



1.6 倒格子空间

- 由于晶格的周期性，晶格中的任意一点 \mathbf{x} 与点 $\mathbf{x}+l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3$ （即晶格作周期平移后）等价
- 晶格中的物理量也具有周期性：大大简化了研究晶体性质的困难

如晶体中的静电势是晶格矢的周期函数

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3)$$

可以把物理量（如静电势等）在动量空间作傅里叶级数展开

实空间（正空间）



动量空间（倒空间）



波函数 $\psi \sim e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$

实空间（正空间） \longleftrightarrow 动量空间（倒空间）

\mathbf{r}

$\hbar \mathbf{k}$

时间

能量

t

$\hbar \omega$



倒格子基矢

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

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

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

以 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为基矢构成一个倒格子，到格子中每个格点的位置为

$$\mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$



以 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为基矢构成一个倒格子，倒格子中每个格点的位置为

$$\mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$

$\mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3}$ 为倒格子矢量，简称倒格矢。

1. 倒格子基矢与正格子基矢的关系：

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

倒格基矢的量纲是 $[\text{长度}]^{-1}$ ，与波数有相同的量纲。



2. 两个点阵的格矢之积是 2π 的整数倍

$$\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m$$

$$\begin{aligned} & (h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3) \cdot (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \\ &= 2\pi (h_1 n_1 + h_2 n_2 + h_3 n_3) \end{aligned}$$

3. 两个点阵原胞体积之间的关系

$$\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad \text{实空间越大, 倒空间越小}$$



4. 倒格矢 $\mathbf{G}_{h_1, h_2, h_3}$ 垂直于密勒指数为 (h_1, h_2, h_3) 的晶面

5. 正格子与倒格子互易

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

作业：证明左式

利用公式 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$



实空间的物理量 $V(\mathbf{x})$ 具有周期性 $V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{R}_n)$

作傅里叶变换

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{h_1, h_2, h_3} V_{h_1, h_2, h_3} e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{x}} \quad (\mathbf{G}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)$$

其中:
$$V_{h_1, h_2, h_3} = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{x}}$$

易证
$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{R}_n)$$

因为
$$\mathbf{G}_h \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R}_n) = \mathbf{G}_h \cdot \mathbf{x} + 2m\pi$$



总结:晶体结构是一个具有晶格周期性的物理量, 倒易点阵是晶体点阵的Fourier变换, 晶体点阵则是倒易点阵的Fourier逆变换。正格子的量纲是长度 L , 称作坐标空间, 倒格子的量纲是长度的倒数 L^{-1} , 称作波矢空间 (或称动量空间)。

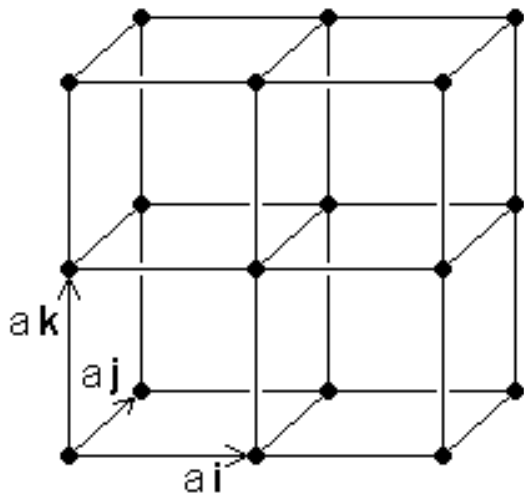
倒易点阵是在晶体点阵 (布拉菲格子) 的基础上定义的, 所以每一种晶体结构, 都有2个点阵与其相联系, 一个是晶体点阵, 反映了构成原子在三维空间做周期排列的图像; 另一个是倒易点阵, 反映了周期结构物理性质的基本特征。



实空间点阵

简立方

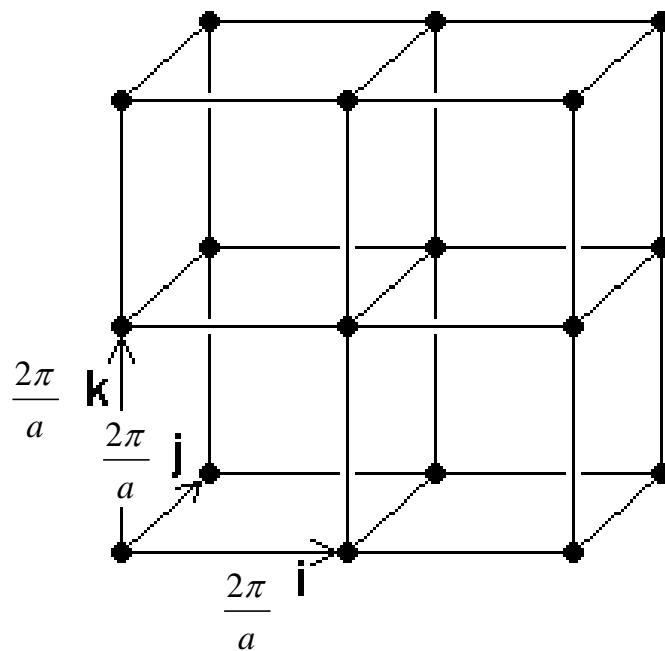
$$\mathbf{a}_1 = a \mathbf{i}, \mathbf{a}_2 = a \mathbf{j}, \mathbf{a}_3 = a \mathbf{k}$$



倒空间点阵

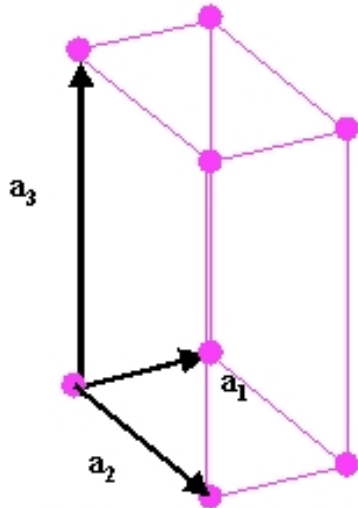
简立方

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{i}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{j}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{k}$$

