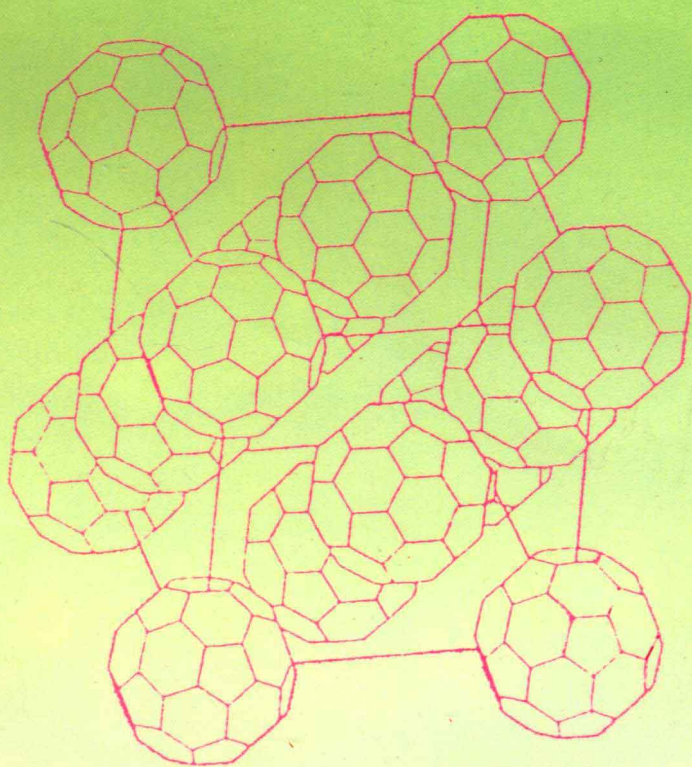


固体量子化学

——材料化学的理论基础

赵成大 编著



高等教育出版社

固体量子化学

——材料化学的理论基础

赵成大 编著

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书在简要讨论晶体对称性与能带理论的基础上,重点介绍固体研究中的理论模型与量子化学方法及其在固体材料领域中的应用。全书共十章加上附录六个,内容涉及近年来开发的新型材料,如低维固体、有机导体、磁性体与非线性光学材料以及高温超导体与有机超导电体的结构、电子态与性能关系研究的现状。这是一部题材新颖内容广泛的全面阐述固体量子化学原理的导论性的专书,它为新型材料的分子设计与材料科学提供了必要的理论基础。

本书适用面与读者对象颇广,可作为高等学校化学、物理、冶金、化工与材料科学专业的大学学生的参考书,研究生教材与科技工作者、青年教师们的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

固体量子化学/赵成大编著. - 北京:高等教育出版社,
1997.12

ISBN 7-04-005807-3

I.固… II.赵… III.固体-量子化学 IV.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 02221 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 23.25 字数 570 000

1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月第 1 次印刷

印数 0 001-2 211

定价 18.60 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

序 言

固体量子化学作为材料化学的理论基础,是近 30 年来才形成的一门新学科。它作为理论物理化学的分支又与固体物理学,特别是凝聚态物理学紧密相关。它也是分子量子化学向分子集合体系应用的必然发展。这一新兴学科在现代化学中占有显著的位置,是近年来前沿学科之一。

国际上以固体量子化学命名的专书不多(据编者见到的仅有英、俄文出版的三本),在我国尚属空缺。因而为了适应凝聚态化学(固体化学,新型导电材料,光学材料与磁性材料化学等)的迅速发展,一本导论性的固体量子化学专书的出版是很有必要而且也是急需的。

