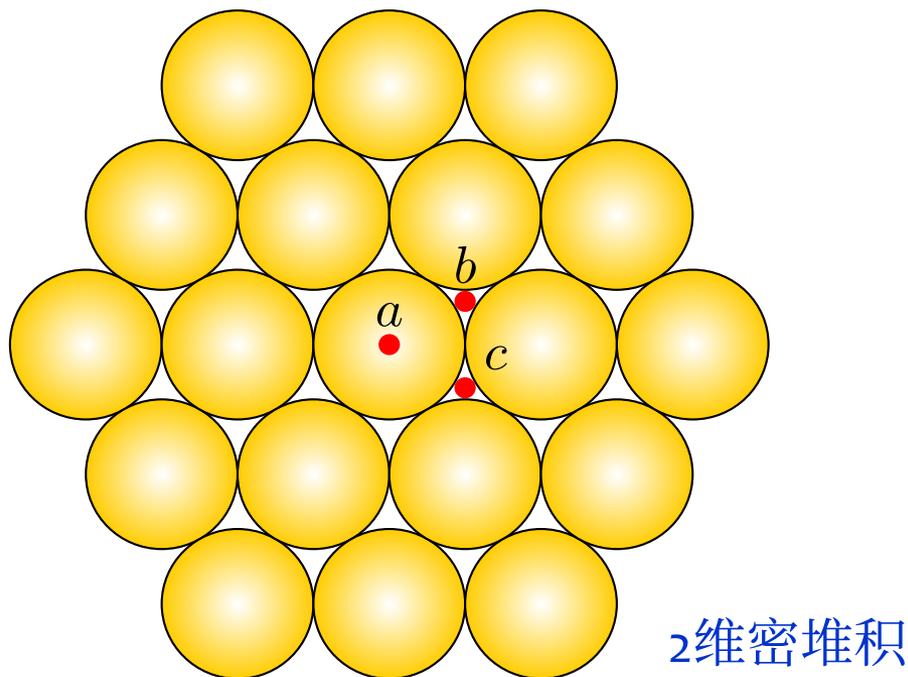
- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