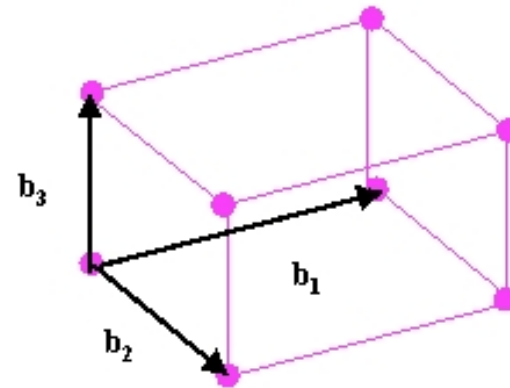




四方晶格



Simple Orthorhombic Bravais Lattice
with $a_3 > a_2 > a_1$

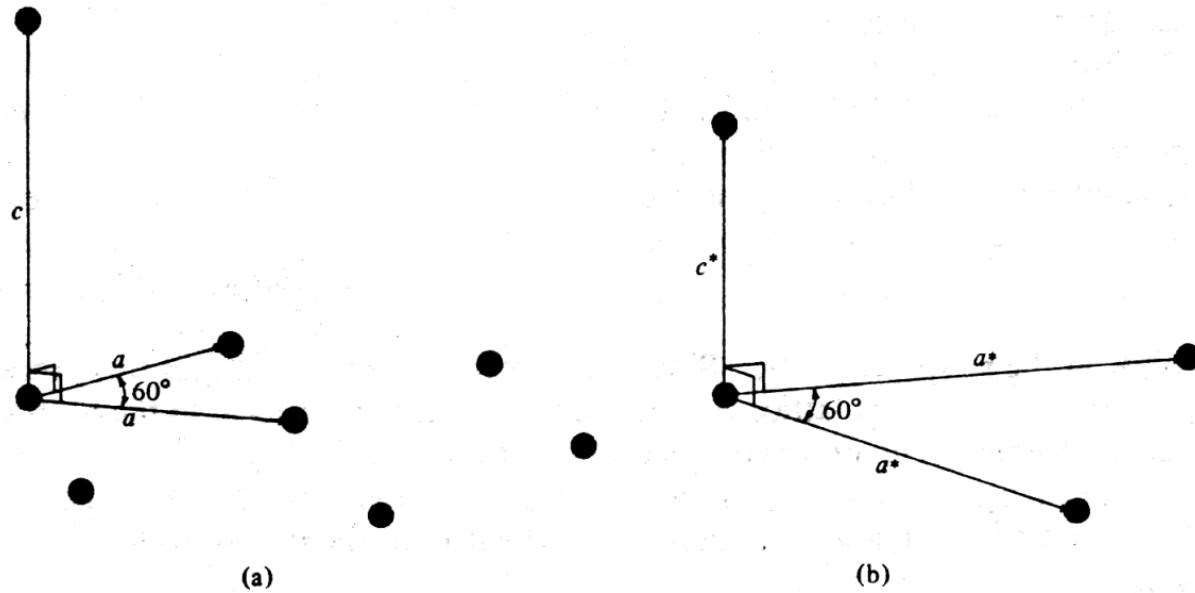


Reciprocal Lattice
Note: $b_1 > b_2 > b_3$

- 简单点阵的倒易点阵也是简单点阵。
- 正格子的基矢越长，倒格子的基矢越短，反之亦然。



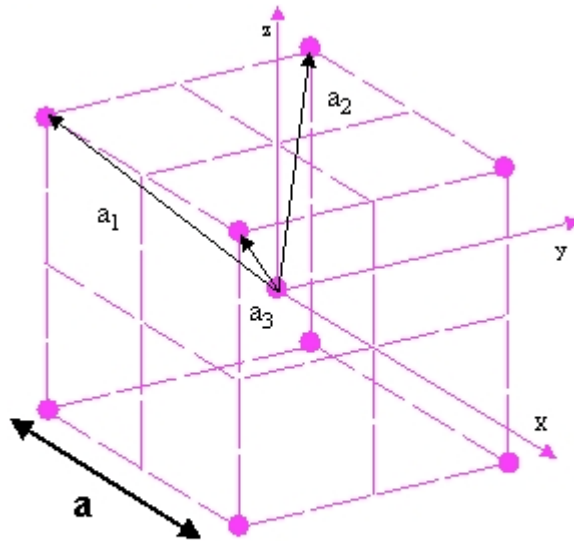
六角点阵



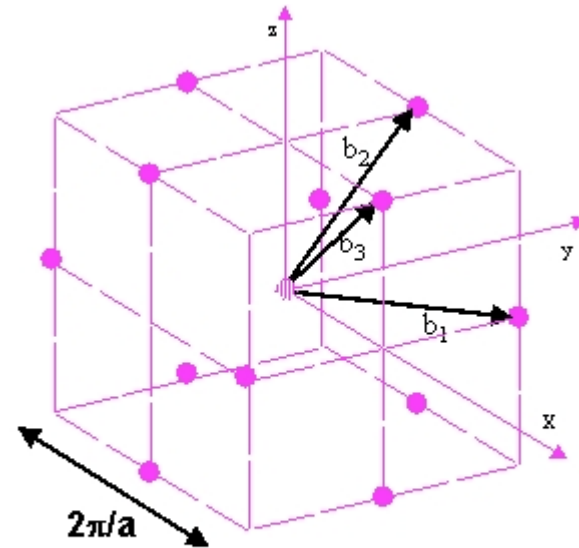
正格子空间六方结构，在倒格子空间亦为六方结构。
不过其基矢尺寸关系发生变化，基矢方向也转了30度。



体心立方点阵的倒格子为面心立方点阵



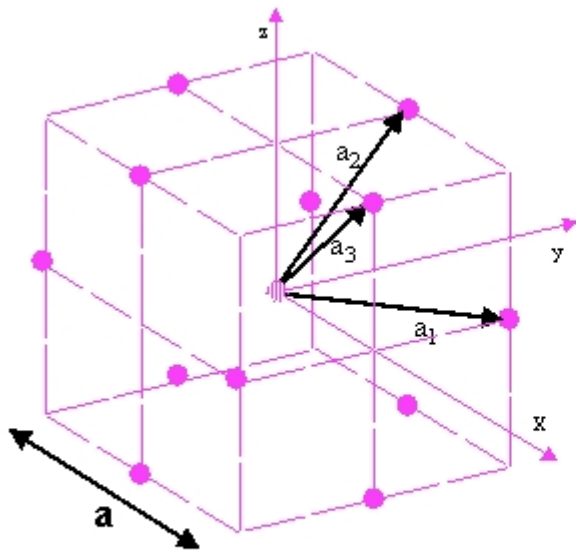
Primitive vectors and the conventional cell of bcc lattice



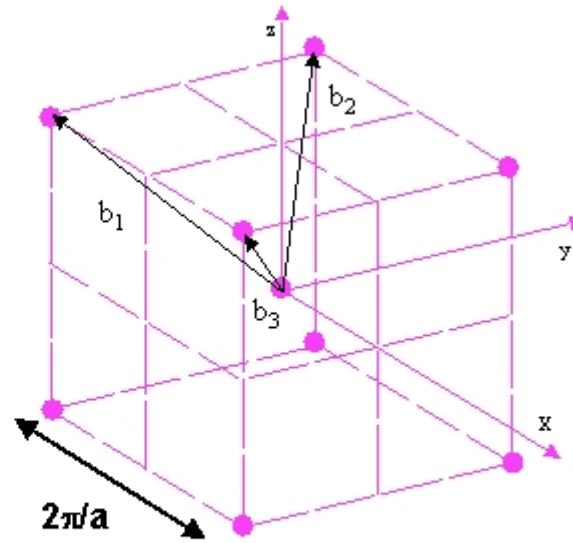
Reciprocal lattice is Face Centered Cubic