本书编者自 1984 年起曾为研究生开设同名课程,积 10 年的教学经验与资料的汇集加工而成本书。全书共十章,按内容性质来看可分为三个部分,即第一章晶体对称性与第二章能带论基础,主要是晶体周期性结构与空间群的基础知识与固体电子论的基本原理与方法,为初学者具体探讨晶体结构及其电子态提供晶体学与固体物理学的必备的基础知识。这两章着重针对非物理专业学生与青年科技工作者们不够熟悉固体物理基础这一现状而写的。相信这两章将为化学专业出身的青年学子涉足材料科学提供足够的固体理论的基础知识。第三、四章属于固体量子化学的基本原理与方法。综合整理了专著与科学文献中散在的一些有关固体电子结构研究中常采用的理论模型与方法,并作了一些加工使其易于初学者学习与参考。这部分提供了迄今固体研究中的若干主要的量子化学方法,在介绍中并注意到与分子量子化学知识之间的衔接与联系,尽量用计算实例说明原理的运用。第三部分系各论,包括书中第五章到第十章。分别介绍与讨论了当今新材料研究中的热门话题。其中以第五章低维固体内容较多、叙述较详,并多处加入编者近十几年来在低维有机导电体方面的一些研究结果。第八章有机磁性体与第十章超导体这两章也列入一些编者的工作。总之,这本书不论从内容的取舍上与体系的安排上都无成书可多借鉴的,它更多地反映了编者的个人见解与意向。由于固体量子化学涉及方面广泛,加之编者学识有限,书中述及的内容定不能反映当今该领域的全貌。虽努力使对问题叙述得正确与易于理解,但不当与误植之处在所难免。恳望读者和诸位师友与同行多加指正,希望有重印机会给予改进。本书出版倘若能在我国普及固体量子化学初等知识起到一些作用,则编者的宿愿足矣。

编者的量子化学知识得益于前辈唐敖庆、徐光宪先生们的授课与专著者颇多。在本书的形成过程中又得到孙家钟、张乾二、鄢国森、曹阳、周公度、邵美成各位教授的关怀与宝贵意见。在此一并致以深切的谢意。

最后,本书得以完稿与老伴在精神上的和生活上的支持与帮助是分不开的,她因积劳过度而离世了。仅以此书向她献上一份敬念的心意。

赵成大

1993 年 11 月

目 录

第一章 晶体的周期性结构与对称性	(1)	1. 自由电子模型	(49)
§ 1-1 晶体的空间对称性	(1)	2. 简单立方晶体	(51)
1. 平移对称性	(1)	3. 准自由电子近似	(52)
2. 点对称性	(3)	§ 2-4 紧束缚近似	(55)
3. 晶系与 Bravais 晶格	(5)	1. 忽略重叠积分的情形	(56)
§ 1-2 倒晶格与 Brillouin 区	(7)	2. 基于 s, p 态的能带	(57)
1. 正格矢空间中的晶胞	(7)	3. 重叠积分不为零的情形	(61)
2. Wigner-Seitz 元胞	(10)	§ 2-5 正交化平面波法与赝势法	(62)
3. 倒格矢	(11)	1. 正交化平面波法	(63)
4. Brillouin 区	(14)	2. 赝势法	(64)
§ 1-3 平移群的不可约表示	(17)	§ 2-6 元胞法、缀加平面波法与 KKR 法	(65)
§ 1-4 空间群的不可约表示	(20)	1. 元胞法	(65)
1. 波矢 k 群及其表示	(20)	2. 缀加平面波法	(66)
2. 空间群的不可约表示	(24)	3. KKR 法	(67)
§ 1-5 双值空间群	(26)	参考文献	(68)
§ 1-6 时间反演与磁性空间群	(30)	第三章 晶体的分子模型	(69)
1. 时间反演算符	(30)	绪 论	(69)
2. Kramers 定理与附加简并度	(32)	§ 3-1 分子簇模型	(69)
3. 磁性空间群	(34)	§ 3-2 簇在晶体中的环境	(72)
§ 1-7 晶体对称性与相变	(35)	§ 3-3 扩展晶胞的准分子模型	(75)
参考文献	(38)	1. 扩展晶胞及其对称性	(75)
第二章 能带论基础	(40)	2. 倒格矢空间中的扩展晶胞 与 Brillouin 区	(77)
绪 论	(40)	3. 扩展晶胞的准分子模型	(78)
§ 2-1 晶体中电子态	(40)	参考文献	(81)
1. Schrödinger 方程的对称性 与能带	(40)	第四章 固体研究中的量子化学方法	(82)
2. Bloch 函数的一般性质	(43)	绪 论	(82)
§ 2-2 Brillouin 区中对称点上 态的分类	(46)	§ 4-1 电子态计算中的基本近似	(82)
1. 简单立方点阵	(47)	1. 非相对论的分子 Hamilton 量	(82)
2. 相容性关系	(49)	2. Born-Oppenheimer 近似	(83)
§ 2-3 自由电子能带	(49)	3. 轨道近似	(85)