2维密堆积

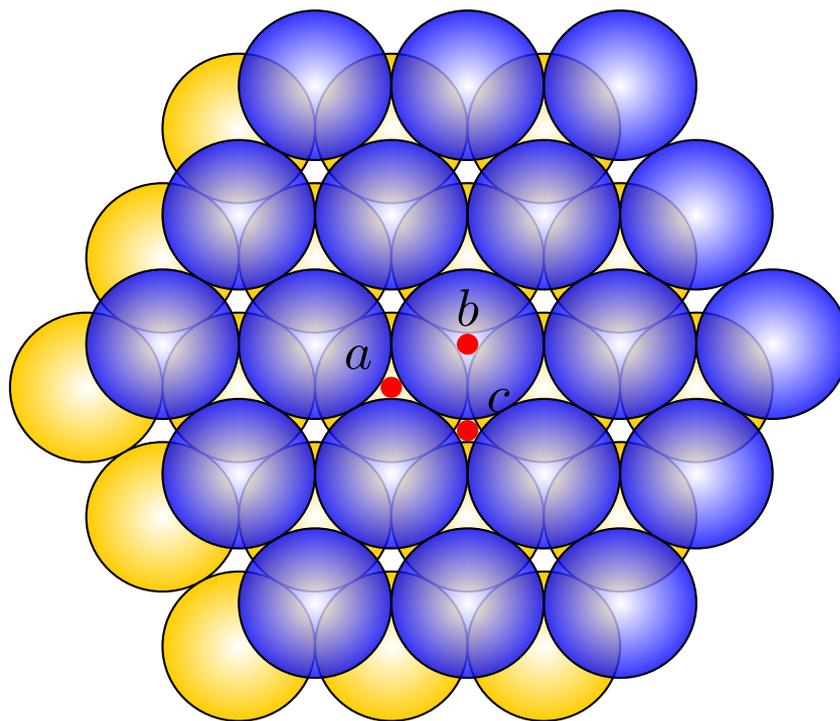
密堆积

- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



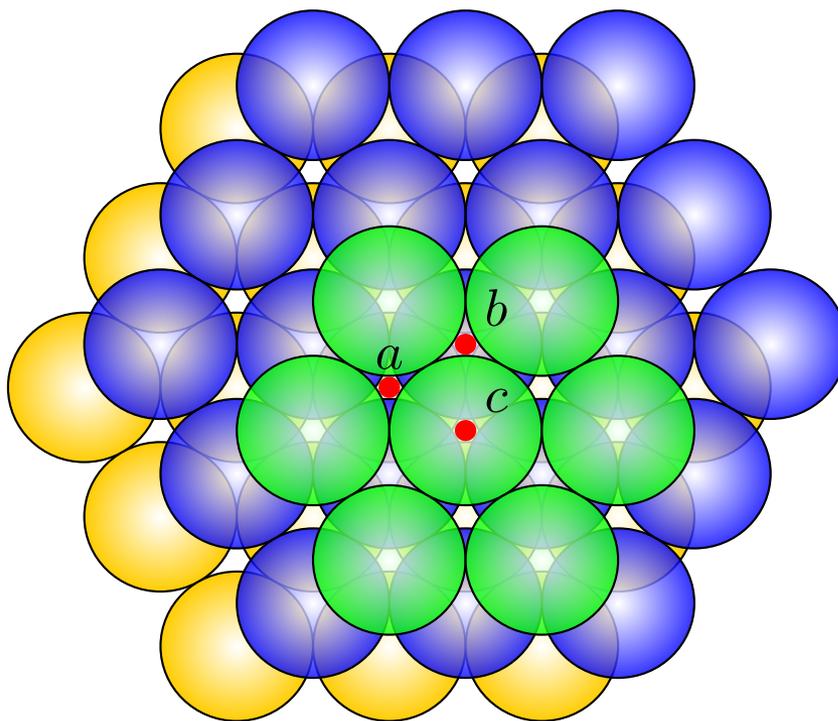
密堆积

- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



密堆积

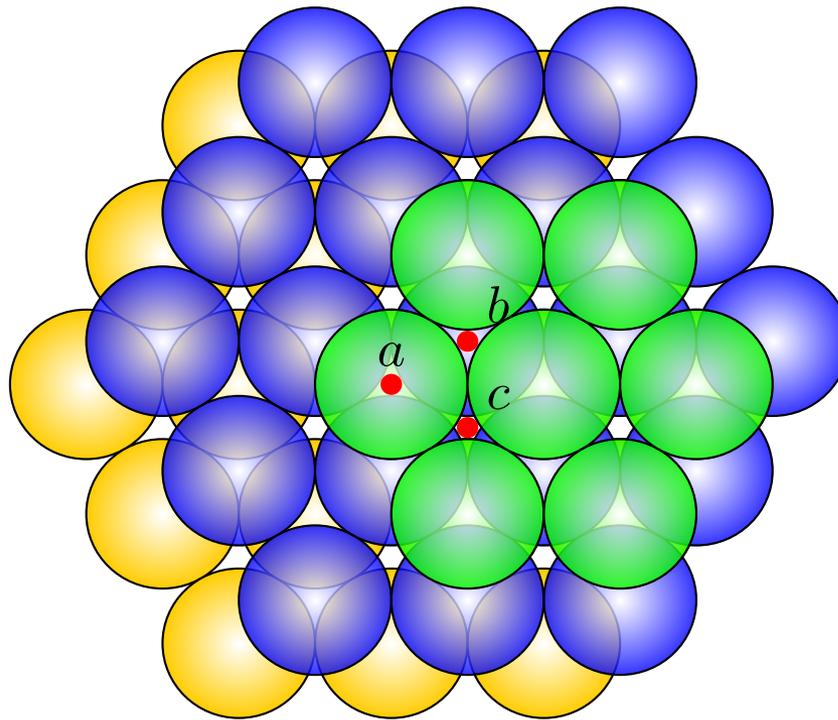
- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



立方密堆积
ccp = fcc

密堆积

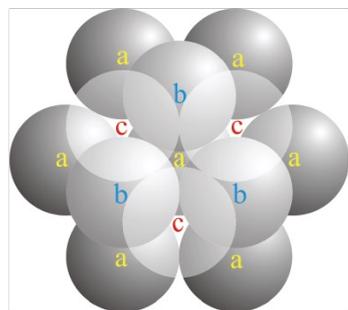
- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



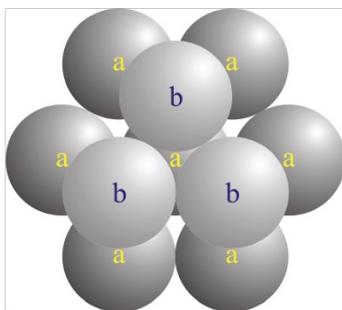
六方密堆积
hcp

密堆积

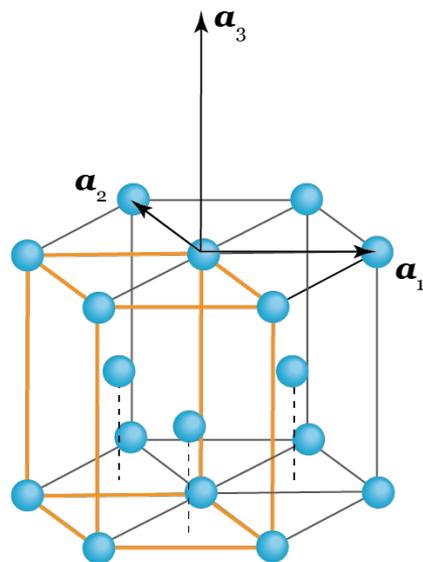
- 面心立方结构(每个格点一个原子)又称为立方密堆积结构
- 三维密堆积结构由二维密堆积单层堆积而成



立方密堆



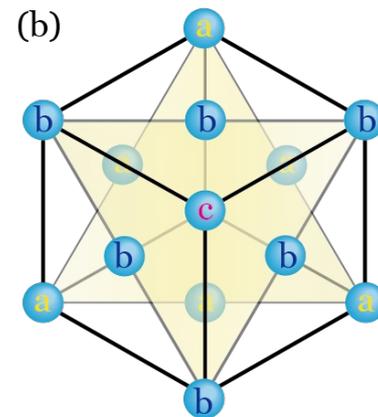
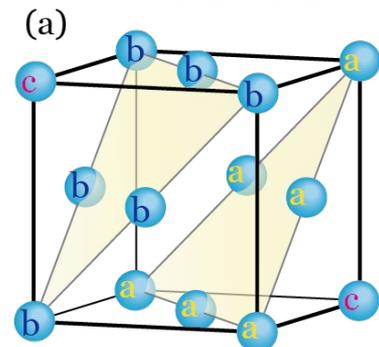
六方密堆



六方密堆积

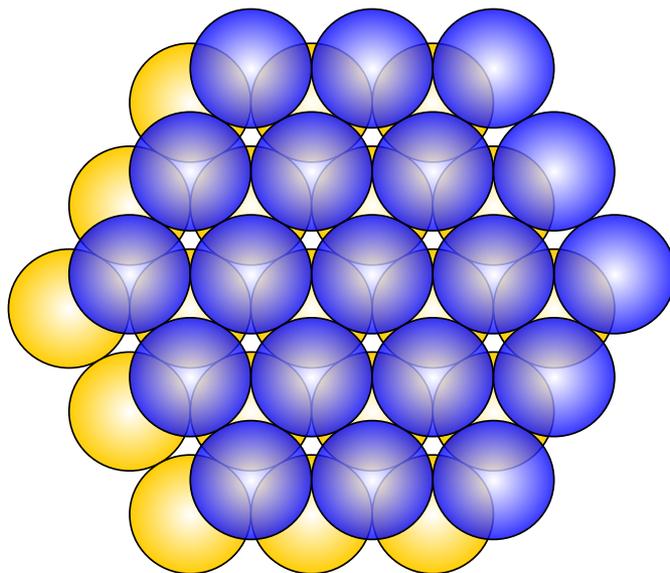
...ABAB...

立方密堆积
...ABCABC...



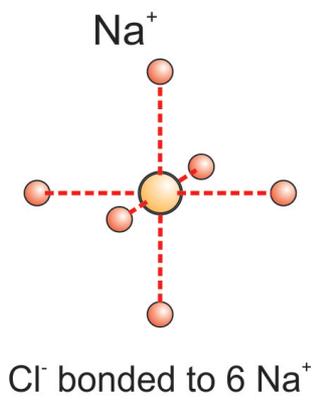
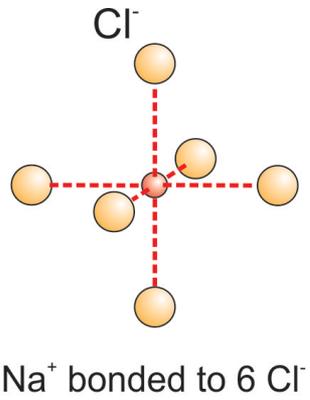
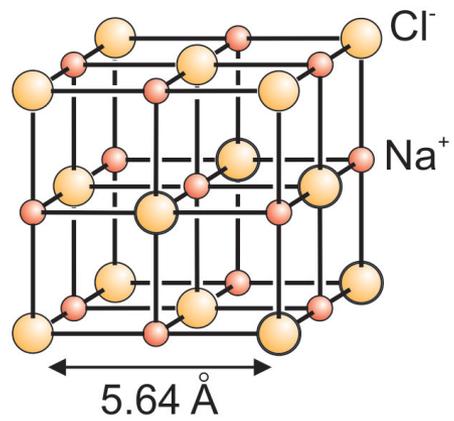
密堆积中的层间空隙