面心立方点阵的倒格子为体心立方点阵



Primitive vectors and the conventional cell of fcc lattice



Reciprocal lattice is Body Centered Cubic

作业：证明上述两个结论！

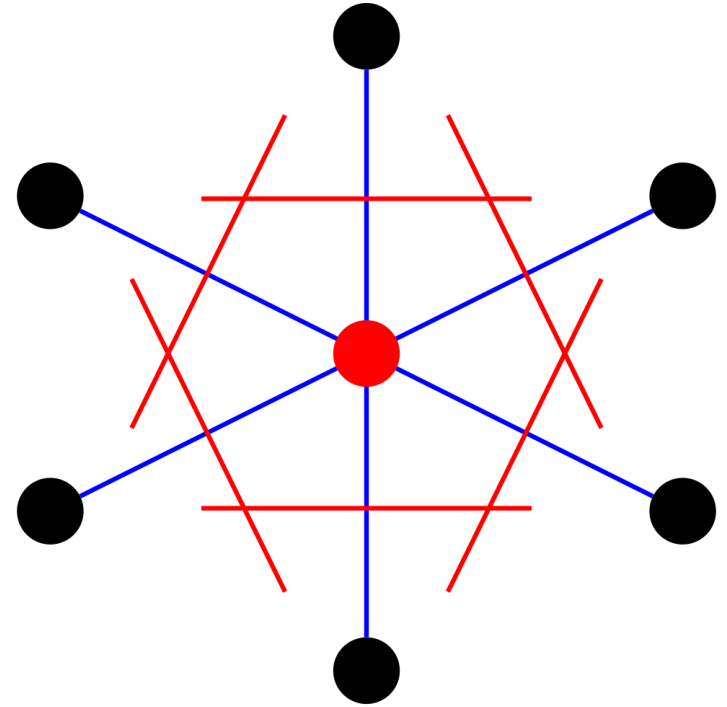
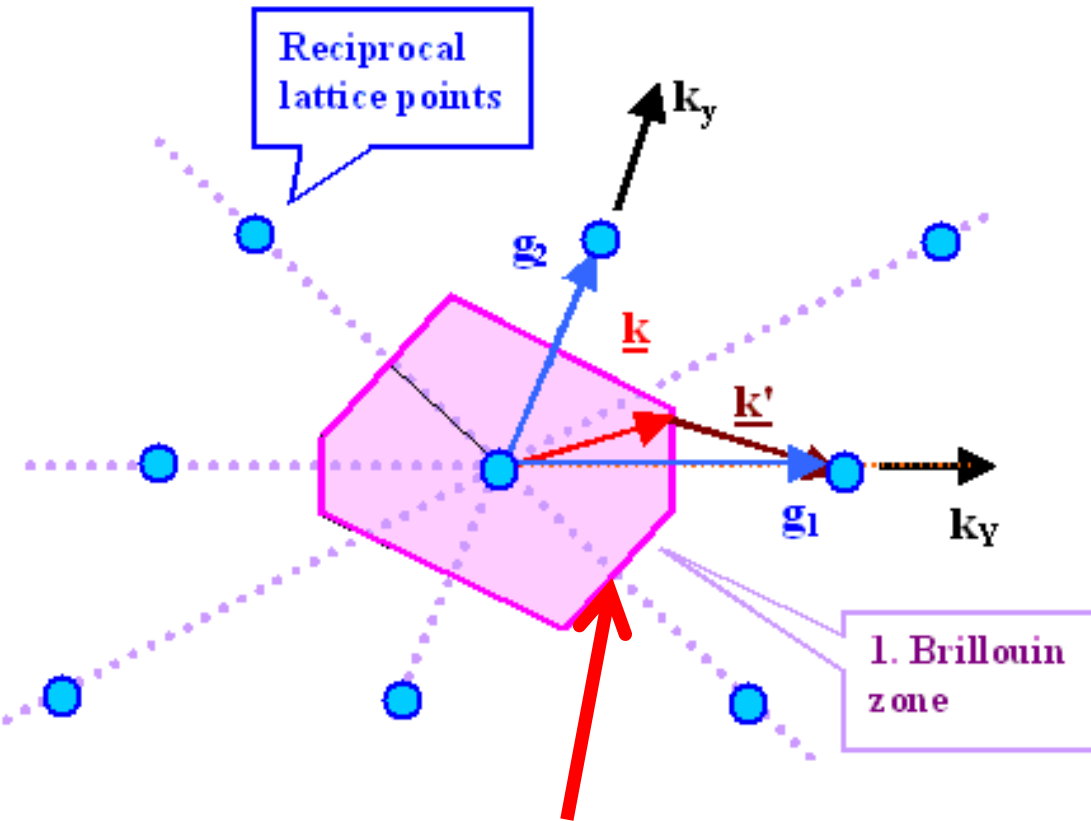


布里渊区

布里渊区定义：在**倒易点阵**中，以某一格点为坐标原点，做所有倒格矢的垂直平分面，倒易空间被这些平面分成许多包围原点的多面体区域，这些区域称作布里渊区。最靠近原点的平面所围成的区域称作**第一布里渊区**，第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域称作第二布里渊区，依次类推。