§ 4-2 分子理论中的自洽场方法··· (87)	1. 聚乙炔····· (147)
1. 闭壳层体系的 Hartree - Fock - Roothaan 方法····· (87)	(1) 结构与异构化机理····· (147)
2. 开壳层体系的 Hartree - Fock - Roothaan 方法····· (91)	(2) 聚乙炔中的“孤子”态····· (150)
3. Mulliken - Ruedenberg 近似 与 ZDO 近似····· (92)	(3) 掺杂导电机理····· (156)
§ 4-3 固体研究中的 LCAO - CO 近似····· (96)	2. 基态非简并的有机导体····· (160)
1. 原子轨道线性组合的晶体 轨道法要点····· (96)	(1) 聚合物分子链上的 极化子····· (160)
2. 分子模型中的 LCAO 近似····· (98)	(2) 聚合物中极化子的结构··· (164)
3. 准分子扩展晶格模型中的 Mulliken 近似与零微分重叠近似····· (99)	3. 准一维石墨类有机导体····· (166)
§ 4-4 固体研究中的 X_{α} -方法····· (103)	4. 有机分子元件····· (168)
1. 定域化电子密度近似——Hartree - Fock - Slater 方程式····· (103)	§ 5-4 其他低维固体····· (170)
2. 多重散射波 X_{α} -方法····· (105)	1. TTF - TCNQ 体系····· (171)
3. 离散变分 X_{α} -方法····· (106)	2. 聚硫氮····· (172)
§ 4-5 密度泛函理论····· (107)	3. 有机金属络合物····· (174)
1. Thomas - Fermi 模型····· (107)	参考文献····· (175)
2. Hohenberg - Kohn 定理····· (109)	第六章 真实晶体 ····· (177)
3. Kohn - Sham 方法····· (111)	绪论····· (177)
参考文献····· (113)	§ 6-1 金属····· (177)
第五章 低维固体 ····· (115)	1. 金属电子结构的物理模型····· (178)
绪论····· (115)	2. 金属电子结构的 X_{α} -法 处理····· (182)
§ 5-1 低维固体的基本特征····· (115)	3. 金属的晶体结构····· (185)
1. 维度性····· (115)	§ 6-2 离子晶体····· (188)
2. Peierls 不稳定性····· (118)	1. 离子晶体中的静电作用势····· (188)
3. 电荷密度波与自旋密度波····· (122)	2. 离子晶体的电子状态····· (192)
4. Kohn 异常····· (125)	§ 6-3 共价晶体····· (194)
5. 非线性元激发——“孤子”态··· (125)	§ 6-4 钙钛矿型晶体····· (197)
§ 5-2 一维周期体系的电子态··· (127)	§ 6-5 非晶态固体····· (201)
1. 简单 Hückel 模型····· (128)	1. 一维随机 Kronig - Penney 模型····· (201)
2. 半经验和非经验的 LCAO - CO 方法····· (137)	2. Anderson 模型····· (202)
3. Green 函数方法····· (139)	参考文献····· (204)
§ 5-3 低维有机导体····· (147)	第七章 晶体表面与晶格缺陷 ····· (205)
	绪论····· (205)
	§ 7-1 晶体表面的一般性质····· (205)
	1. 表面能与晶格形状····· (205)
	2. 悬浮键与表面晶格畸变····· (206)
	§ 7-2 金属表面与吸附作用····· (206)