- 密堆结构中的空隙 interstitial
 - 八面体配位空隙, 6个球为顶点
 - 四面体配位空隙, 4个球为顶点

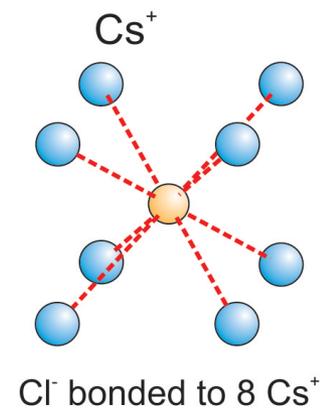
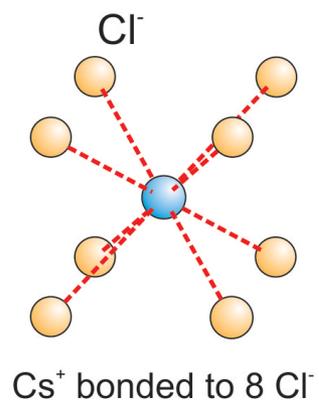
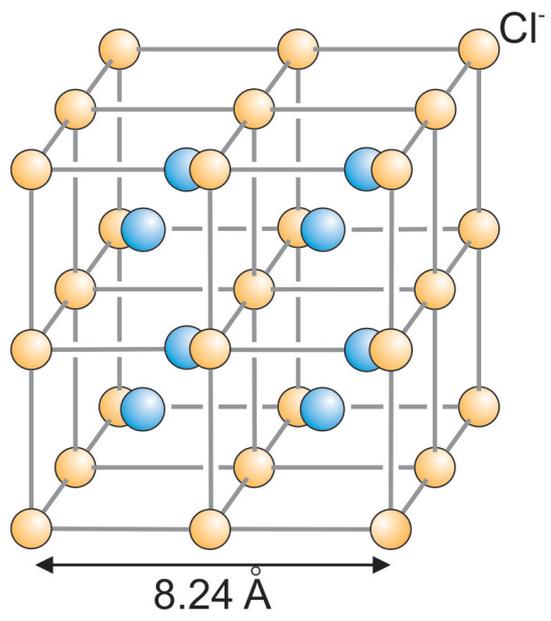


晶体结构示例

NaCl

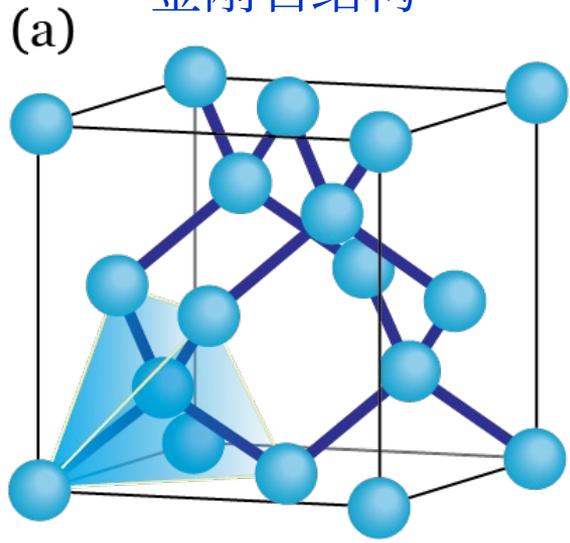


CsCl

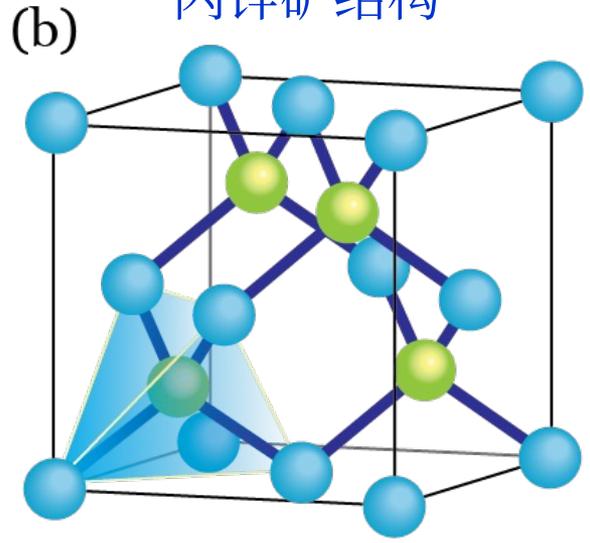


晶体结构示例

金刚石结构



闪锌矿结构



基元

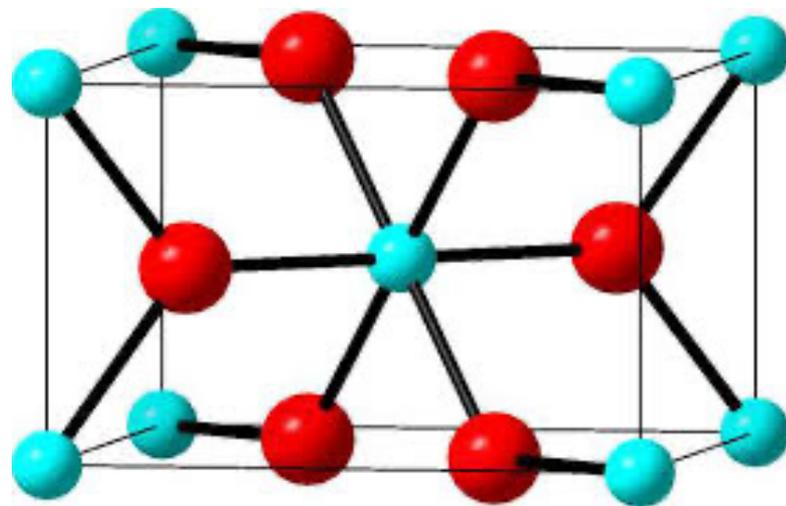
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