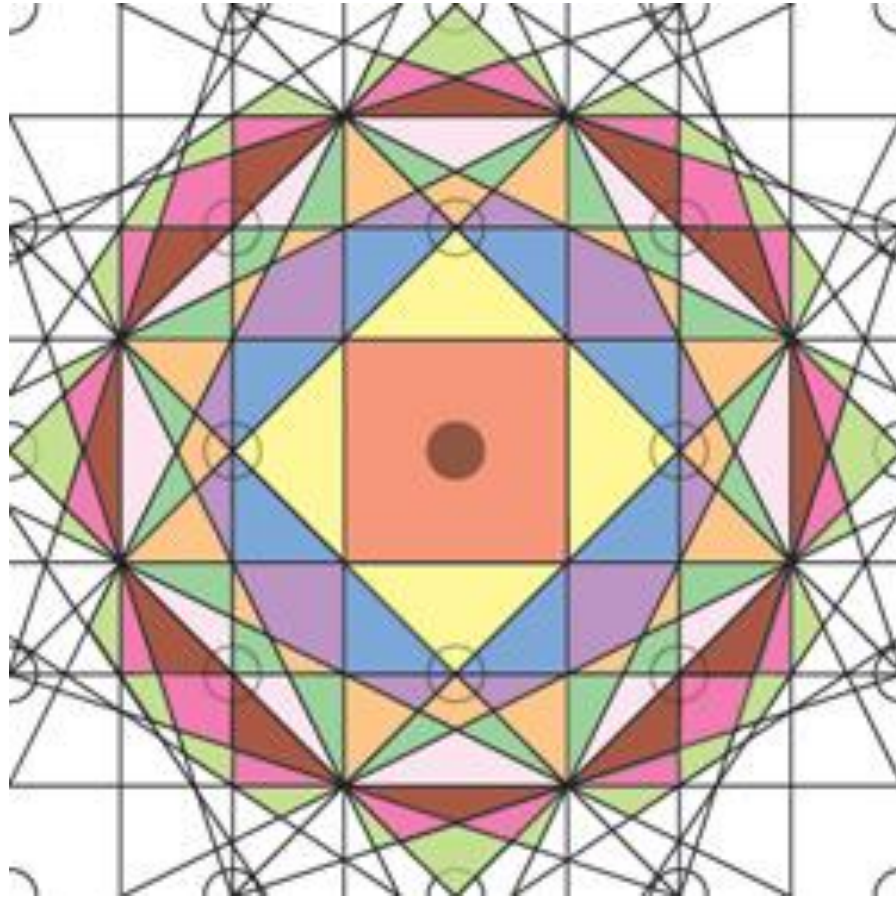
第一布里渊区

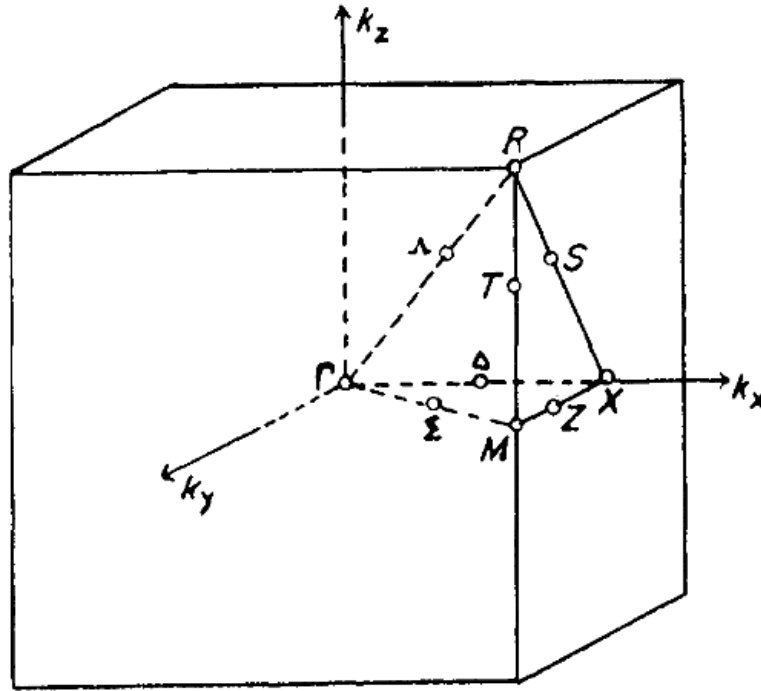


第一布里渊区 (Wigner-Seitz 原胞)



高阶布里渊区

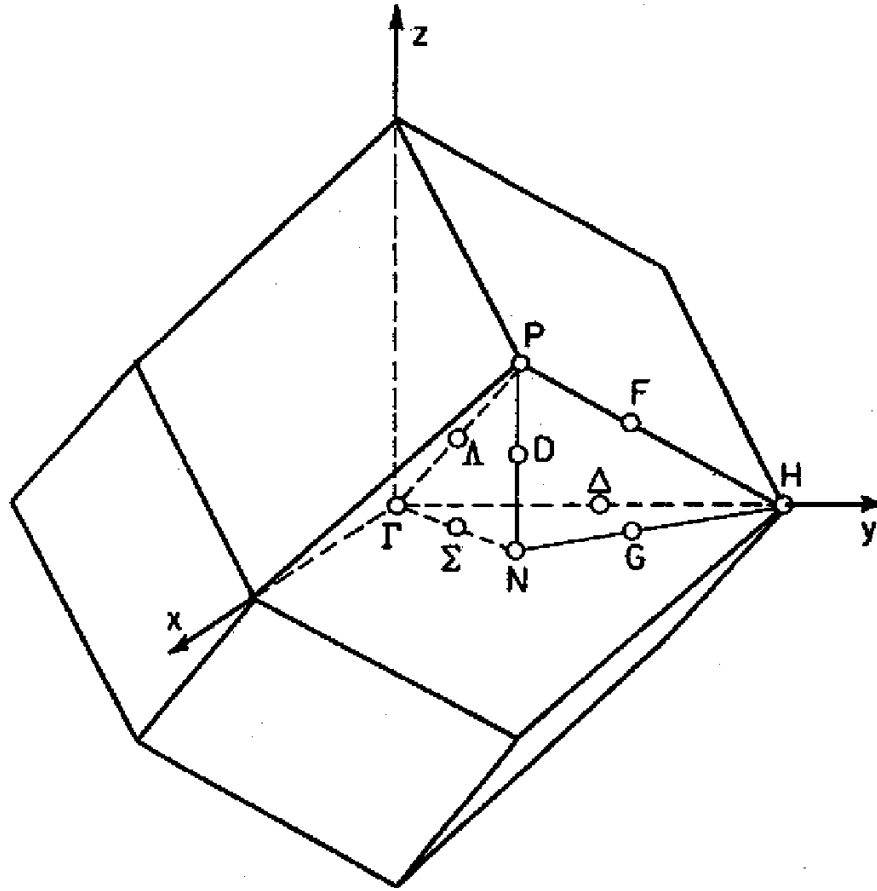




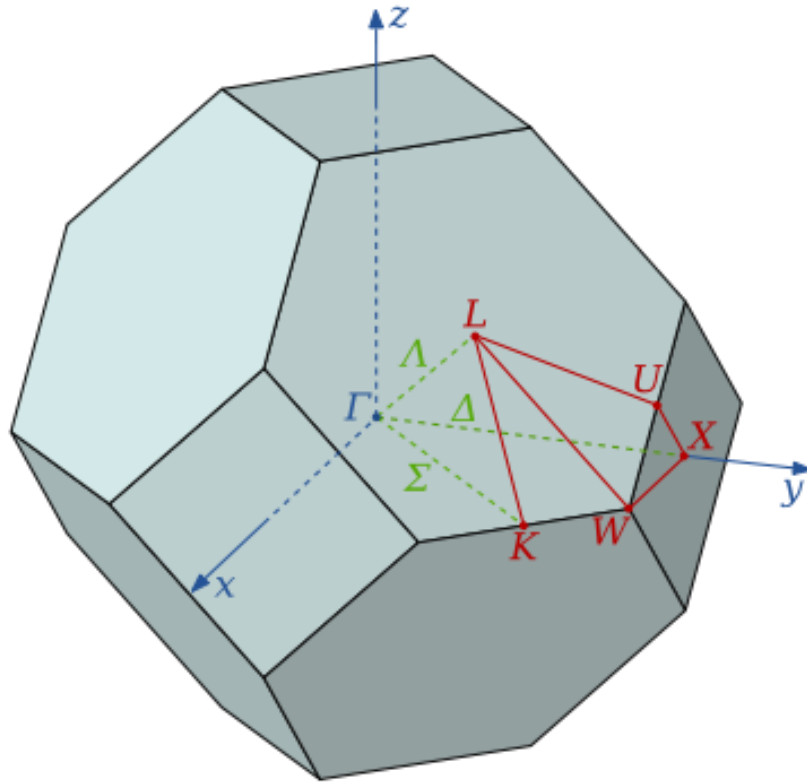
布里渊区中的对称线与对称点

FIG. 2.