1. 金属表面的电子态	(206)	1. 大 β 值的有机分子设计	(265)
2. 表面吸附的电子态	(208)	2. 大 γ 值的有机分子设计	(270)
§ 7-3 金属氧化物表面与 吸附作用	(213)	§ 9-4 有机非线性光学材料	(271)
1. 金属氧化物的能带结构	(213)	1. 有机非线性分子簇	(271)
2. 金属氧化物表面的电子态	(213)	2. 分子间相互作用与分子簇的 β 值	(274)
§ 7-4 晶格缺陷	(216)	§ 9-5 有机聚合物非线性 光学材料	(275)
1. 晶格缺陷的基本性质	(216)	1. PDA 类材料	(275)
2. 晶格缺陷的电子态	(223)	2. 其他高聚物材料	(277)
参考文献	(227)	参考文献	(279)
第八章 有机磁性体	(228)	第十章 超导电材料	(281)
绪论	(228)	绪论	(281)
§ 8-1 磁性体内自旋相互 作用理论	(228)	§ 10-1 氧化物超导体的结晶 化学特征	(283)
1. 交换相互作用 Hamilton 量	(228)	1. 晶体结构	(283)
2. 超交换相互作用	(234)	2. 若干结晶化学特征	(286)
§ 8-2 高自旋有机分子	(238)	§ 10-2 有关超导电性的模型与 理论	(291)
1. Hund 规则与 NBMO 法	(238)	1. 几条实验事实	(291)
2. VB 法与 Heisenberg 模型	(239)	2. 能带重叠模型	(294)
3. 自旋极化型 MO 法与 自旋极化效应	(241)	3. “孤子”模型	(299)
4. J_{ij} 值的从头计算	(243)	4. 化学键理论与超导电性	(302)
5. 自旋离域化效应	(244)	§ 10-3 C_{60} 与碳笼分子	(306)
§ 8-3 高自旋有机聚合物	(245)	1. C_{60} 分子结构与晶体结构	(306)
1. 一维高自旋有机聚合物	(245)	2. C_{60} 的化学性质	(308)
2. 二维高自旋有机聚合物	(247)	3. 碳笼分子	(310)
§ 8-4 高自旋簇合物	(248)	§ 10-4 C_{60} 碱金属化合物的 超导电性	(313)
磁性分子间相互作用的理论	(248)	1. C_{60} 晶体的能带结构	(313)
参考文献	(253)	2. K_3C_{60} 的能带结构	(316)
第九章 有机非线性光学材料	(254)	3. K_3C_{60} 超导电性的探讨	(317)
绪论	(254)	参考文献	(318)
§ 9-1 非线性光学极化率理论 概要	(254)	附录	(321)
1. 极化率张量	(255)	A. 单位、常数与换算因子	(321)
2. 分子电极化率	(257)	B. 晶体点群与空间群	(324)
3. 二级、三级极化率公式	(261)	C. X_α 方法中的交换相关势	(329)
§ 9-2 超极化率的 MO 法计算	(263)	D. 二次量子化方法	(332)
§ 9-3 有机非线性光学分子	(264)		

E. SSH 理论 (341)
F. 量子化学计算中的相对论

效应 (350)
索引 (360)

第一章 晶体的周期性结构与对称性

晶体点阵的周期性结构使其比分子点群对称性增添了平移对称性。使晶体保持不变的对称操作构成了晶体固有的空间群。本章将从简单的典型晶体实例出发说明晶体的空间对称性,并简要讨论空间群的不可约表示以及其他的性质,为本书后续各章提供必要的预备知识。由于假定读者已具有结晶化学与点群的基础知识,故在此不再重述有关晶体学与对称操作等概念而将尽快地进入空间群的讨论。

§ 1-1 晶体的空间对称性

1. 平移对称性

与分子不同,晶体具有周期性结构。显然平移对称性为其所固有的。今以简单立方晶格与面心立方晶格(图 1-1 中(a)与(b))为例,说明如下。

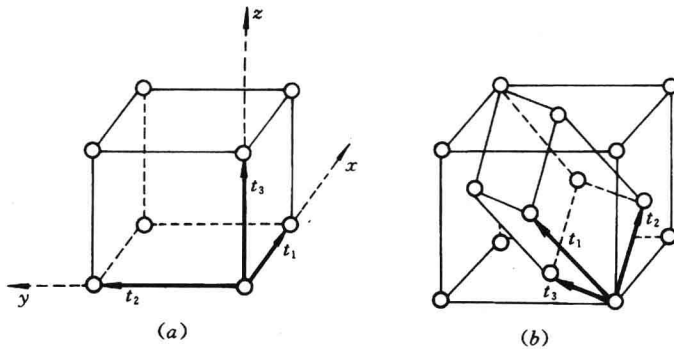


图 1-1

(a) 简单立方晶格; (b) 面心立方晶格

若指定三个基本周期向量: t_1, t_2, t_3 , 则整个晶体便可由其平移得到。令轴 x, y, z 方向的单位向量各为 x, y 和 z , 并设立方体的边长为 a 时, 于是上二晶格中的各个基本的周期向量如下:

简单立方晶格

$$\begin{aligned} t_1 &= ax \\ t_2 &= ay \\ t_3 &= az \end{aligned} \tag{1-1}$$

面心立方晶格

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{a}{2}(y + z) \\ t_2 &= \frac{a}{2}(z + x) \end{aligned} \tag{1-2}$$

$$t_3 = \frac{a}{2}(x + y)$$

则由一组 t_1, t_2 和 t_3 的任意组合给出晶格中的向量 t_n , 可取下列形式:

$$t_n = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3 \quad (1-3)$$

式中组合系数 n_1, n_2, n_3 均为整数, t_n 为基本平移向量。用此向量 t_n 便可完全描述晶体的平移周期性结构。而由基本周期向量 t_1, t_2, t_3 所张成的六面体空间(在上例中是平行六面体)确定了晶格的基本形式或称为单位晶胞(简称单胞, 这里暂略去晶体的结构单元这一要素)。单胞为晶体点阵周期性结构的最小单元。单胞的空间几何特征(在上例中为平行六面体形状)因晶系不同而异。例如, 对于简单立方晶格(图 1-1(a))的立方体空间也就是它的单胞; 而对于面心立方晶格则是沿 $[111]$ 方向的平行六面体(图 1-1(b)), 它仅占该立方体的四分之一空间。

晶体因其具有平移对称性, 则其中任一位置向量 r 施以平移操作 \hat{T} 时将保持不变(即可复制出原形)。今若采用 Seitz 的符号, 定义 Seitz 算符为: $\{\alpha | b\}$ 是将位置向量 r 进行转动 α 后继之做一平移 b 的操作(图 1-2), 记作

$$\{\alpha | b\} r = \alpha r + b = r' \quad (1-4)$$

式中 α 为属于点群(G_p)的元素, b 为平移。由是, 单纯平移算符 $\hat{T} \equiv \{E | t\}$ (E 为恒等操作)。

由周期性边界条件(为保持巨大晶体性质与表面无关所必需的), 有

$$\{E | Nt_1\} = \{E | Nt_2\} = \{E | Nt_3\} = \{E | 0\} \quad (1-5)$$

为单位元素, 则单纯平移算符的逆 \hat{T}^{-1} 可如下定出:

$$\hat{T}^{-1} \equiv \{E | t\}^{-1} = \{\mu | \tau\}$$

则由(1-4)式有

$$\{\mu | \tau\} \{\alpha | t\} = \{\mu \alpha | \mu t + \tau\} = \{E | 0\}$$

由此可知必有

$$\mu = \alpha^{-1} \text{ 和 } \tau = -\alpha^{-1} t$$

即 $\{\alpha | t\}$ 的逆应为 $\{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1} t\}$, 于是单纯平移的逆元素 $\{E | -t\}$ 存在。

又若有 $\{E | b_1\}$ 与 $\{E | b_2\}$ 为二任意平移操作, 连续作用于位置向量 r 时, 则有

$$\{E | b_1\} r = r + b_1 = r'$$

和

$$\{E | b_2\} r' = r' + b_2 = r''$$

也应有如下关系:

$$r'' = \{E | b_2\} \{E | b_1\} r = \{E | b_1 + b_2\} r$$

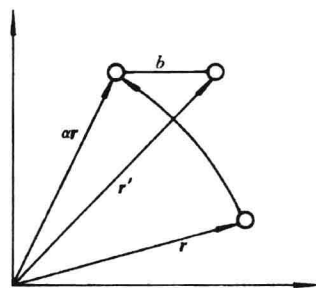


图 1-2 $\{\alpha | b\} r$ 示意

并且 $\{E|b_1 + b_2\}$ 亦应属于群 T 。又“乘”法的结合律显然也是存在的。于是,按群的数学定义这 N^3 个元素 $\{E|t_n\}$ 的集合构成一个群 T 。称为平移群,记作 $T(\{E|t_n\})$ 。

2. 点对称性

现在讨论晶体中的点对称性(即晶体学的点群)。由于晶体的许多宏观性质,如外电场下的介电性质以及弹性等力学性质都与方向有关。因而点群对称性与其密切相关,可以说在讨论晶体的宏观性质时点群的考虑对于阐明问题就已足够用了。当然,凡属处理与晶体的微观结构原子大小范围的对称性问题时,则空间群的知识是必不可少的。

用 Seitz 符号,纯转动 $\hat{\alpha}$ 记作: $\{\alpha|0\}$ 。则位置向量 r 的转动操作可表成

$$\{\alpha|0\}r = \hat{\alpha}r = r'$$

$\hat{\alpha}$ 对应如下 3×3 正交矩阵:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-6)$$