基元

$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

晶体结构示例

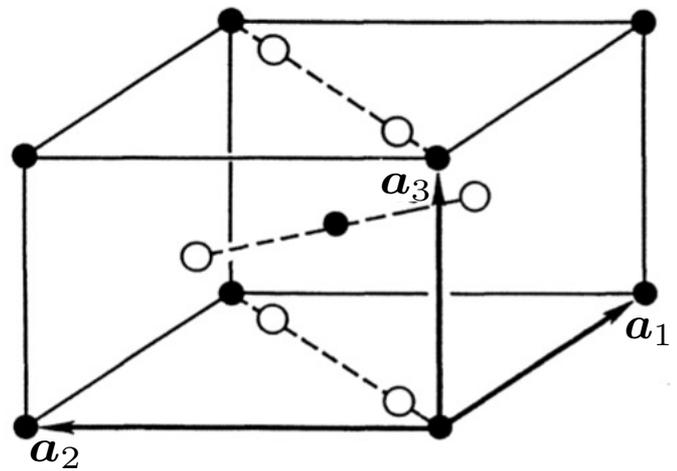
- 金红石 TiO_2



基矢

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{z}$$

晶体结构示例



点式对称性

$$[e, \mathbf{0}]$$

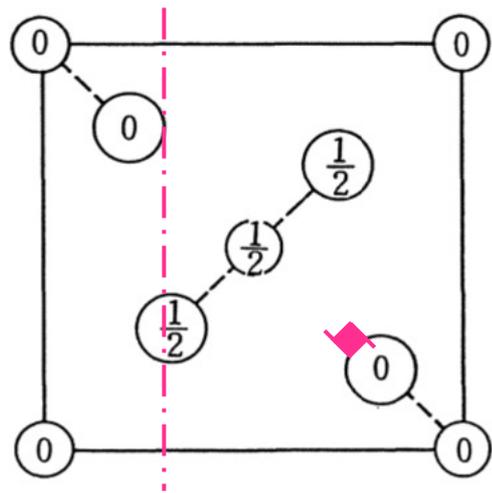
$$[i, \mathbf{0}]$$

$$[C_2(\hat{z}), \mathbf{0}]$$

$$[C_2([110]), \mathbf{0}], [C_2([1\bar{1}0]), \mathbf{0}]$$

$$[\sigma(\hat{z}), \mathbf{0}]$$

$$[\sigma([110]), \mathbf{0}], [\sigma([1\bar{1}0]), \mathbf{0}]$$



非点式对称性

4_2 螺旋轴

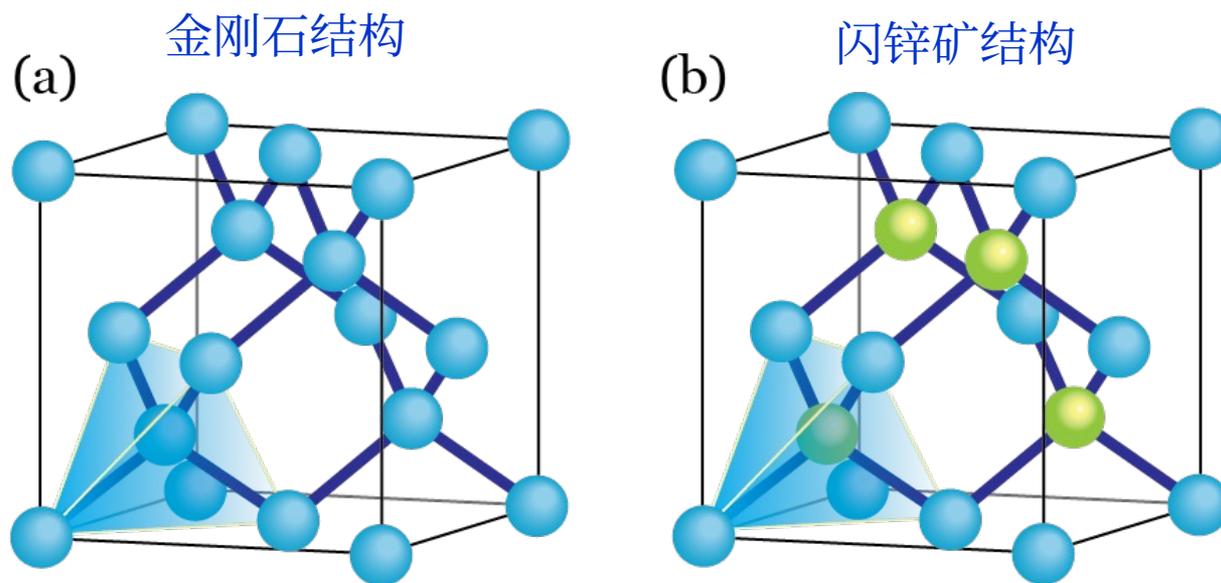
$$[C_4(\hat{z}, (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)), \mathbf{a}_3/2]$$

n-滑移面

$$[\sigma(\hat{y}), \mathbf{a}_1/2 + \mathbf{a}_3/2]$$

晶体的对称性

- 给定布拉维格子, 配以不同的基元, 可以得到不同的 晶体结构, 对称性也完全不同. 例如, 面心立方结构, 金刚石结构和闪锌矿结构 的布拉维格子是一致的, 但是它们的结构不一样, 对称性也不同. 因此, 单纯考虑格子的对称性并不能完全刻画晶体的对称性. 面心立方结构具有 O_h 点群, 金刚石结构和闪锌矿结构具有 T_d 点群. 虽然后两者具有同样的点群, 金刚石 结构具有空间反演对称性, 而闪锌矿并没有, 这说明单看布拉维格子和晶体的 点群对称性, 也不能完全刻画晶体的对称性.



晶体的对称性

- 事实上, 三维点阵只具有 7 大晶系 (点群), 14 种布拉维格子, 当格点不是点而是基元时, 对称群的数目会大大增加. 单考虑点群对称性, 晶体可以有 32 个不同的晶体学点群. 如果考虑所有的旋转, 平移和符合操作, 晶体完整对称性可以划分为 230 个空间群

- 晶体学点群

晶系	最低对称性	允许的点群
三斜	无	C_1, C_i
单斜	一条 C_2 轴或一条 S_2 轴	C_2, C_s, C_{2h}
正交	两条正交的 C_2 或 S_2	D_2, C_{2v}, D_{2h}
菱方	一条 C_3 轴	$C_3, C_{3h}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
四方	一条 C_4 或者 S_4 轴	$C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}, S_4, D_{2d}$
六方	一条 C_6 或者 S_6 轴	$C_6, C_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{6h}, C_{3h}, D_{3h}$
立方	四条非共线的三度轴	T, T_h, O, T_d, O_h