简立方晶格的第一布里渊区



体心立方晶格的第一布里渊区
(正菱形12面体)



面心立方晶格的第一布里渊区



1.7 晶体结构的实验研究

1. 晶体 X 射线衍射历史

1895 年伦琴发现 X 射线（1901年 Nobel 奖）

1912 年劳厄(Laue) 发现X 射线晶体衍射（1914年 Nobel 奖）

1913 年布拉格（Bragg）父子测定晶体结构（1915年 Nobel 奖）



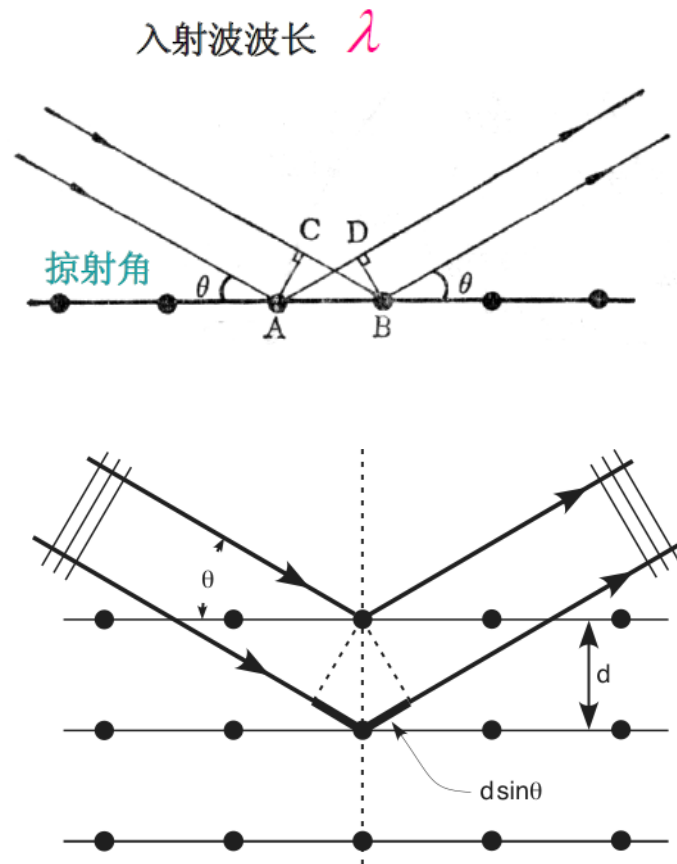
2. 晶体衍射的几何理论：

1. Bragg方程

Bragg 把晶体对X光的衍射当作由原子平面的反射，在反射方向上，一个平面内所有原子的散射波位相相同、相互叠加，当不同原子平面间的辐射波符合Bragg关系时，散射波在反射方向得到加强

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

要求 $\lambda < 2d$





Bragg定律的解释:

Bragg 假定每个晶面都像镀了一层薄银的镜子一样，只对入射波反射很小的一部分。只有在某些 θ 值，来自所有平行晶面的反射才会同相位地增加，产生一个强的反射束。实际上，每个晶面只能反射入射辐射的 $10^{-3} - 10^{-5}$ 部分，因而对于一个理想晶体，会有来自 $10^3 - 10^5$ 个晶面的原子对形成 Bragg 反射束有贡献。（对 X 射线而言）发生衍射的 Bragg 条件清楚地反映了衍射方向与晶体结构之间的关系。但衍射的实质是晶体中各原子散射波之间相互干涉的结果，只是由于衍射线的方向恰好相当于原子面对入射波的反射，才得以使用 Bragg 条件，不能因此混淆平面反射和晶体衍射之间的本质区别。



晶体衍射理论

X射线衍射条件：倒格矢 \mathbf{G} 决定了可能发生的X射线衍射。

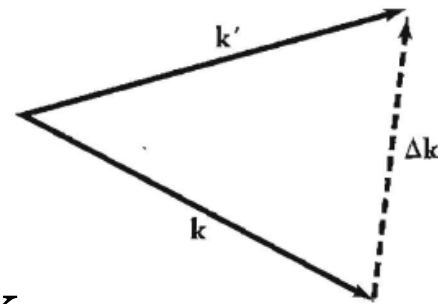
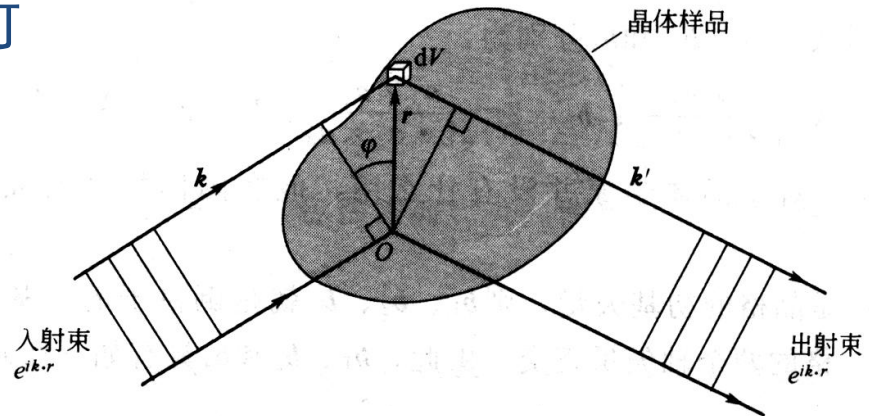
出射波间的相位差 $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$

衍射幅度 (amplitude) :

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$$

$$= \int dV n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

衍射强度 (intensity): $I = |F|^2$



散射波矢



$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{体系电荷密度是晶格的周期性函数}$$

$$n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V} \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