式中 ϕ 为旋转角,其行列式的值为 ± 1 (对应于正、逆方向的旋转)。若转动与平移联用,则 $\{\alpha|b\}$ 为空间群的元素,其逆元素为 $\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}b\}$;单位元素 $\{E|0\}$ 存在且各元素满足“乘”法的封闭性,结合律亦成立。这些性质表明元素 $\{\alpha|b\}$ 的集合构成空间群,记作 $S(\{\hat{R}|t_n\})$ 。容易证明,平移群 T 是空间群 S 的不变子群。因而,空间群 S 可按平移群 T 的左傍集分解,即

$$S = TR_1 + TR_2 + \cdots + TR_g$$

式中 R_i 为由属于空间群对称操作 $\{\alpha|b\}$ 中点对称操作 α 部分的集合,它们所形成的群是晶体学点群,为空间群的子群。

与分子情形不同,由于晶格点阵的限制晶体学点群元素转动 $\hat{\alpha}$ 不能是任意的(对于分子 $\hat{\alpha}$ 可有无限个),而 $\{\alpha|t\}$ 由于 t 也要受到限制,所以只能有 32 个晶体学点群与 230 个空间群。它们分属于七个晶系和 14 种 Bravais 晶格。下面简述这种限制的缘由及其后果。

设

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

为一正晶格向量(基向量为 $a_i, i = 1, 2, 3$, 不一定是相互正交的)。则对于空间群 $\{\alpha|t\}$, 有下列关系,即

$$\begin{aligned} \{\alpha|t\}\{E|R_n\}\{\alpha|t\}^{-1} &= \{\alpha|\alpha R_n + t\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\} \\ &= \{\alpha\alpha^{-1}|\alpha R_n + t - \alpha\alpha^{-1}t\} = \{E|\alpha R_n\} \end{aligned}$$

这说明 $\alpha R_n = R_m$ 也必定是正晶格向量。取

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$$

时,两组系数 (n_1, n_2, n_3) 与 (m_1, m_2, m_3) 均应为任意整数,并且应有下列关系存在,即

$$\begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (1-7)$$

由此可知 α_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) 亦必为整数。今考虑一组正交基向量 (e_1, e_2, e_3) , 取 e_1 为旋转轴时有

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

则由两组基向量间的变换关系

$$(e_1, e_2, e_3) = (a_1, a_2, a_3) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

可知其旋转矩阵之间必然有如下关系存在, 即

$$\begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} = \mathbb{A}^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \mathbb{A}$$

式中矩阵 \mathbb{A} 与其逆矩阵 \mathbb{A}^{-1} 乃是上述两组基向量间的变换矩阵及其逆矩阵。

因矩阵的迹在相似变换下是不变的。而且为整数, 即

$$T_r(\hat{\alpha}) = T_r(\mathbb{A}^{-1} \hat{\alpha} \mathbb{A}) = \text{整数}$$

亦即有

$$\pm 1 + 2\cos \phi = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} = \text{整数}$$

或

$$2\cos \phi = \text{整数} \mp 1 = \text{整数}(N)$$

由此得到

$$\cos \phi = \frac{N}{2}$$

此关系表明, 在理想晶体中由于晶体点阵的周期性结构, 使得绕晶格点的任意转动操作(与分子情形不同), 其旋转角 ϕ 应受到上述关系的限制而不能是任意的。今将其可能取的值列于表 1-1 中。

表 1-1 晶体中可能的旋转角

N	$\cos \phi$	ϕ	n ($\phi = \frac{2\pi}{n}$)
2	1	0° (360°)	1 (一重旋转轴)
1	$\frac{1}{2}$	60° (300°)	6 (六重旋转轴)
0	0	90° (270°)	4 (四重旋转轴)
-1	$-\frac{1}{2}$	120° (240°)	3 (三重旋转轴)
-2	-1	180°	2 (二重旋转轴)

从表中可以看出,在理想晶体中只有 C_1, C_2, C_3, C_4 和 C_6 这五种旋转对称轴存在而无 C_5 与 C_7 以上的对称轴,当然与这五种对应的象转轴也是有的。这个结果对于理想晶体是严格的。

受此限制则空间群中的与 $\hat{\alpha}$ 有关部分只能有 32 个点群(晶体学点群)存在(见表 1-2)。

表 1-2 32 个点群

类 别	晶 体 中 可 能 的 点 群
C_n	C_1, C_2, C_3, C_4, C_6
S_n	$S_2 = C_i, S_4, S_6 = C_{3i}$
C_{nh}	$C_{1h} = C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$
C_{nv}	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$
D_n	D_2, D_3, D_4, D_6
D_{nh}	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$
D_{nd}	D_{2d}, D_{3d}
T	T, T_d, T_h
O	O, O_h