- 注意空间群的点群和晶体学点群不是同一概念. 空间群的点群定义为

$$G_0 = \{\alpha \mid [\alpha, t] \in G\}$$

空间群

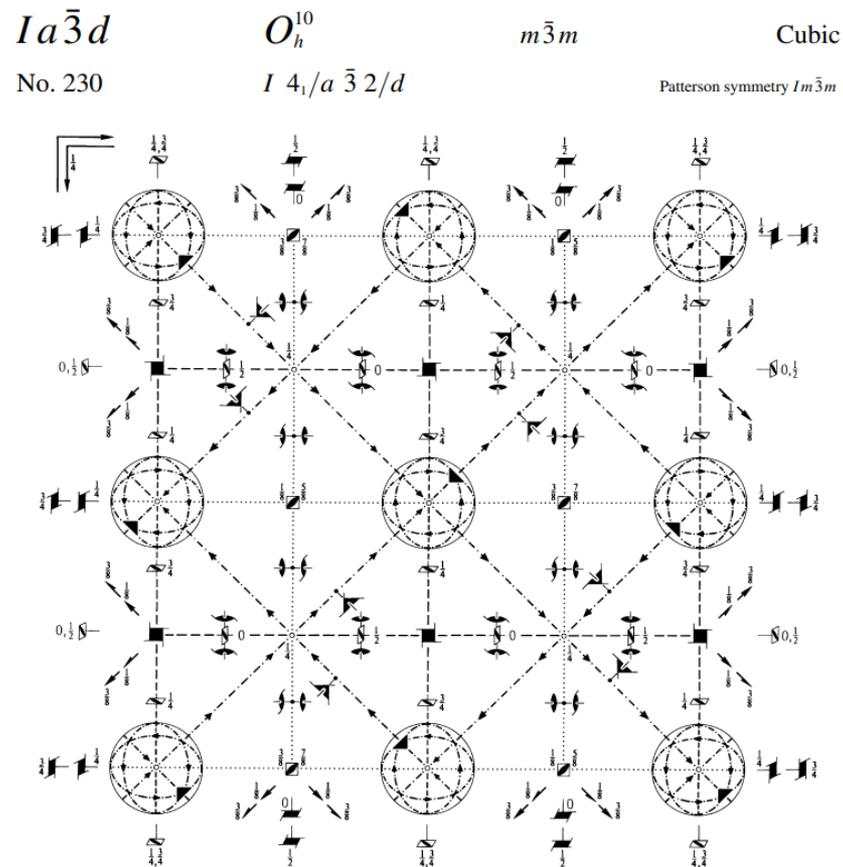
- 晶体具有平移、点式和非点式转动对称性, 满足结合律, 且具有逆元, 因此转动、平移对称性的集合, 可以形成对称群, 称为晶体的空间群.
- 230 个空间群分为两类. 点式空间群所有对称操作均为 $[\alpha, \mathbf{R}]$, 也称为简单空间群, 共有 73 个. 剩下的 157 个空间群, 一定具有 $[\alpha, p\mathbf{R}/n]$ 这样的非点式对称性, 称为非点式空间群, 或者非简单空间群.
- 空间群的名称的有两种格式, 完整格式和简写格式. 例如: 第230号空间群的名称为

$$I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d} \sim I4_1\bar{3}2$$

- 空间群系统介绍见 《国际晶体学表-卷 A: 空间群对称性》

空间群

- 关于空间群的列表和详细信息: [International Tables for Crystallography A.](#)



- 另一个在线资源: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/LARGE/sgp.htm>

晶体物性与对称性

- 晶体的宏观物性在晶体的对称性对应的变换下不变.

- 以电极化为例 $P_a = \epsilon_a^{(0)} + \epsilon_{ab}^{(1)} E_b + \epsilon_{abc}^{(2)} E_b E_c + \dots$

笛卡尔指标 $a, b, c = x, y, z$. 我们使用爱因斯坦求和惯例, 对重复的指标求和.

- 矢量 \mathbf{P} 是晶体的宏观物性, 由一系列系数 $\epsilon^{(n)}$, $n = 0, 1, 2, \dots$ 决定, 这些系数表示矢量与矢量之间的关系, 称为张量.
- 零阶系数 $\epsilon^{(0)}$ 是一阶张量, 也就是矢量, 对应了体系的自发电极化.
- 一阶响应系数 $\epsilon^{(1)}$ 是二阶张量

$$\epsilon^{(1)} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^{(1)} & \epsilon_{xy}^{(1)} & \epsilon_{xz}^{(1)} \\ \epsilon_{yx}^{(1)} & \epsilon_{yy}^{(1)} & \epsilon_{yz}^{(1)} \\ \epsilon_{zx}^{(1)} & \epsilon_{zy}^{(1)} & \epsilon_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}$$

- 以此类推, n 阶响应系数 $\epsilon^{(n)}$ 是 $n+1$ 阶张量

张量和对称性

- 零阶响应系数 $\epsilon^{(0)}$ 是无外场时的电极化, 称为自发电极化或铁电极化, 具有自发电极化的晶体称为铁电材料, 这样的现象称为铁电性.
- 一般地, 我们考虑极矢量物性 \mathbf{A} . 对于晶体的点群为 G , 要求 \mathbf{A} 是 G 的不变量

$$M(\alpha)\mathbf{A} = \mathbf{A}, \quad \alpha \in G$$

- 如果晶体的点群为 C_n , $n > 1$. 仅具有 C_n 旋转对称. 设 C_n 轴为 z

$$M(\alpha)\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} cA_x - sA_y \\ sA_x + cA_y \\ A_z \end{bmatrix}$$

可见该晶体可以有非零 \mathbf{A} , 但仅限于转动轴方向.

- 如果晶体还具有垂直于 z 轴的 C_2 轴, 我们立刻可以推断 $\mathbf{A} = 0$.

张量和对称性

- 一般地, 我们考虑物理量 \mathbf{A} 对外场矢量外场 \mathbf{F} 的线性响应: $\delta\mathbf{A} = \tau \mathbf{F}$, 其中线性响应系数 τ 为二阶张量. 在旋转 α 的作用下

$$\delta\mathbf{A}' = M(\alpha)\delta\mathbf{A}, \mathbf{F}' = M(\alpha)\mathbf{F}$$

$$\delta\mathbf{A}' = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}\mathbf{F}'$$