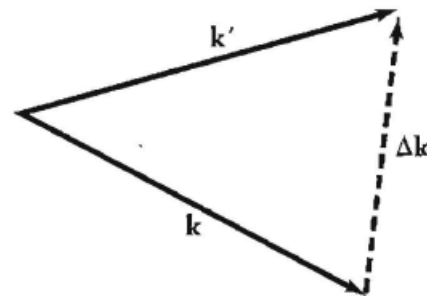
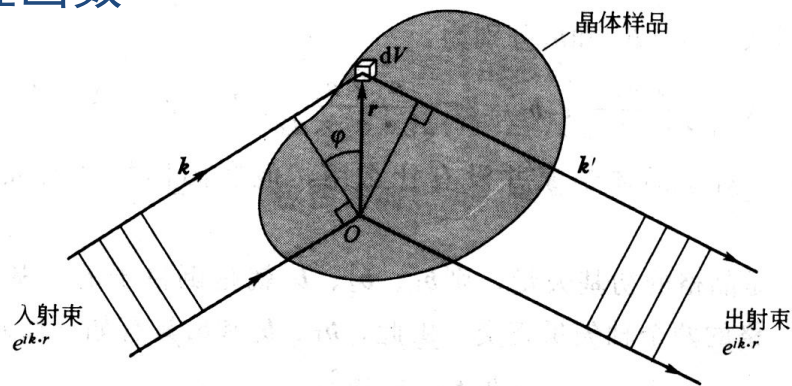
$$\rightarrow F = \sum_{\mathbf{G}} \int dV n_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$$

$$\rightarrow F = Vn_{\mathbf{G}}$$

作业：

证明只有 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}'$ 时，衍射幅度 F 才不为0。

即： $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}'$ （晶格中的准动量守恒）





对于弹性散射（能量守恒）： $k^2 = k'^2$ （入射与出射波光子能量不变）

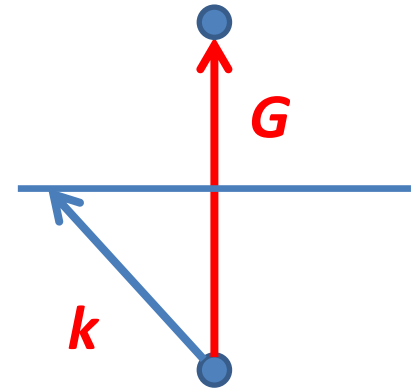
即： $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 = k^2$

→ $k^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{G}^2 = k^2$

→ $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \mathbf{G}^2$ (\mathbf{G} 和 $-\mathbf{G}$ 都是倒格矢)

衍射方程（也是布里渊区的边界方程）

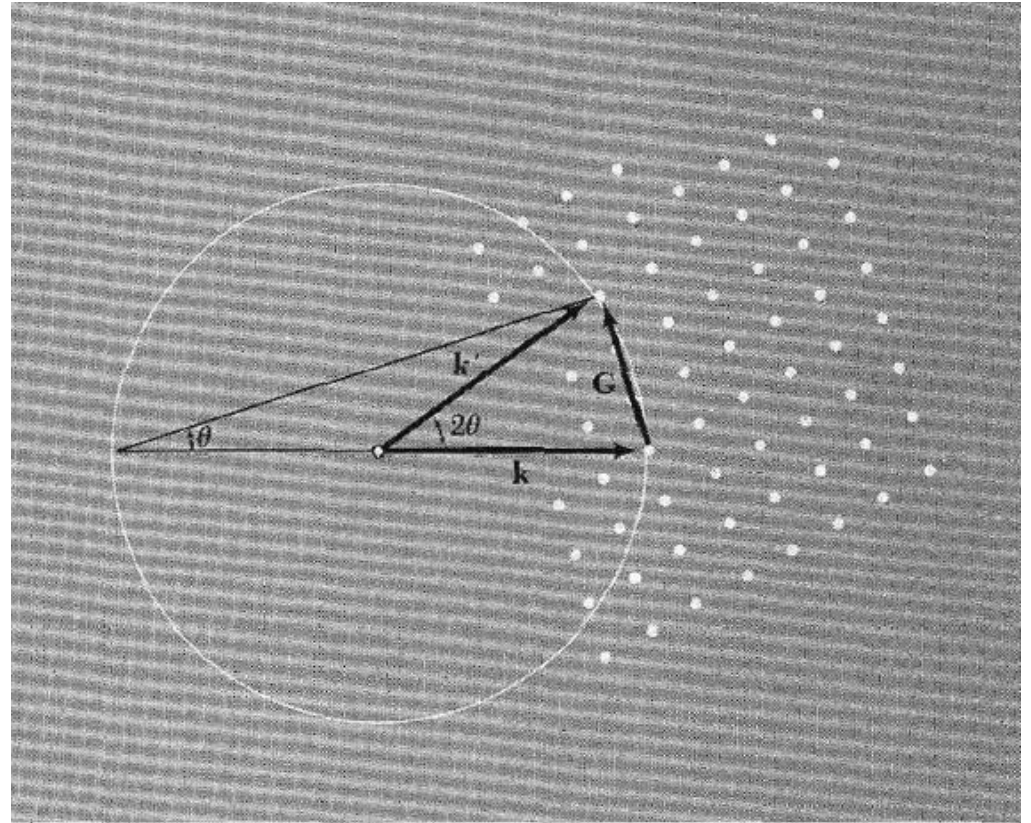
$$\mathbf{k} \cdot (\mathbf{G}/2) = (\mathbf{G}/2)^2$$





Ewald 图解法

1. 选择原点以入射 k 矢长度为半径作圆，保证另一端点在倒格矢上。
2. 连接从原点到与圆相交的所有倒格矢的波矢 k' 都能发生衍射。



Why? 同时满足准动量守恒和能量守恒两个条件！

θ 是布拉格入射角
 k 与 k' 间的夹角是 2θ



结构因子

对于简单晶格, 上述方法已经能够确定晶体结构。但对复式晶格, 晶胞内原子间的相对位置并不能确定。

引入晶体的结构因子 (Structure factor)

$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = NS_{\mathbf{G}} \quad \text{散射幅度}$$

$$S_{\mathbf{G}} = \int_{\text{cell}} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{结构因子}$$



结构因子

假设晶胞中有 s 个原子，可以把原胞中的电荷密度分配到每一个原子上（分配方法不唯一），即：

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \sum_j \int_{\text{cell}} dV n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{\text{cell}} dV n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}} \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j \end{aligned}$$

定义原子的形状因子

$$f_j = \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}}$$



结构因子

化简后可以得到晶体的结构因子

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

对于第 j 个原子

$$\begin{aligned}\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j &= (v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_2\mathbf{b}_2)\cdot(x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)\end{aligned}$$

$$S_{\mathbf{G}}(v_1v_2v_3) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)]$$



体心立方的结构因子

$$S_G(v_1 v_2 v_3) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)]$$

对于体心立方结构，我们有两个等价原子分别在 $(0,0,0)$ 和 $(1/2,1/2,1/2)$ 。

$$S(v_1 v_2 v_3) = f(1 + \exp[-i\pi(v_1 + v_2 + v_3)])$$

$$S = 0, \quad v_1 + v_2 + v_3 \quad \text{为奇数}$$

$$S = 2f, \quad v_1 + v_2 + v_3 \quad \text{为偶数}$$



面心立方的结构因子

对于面心立方结构，我们有4个等价原子分别在 $(0,0,0)$ $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ $(1/2,1/2,0)$ 。面心立方的结构因子为：