3. 晶系与 Bravais 晶格

如前已述,正晶格向量(简称正格矢) \mathbf{R}_n 可由一组非正交基向量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 表示,即

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

式中 n_1, n_2, n_3 为整数。则以转动算符 $\hat{\alpha}$ 作用后得到的 $\hat{\alpha}\mathbf{R}_n = \hat{R}_m$ 亦必为基向量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 的整系数的线性组合,即

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

式中 m_1, m_2, m_3 为整数。这一要求限定只能有 14 种 Bravais 晶格,它们分别属于七个晶系。例如,立方晶系有三种(简单立方、体心立方与面心立方晶格)。虽然立方体含五种(T, T_d, T_h, O 和 O_h)点群,但是只有三种晶格满足上述要求。

为了具体地了解七个晶系分类的特点,我们选一组正交基向量 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 。于是非正交基 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 便可由它们线性表出(由于晶体中晶格点间距离不变,所以这种变换总是可能的):

$$\mathbf{a}_1 = a_{1x}\mathbf{i} + a_{1y}\mathbf{j} + a_{1z}\mathbf{k}$$

$$\mathbf{a}_2 = a_{2x}\mathbf{i} + a_{2y}\mathbf{j} + a_{2z}\mathbf{k}$$

$$\mathbf{a}_3 = a_{3x}\mathbf{i} + a_{3y}\mathbf{j} + a_{3z}\mathbf{k}$$

或写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \\ \mathbf{k} \end{pmatrix}$$

令变换矩阵为 \mathbb{A} , 取其转置矩阵 $\bar{\mathbb{A}}$ 左乘之, 得到

$$\bar{\mathbb{A}} \cdot \mathbb{A} = \begin{pmatrix} (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1) & (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) & (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) \\ (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1) & (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2) & (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3) \\ (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1) & (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_2) & (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_3) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix}$$

由于矩阵元 g_{ik} 代表非正交基向量 \mathbf{a}_i (常与晶格坐标轴一致) 与 \mathbf{a}_k 间的关系, 所以晶系的类型便可由矩阵 \mathbb{G} 的结构来确定了。

(1) 三斜晶系

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{其中 } g_{ij} \neq 0 \\ \text{并且 } g_{11} \neq g_{22} \neq g_{33} \end{array} \quad (i < j = 1, 2, 3)$$

表明三斜晶系的晶轴是不等长而且是斜交的; 三个晶轴夹角均不等。

(2) 单斜晶系

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{21} & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{其中 } g_{11} \neq g_{22} \neq g_{33} \\ (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3), (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3) \text{ 正交;} \\ (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) \text{ 不正交} \end{array}$$

即三轴不等长, 其中两者相互垂直。

(3) 正交(斜方)晶系

$$\begin{pmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix}$$

三晶轴相互垂直, 但不等长。

(4) 四方晶系

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

三晶轴相互垂直, 其中两个等长 a , 另一为 b 。

(5) 三方晶系

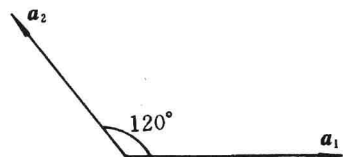
$$\begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix}$$

三晶轴等长, 且晶轴间夹角均相同, 但不等于 90° 。

(6) 六方晶系

$$\begin{pmatrix} a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

由



$$\text{有 } (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = a \cdot \cos 120^\circ = -\frac{1}{2}a = (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1)$$

二晶轴等长为 a 且其间夹角为 120° ; 第三晶轴长为 b 与二晶轴垂直。

(7) 立方晶系

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

三晶轴等长为 a , 且相互间垂直。

有关 14 种 Bravais 晶格与七个晶系的几何图形可在结晶化学的书中查到。这里仅列出晶系、Bravais 晶格与 32 个点群间的联系(见表 1-3)。

表 1-3

晶系	Bravais 晶格 ¹⁾	点群
三斜	P	C_1, C_1
单斜	P, C	C_{2h}, C_2, C_s
正交	R, C, F, I	D_{2h}, D_2, C_{2v}
四方	$R, I (= F)$	$D_{4h}, D_{2d}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4$
三方	R	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6 (= C_{3i}), C_3$
六方	P	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$
立方	P, F, I	O_h, O, T_d, T_h, T