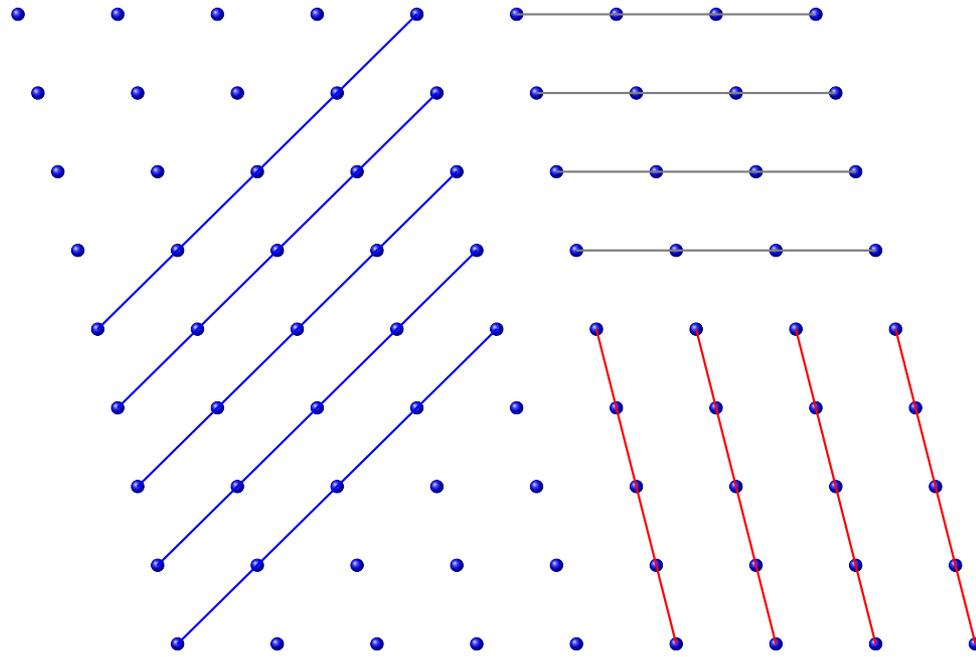
- 也就是说对于旋转后的晶体 $\tau' = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}$
- 如果 α 属于晶体学点群, 则有不变性条件

$$\tau = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}, \quad \alpha \in G.$$

只有在所有的晶体点群元变化下不变的张量元才可以是非零的.

晶列和晶向

- 布拉维点阵的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上，这些直线系称为晶列。
- 同一个格点可以形成方向不同的晶列，每一个晶列定义了一个方向，称为晶向。也可以说每个非零格矢定义一个晶向。

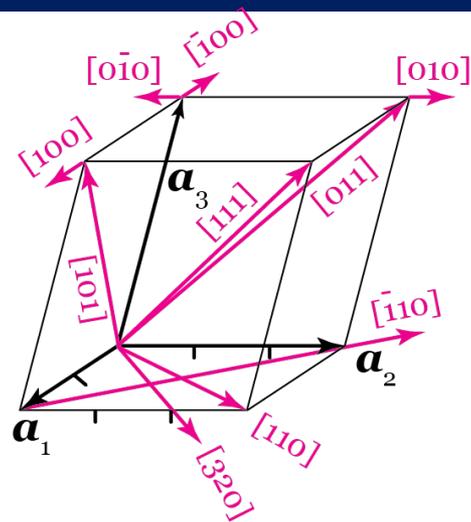


晶向

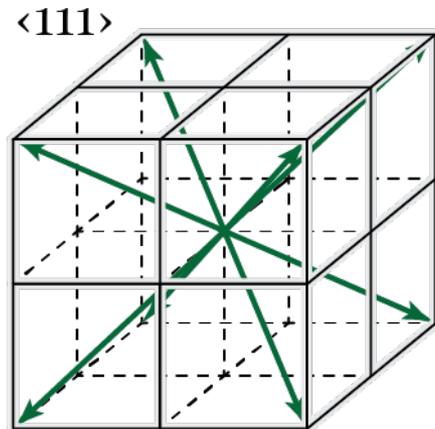
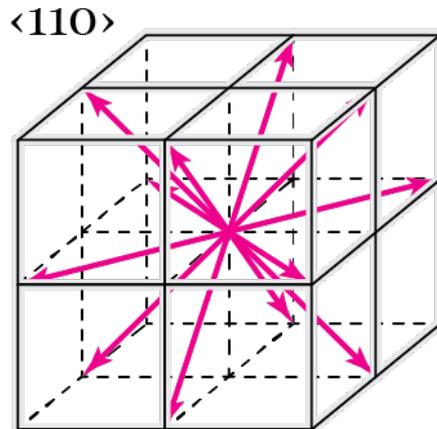
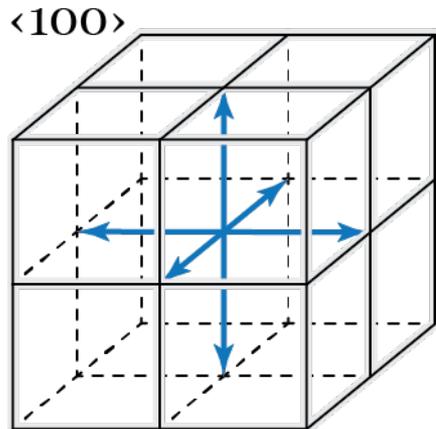
- 晶向的记号: 设 $\mathbf{R}_0 = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ 为沿着某晶向的最短非零格矢, 那么该晶向记作

$$[u_1 u_2 u_3] = \hat{\mathbf{R}}_0$$

- 若 $u_i < 0$, 通常记作 \bar{u}_i . 例如 $[1\bar{2}0] \sim \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$
- 晶体中的对称等价的晶向可以组成晶向族, 记作 $\langle u_1 u_2 u_3 \rangle$. 例如布拉维格子总有空间反演对称, $[u_1 u_2 u_3] \cong [\bar{u}_1 \bar{u}_2 \bar{u}_3]$