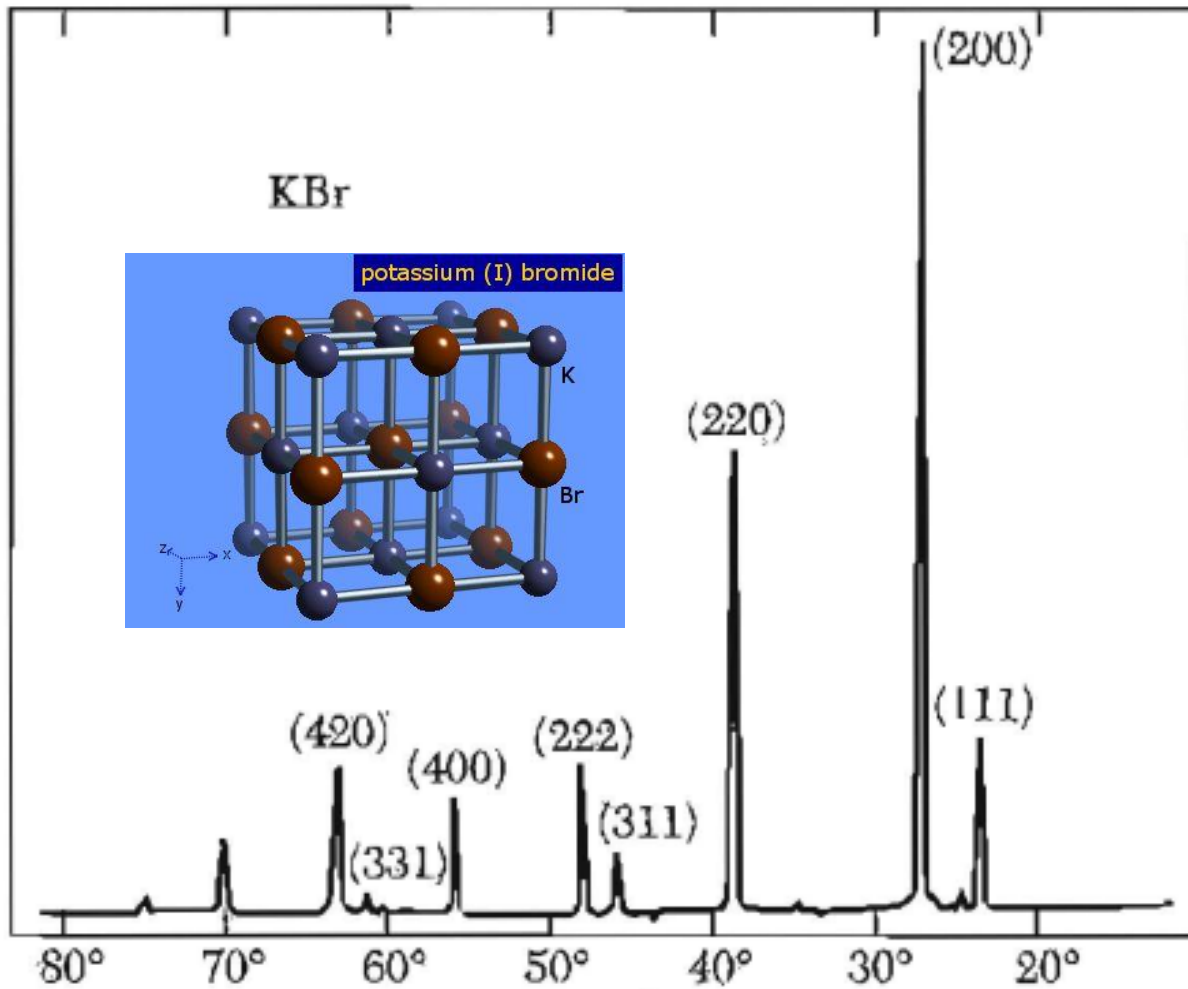
$$S(v_1 v_2 v_3) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(v_2 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_1 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_1 + v_2)] \}$$

$S = 4f$ 所有指数均为奇数，或均为偶数

$S = 0$ 其它情况



面心立方的
x-ray
散射图像





原子形状因子

$$f_j = \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\rho}}$$

对自由原子:

$$\begin{aligned} f_j &= 2\pi \int dr r^2 d\cos\alpha n_j \exp(-iGr\cos\alpha) \\ &= 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} \end{aligned}$$

实验发现固体中的原子形状因子与自由原子的差别不大



其它实验手段

1. 电子衍射（动量空间）

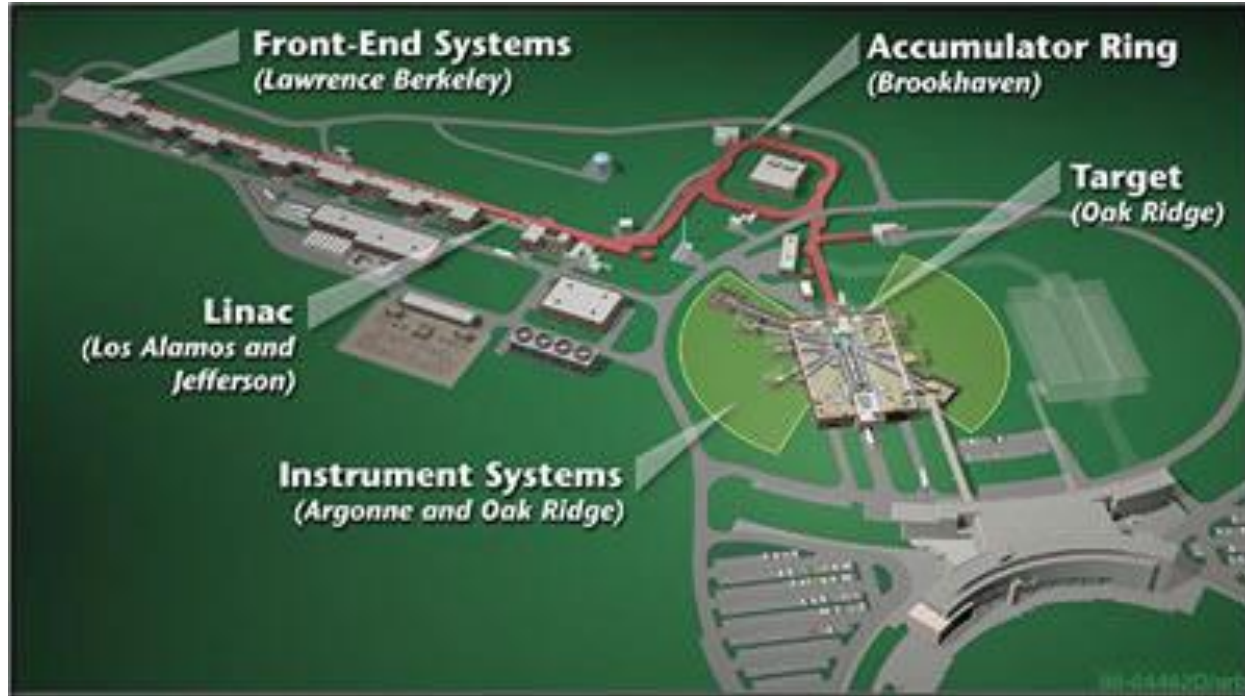
与X射线相比，电子波长更短，所以更加精确；更容易被物体吸收适合于研究微薄膜、小晶体。