1) P :简单晶格; C :底心晶格; F :面心晶格; I :体心晶格; R :简单三方晶格

§ 1-2 倒晶格与 Brillouin 区

1. 正格矢空间中的晶胞

从晶体学的角度来看,前述七个晶系中的 14 种 Bravais 晶格都可做为晶体周期性结构的基元——晶胞(或单胞)。例如,立方晶系中的三种晶格如图 1-3 所示。然而,从固体物理学与晶体电子态理论的需要来看,选取这种单胞并不合用。原因是除了简单立方含有一个原子(若视晶格点为原子)外,其余每个晶胞所含原子数为两个或两个以上(体心立方晶胞含 2 个;面心立方晶胞含 4 个原子)。这对于固体能谱的计算很不方便,所以在固体理论中常常采用选择单胞的办法

是使晶胞内包含的原子数为最少(通常是一个)。为此我们回到平移向量空间,以便介绍另外的晶胞选取办法。

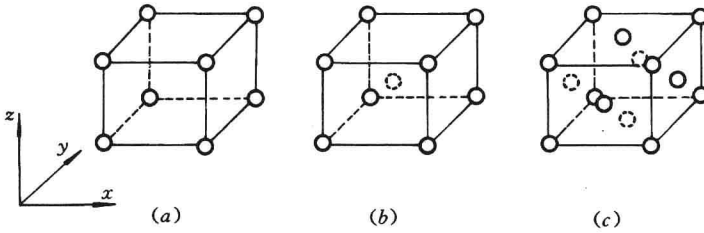


图 1-3 立方晶系三种 Bravais 晶胞
(a) 简单立方; (b) 体心立方; (c) 面心立方

如上所述,理想晶体的周期结构可以由如下的平移向量 R_n (或 t_n) 表征:

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-8)$$

式中 a_i ($i=1,2,3$) 为任选的基本平移晶格向量(为与下面即将引入的倒格矢相区别,简称为正格矢); n_1, n_2, n_3 为一组整数。当取直角坐标系时 a_i 的分量为 a_{ix}, a_{iy}, a_{iz} ($i=1,2,3$), 由这 9 个量便可完全确定平移点阵如下, 即

$$\begin{pmatrix} R_{nx} \\ R_{ny} \\ R_{nz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (1-9)$$

或表作

$$R = AN$$

于是,在正格矢空间的晶格类型便可以由矩阵 A 给定。

例如,对立方晶系中三种 Bravais 晶格,若按如下方式选取,则可得到包含原子个数最少的晶格。

简单立方:

如图 1-4 选

$$a_1 = ai$$

$$a_2 = aj$$

$$a_3 = ak$$

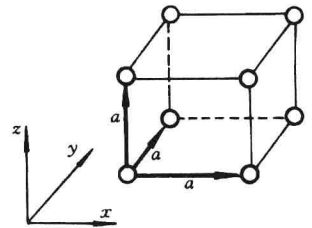


图 1-4

则矩阵 A 为

$$A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (1-10)$$

体心立方:

如图 1-5 选:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

则矩阵 \mathbb{A} 为

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{pmatrix}$$

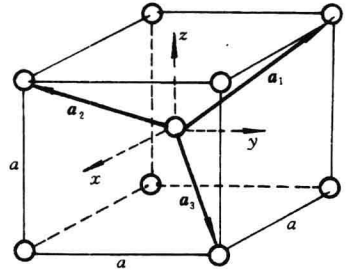


图 1-5

(1-11)

由(1-11)式矩阵 \mathbb{A} 可得知,体心立方晶格的正格矢长度为

$$|\mathbf{a}_1|^2 = |\mathbf{a}_2|^2 = |\mathbf{a}_3|^2 = \frac{3}{4}a^2$$

正格矢间夹角 α 可如下求出,即由

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = -\frac{a^2}{4} = \frac{3}{4}a^2 \cos \alpha$$

得 $\cos \alpha = -\frac{1}{3}$, 所以 $\alpha = 109^\circ 28'$ 。相应的单胞体积 Ω 为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \begin{vmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^3}{2}$$

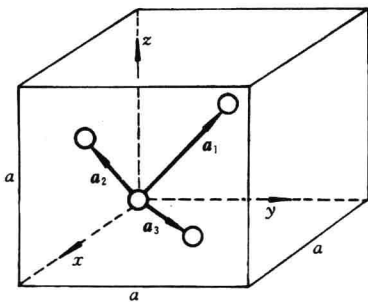


图 1-6

面心立方:

如图 1-6, 选:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

则矩阵 \mathbb{A} 为

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (1-12)$$