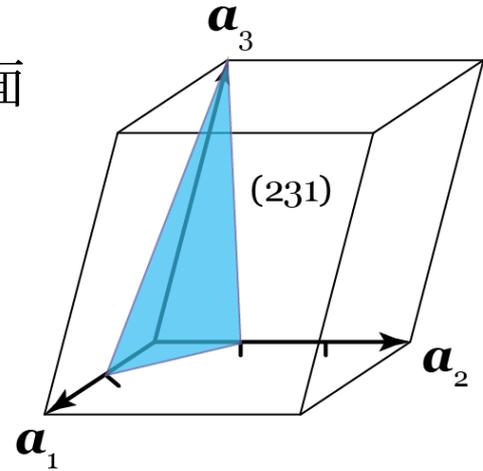
立方晶格



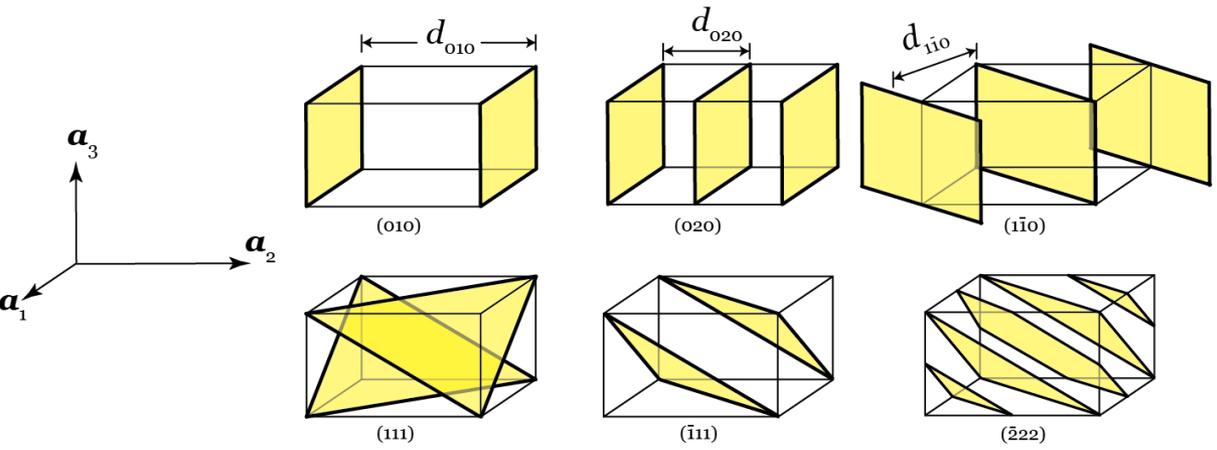
晶面和米勒指标

- 给定布拉维格子, 晶面是穿过至少三个非共线格点的平面
- 通常使用米勒指标来指明晶面: 有序整数组
- 定义: 米勒指标 (hkl) 对应的晶面在三个基矢上的截距为

$$a_1/h, a_2/k, a_3/l, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$



- 如果原点的选取遍历所有格点, (扣除重复的面)则有晶面族 $\{hkl\}$. 如果固定原点于特定格点, 则晶面族的截距为 $pa_1/h, pa_2/k, pa_3/l, \quad p \in \mathbb{Z}$



- h, k, l 不必互质!
- 若晶面平行于某基矢, 截距为 ∞ , 对应的 h, k, l 为0

晶面的间距

- 晶面族为一组平行且等间距的平面. 如果 \mathbf{a}_i 与晶面的法向 $\hat{\mathbf{n}}$ 不平行, 则晶面的间距为

$$d(hkl) = u_i \mathbf{a}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}, u_i = 1/h, 1/k \text{ or } 1/l$$

- 显然, 法向量和面间距也唯一确定了一个晶面族. 试引入另一套待定基矢写出(未归一)法向量

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

满足

$$\mathbf{G} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_2}{k} - \frac{\mathbf{a}_1}{h} \right) = 0$$

$$\mathbf{G} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_3}{l} - \frac{\mathbf{a}_1}{h} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = (hkl)_i \Rightarrow \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \text{const} \times \delta_{ij}$$

- 在固体物理中, 通常会取 $\text{const} = 2\pi$. 这是为了做傅里叶变换/分解时符号的简洁.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

- 那么晶面的间距为 $d(hkl) = \frac{\mathbf{a}_1}{h} \cdot \mathbf{G}(hkl) / G(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}(hkl)|}$

晶面和晶面间距

- 倒格矢 $\{b_i\}$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$$

- 下面给出一些晶系的晶面距离通式(基于惯用晶胞)

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

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

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

➤ 六方晶系 $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}, \quad (a = b \neq c)$

倒格子，倒空间

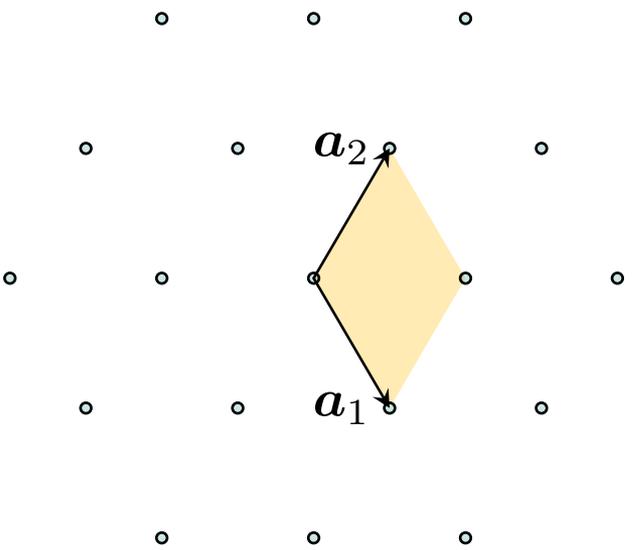
- 以倒格矢 $\{\mathbf{b}_i\}$ 为基, 可以生成倒格子, 其格点称为倒格点, 对应倒格矢

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_3, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$

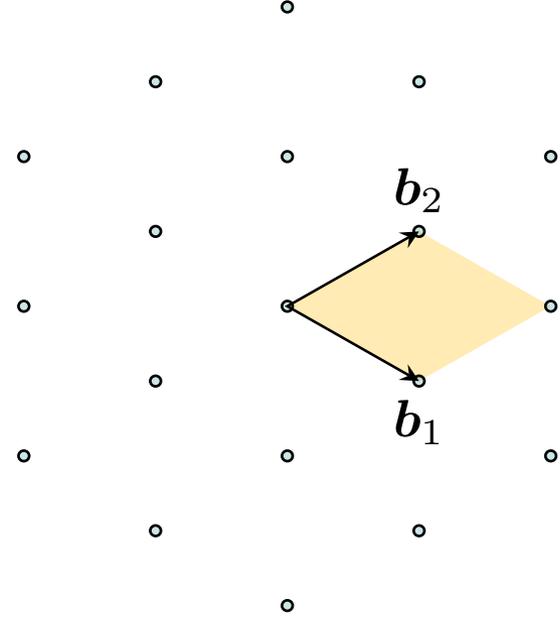
- 由于 \mathbf{b}_i 的量纲和波矢相同, 常常用 $\{\mathbf{b}_i\}$ 为基展开波矢, 所张开的三维空间称为倒空间

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_1 + k_3\mathbf{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{R}.$$

二维六方格子



倒格子



为什么引入倒空间的概念?

- 第一个理由是方便做内积. 在导入晶面距离和倒格矢的关系时, 正是用到了这点.
- 在笛卡尔基下, 由于基矢的正交性, 内积可以简洁地写作

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{i,j=x,y,z} u_i v_j \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = \sum_{j=x,y,z} u_j v_j$$

- 然而晶体的基矢一般不正交, 以之为基底的正交则没有任何简化.
- 所以, 引入双正交基底, 可以和正交基底类似地简化内积

$$\mathbf{u} = u_1 \mathbf{b}_1 + u_2 \mathbf{b}_2 + u_3 \mathbf{b}_3$$

$$\mathbf{v} = v_1 \mathbf{a}_1 + v_2 \mathbf{a}_2 + v_3 \mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{i,j=1}^3 u_i v_j \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \sum_{j=1}^3 u_j v_j$$

倒格矢与正格矢

- 引入表示正格矢和倒格矢的矩阵

$$A = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \begin{bmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{bmatrix}, \quad B = [\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3] = \begin{bmatrix} b_{1x} & b_{2x} & b_{3x} \\ b_{1y} & b_{2y} & b_{3y} \\ b_{1z} & b_{2z} & b_{3z} \end{bmatrix}.$$

- 根据倒格矢的定义有 $A^T B = B^T A = 2\pi I$
- 若波矢 \mathbf{k} 在倒格矢基下为 \mathbf{g} , 位置 \mathbf{r} 在格矢基为 \mathbf{q} : $\mathbf{r} = A\mathbf{q}$, $\mathbf{k} = B\mathbf{g}$.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}^T \mathbf{r} = \mathbf{g}^T B^T A \mathbf{q} = 2\pi \mathbf{g}^T \mathbf{q}.$$

- 倒格子原胞的体积为 $V_c^* = \det B = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$
- 例: 面心立方晶格的倒格子是体心立方, 反之体心立方晶格的倒格子是面心立方.

$$A = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad B = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

为什么引入倒空间的概念?