2. 中子散射（动量空间）

可以测量晶体磁结构

3. 扫描隧道显微镜（实空间，表面）

4. 原子力显微镜（实空间，表面）

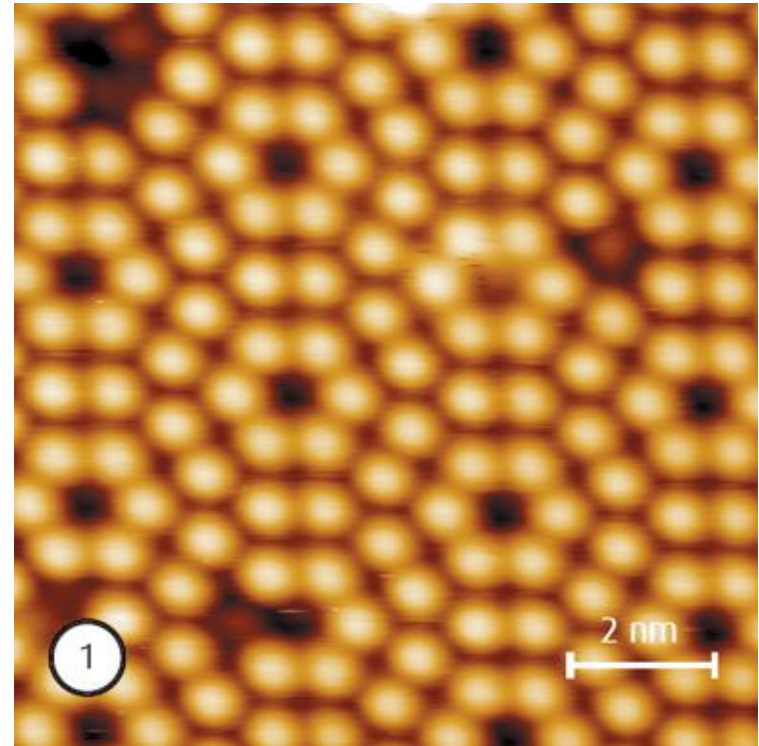
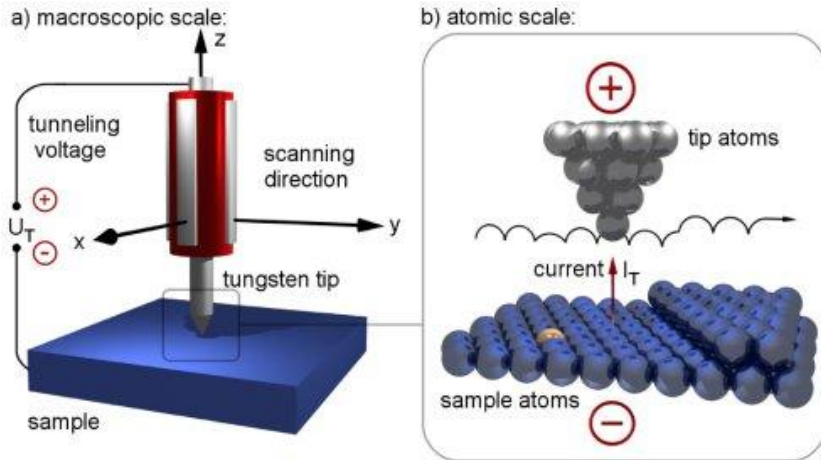


中国散裂中子源





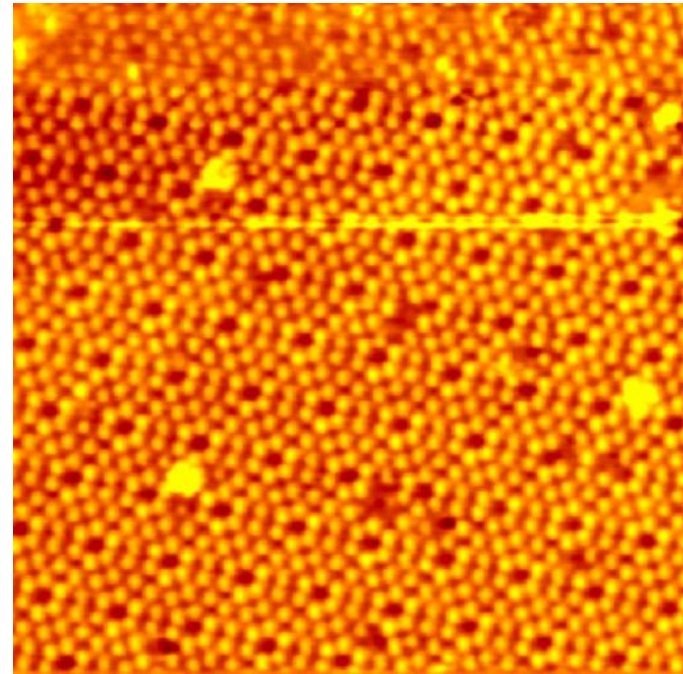
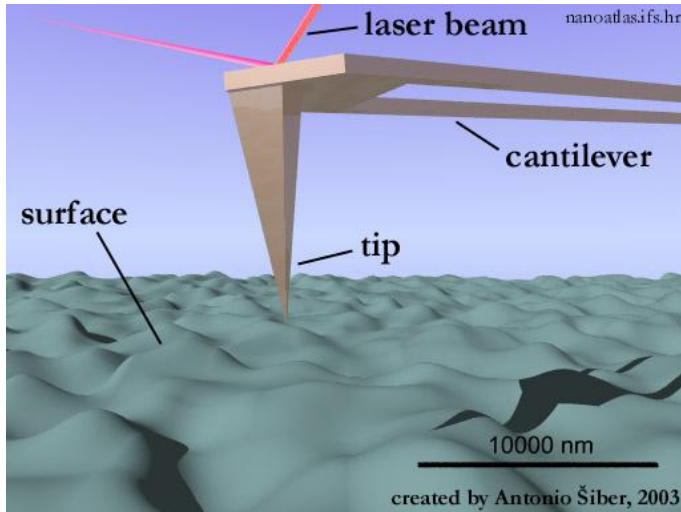
扫描隧道显微镜 (STM)



Si (100) 表面



原子力显微镜 (AFM)



Si (111) 表面



作业 2

1. 证明正格子与倒格子互易
2. 证明面心立方格子的倒格子是体心立方，体心立方的倒格子是面心立方！
3. 证明只有 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}'$ 时，衍射幅度 F 才不为0。
4. 写出金刚石结构的结构因子。