- 第二个理由是方便做傅里叶变换. 平衡态晶体的任何可观测物理量应该都是周期函数, 因此傅里叶变换在处理晶体问题时是重要的工具.
- 对于可积函数 $f(\mathbf{r})$, 傅里叶变换由如下关系给出

$$f_{\mathbf{k}} = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \quad f(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}}.$$
$$\int d^3r e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

- 如果 $f(\mathbf{r})$ 为周期函数, 立刻有对任意格矢 \mathbf{R} , $f_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} f_{\mathbf{k}}$, 也就是说仅当 \mathbf{k} 为倒格矢时, 傅里叶分量不为零!
- 因此, 给定布拉维格子(正格子) $DL = \{\mathbf{R}\}$, 也可以这么定义倒格子为如下点阵

$$\{\mathbf{k} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1, \forall \mathbf{R} \in DL\}.$$

- 由此立刻可以推断正格子和倒格子具有相同的点群对称性!

周期函数的傅里叶级数

- 晶体中的许多物理量是周期函数, 例如电荷密度、电势等, 可以通过傅里叶变换写为傅里叶级数

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{uc}} d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_{\text{uc}} d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \frac{1}{V_c} \int_{\text{uc}} d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= V \int \frac{d^3r}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

傅里叶级数

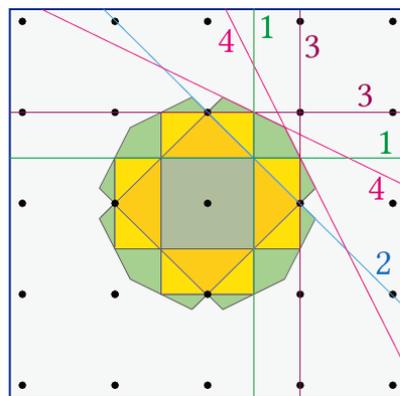
$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{uc}} d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}).$$

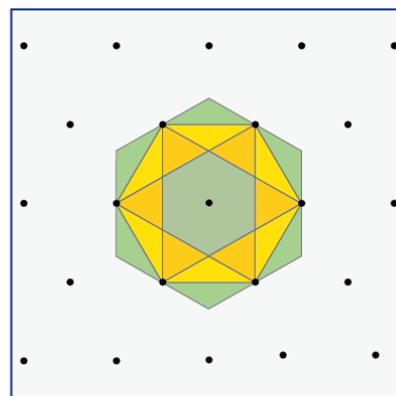
布里渊区

- 倒格子的魏格纳-赛茨原胞称为(第一)布里渊区.
- 可以推广到高阶布里渊区: 第n布里渊区是从到空间原点出发需要跨越n-1个布拉格面才能到达的点的集合.
- 布拉格面是原点和倒格点 \mathbf{G} 连线的垂直平分面, 也称为布里渊区边界(zone boundary)

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{1}{2} G^2.$$



二维方格子



二维六方格子

布里渊区

- 布里渊区的形状、高对称点和路径等信息: *Mathematical theory of the symmetry in solids*. Bradley and Cracknell. Oxford University Press (2010)

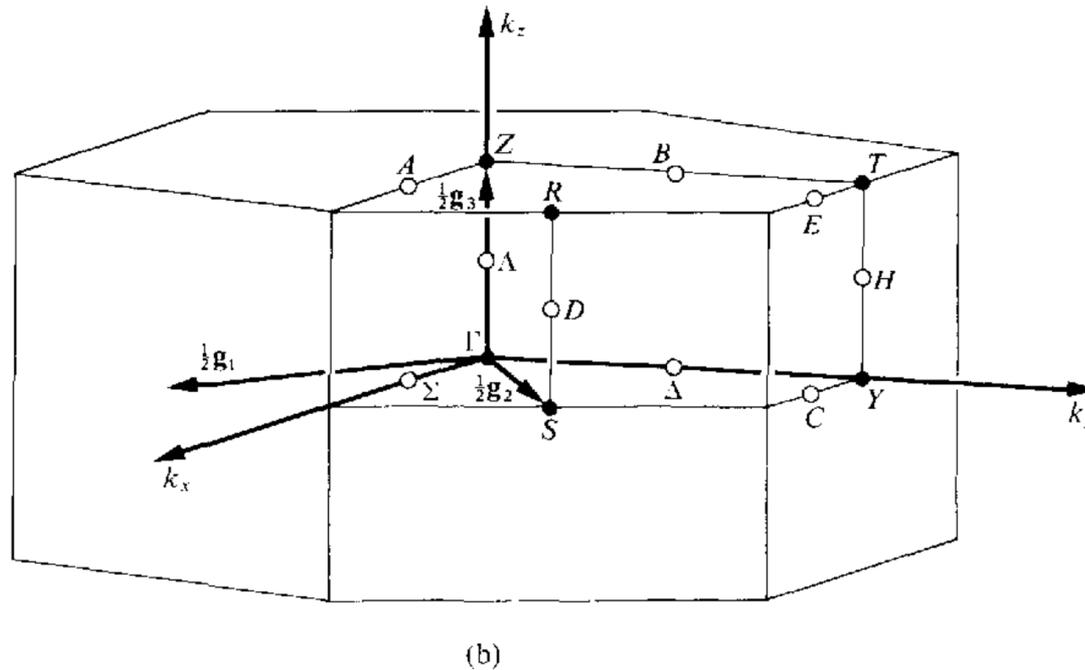


FIG. 3.6. The Brillouin zone for Γ_a^b . (a) $a > b$, $\Gamma = (000)$; $Y = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; $Z = (00\frac{1}{2})$; $T = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $S = (0\frac{1}{2}0)$; $R = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$;
 (b) $b > a$, $\Gamma = (000)$; $Y = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; $Z = (00\frac{1}{2})$; $T = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $S = (0\frac{1}{2}0)$; $R = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.