材料科学基础 (上)

Ethan

han@hanlife02.com.cn

创建于: 2024 年 9 月 23 日

更新于: 2024 年 10 月 11 日

目录

1 晶体学基础

1.1 晶体的基本特征

1. 自限性–自发形成规则几何外形的性质
2. 均匀性–不同部分的宏观性质相同
3. 各向异性–在不同方向上的物理性质不同
4. 对称性–相同性质在不同方向或位置上有规律地重复出现
5. 稳定性–晶体内部粒子地规则排列使粒子之间作用引力和斥力相互平衡

1.2 晶体结构和点阵

晶体结构看成由结构基元组成的空间图案，这些图案基元按一定的周期平移能自身重合。在每个基元上选取一个点，物理和几何环境完全相同，这些点称为**等同点**。无限个等同点组成了**空间点阵**。空间点阵用来表示结构基元的排列，二者组合得出晶体的结构。即 点阵 + 结构基元 = 晶体结构

任意两个点的矢量称为**点阵平移矢量**。可以选取初基矢量来描述点阵平移矢量或点阵中的任意点，基矢选择不唯一。

初基单胞 (又称 P 单胞)：二维即基矢构成的平行四边形，三维是平行六面体.

Pcell 的性质:

1. 每一个初基单胞只包含一个阵点
2. 以一个阵点作原点，以初基单胞作周期平移，可以覆盖整个点阵
3. 无论初基单胞如何选择，它们的体积（面积，长度）相等

选取非初基单胞称为**复式初基单胞**，为了更好显示晶体的对称性

单胞 3 个矢量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 的长度 a, b, c 以及三个棱夹角 α, β, γ 这六个参数称为**点阵常数**, 它们是描述单胞特征的基本参数.

1.3 对称性

1.3.1 对称变换 (操作)

几何角度：变换前后物体自身重合。任何保持空间度规的变换都可以分解为**平移、旋转、反映或这些变换的组合**。只包含平移和旋转及其组合的变换称为**第一类变换或本征运动**或简称运动。包含反映变换的称为**第二类变换或非本征运动**。

平移对称:

这就不解释了……

1.3.2 点对称变换

恒等操作

符号 $\mathbf{1}(\boldsymbol{E})$，就是前后不变。

旋转操作

绕某一旋转轴逆时针方向旋转 $\theta = 2\pi/n$ 角度的对称操作。旋转轴次 n 只能是 1、2、3、4 和 6，书第 18 页有证明。符号 $\boldsymbol{n}(C_n)$, 连续操作了 m 次, 则记作 $\boldsymbol{n}^m(C_n^m)$

二次旋转轴 垂直于纸面的二次旋转轴的图形符号以枣形符号表示。变换矩阵书上有，不必要记住

三次旋转轴 垂直于纸面的三次旋转轴的图形符号以实三角形表示。由于三次旋转轴每转 120° 就自身重合，也可以选用仿射坐标系，即两个夹角为 120° 的单位矢量为基矢，相应变换矩阵也改变

四次旋转轴 实三角形表示垂直纸面的四次旋转轴

六次旋转轴 实正六边形表示垂直于直面的六次旋转轴，也可以选取仿射坐标系

平面反映 (镜像反映)

符号 $m(\sigma)$。如果两个物体有相同的手性，称它们彼此**同宇**，否则是非同宇。用圆圈来表示物体，如果它在镜面的一侧为空圆圈，则另一侧为带逗号的圆圈。如果镜面在纸面上，代表对称关系的两个物体重叠在一起，并且手性相反，则习惯用一个分成两个半圆并分别在旁边标注"+""-"(纸面的上下方) 的圆圈来表示.

反演 (也称对称中心)

符号是 $\bar{1}(i)$，这也不解释了，就是中心对称

旋转反演 (非真旋转)

符号 $\bar{1}n(iC_n)$ ，简写成 $\bar{n}(I_n)$。操作过程是先进行 $\boldsymbol{n(C_n)}$ 旋转操作, 接着再进行反演操作

1.4 晶系和点阵几何

选取单胞的原则 (从上到下重要性递减):

1. 充分反映空间点阵的对称性
2. 单胞棱和棱之间的角度尽可能为直角
3. 单胞的体积最小

(了解就行了，毕竟前人都已经帮我们归纳好类型了)

1.4.1 空间点阵类型 (晶系)

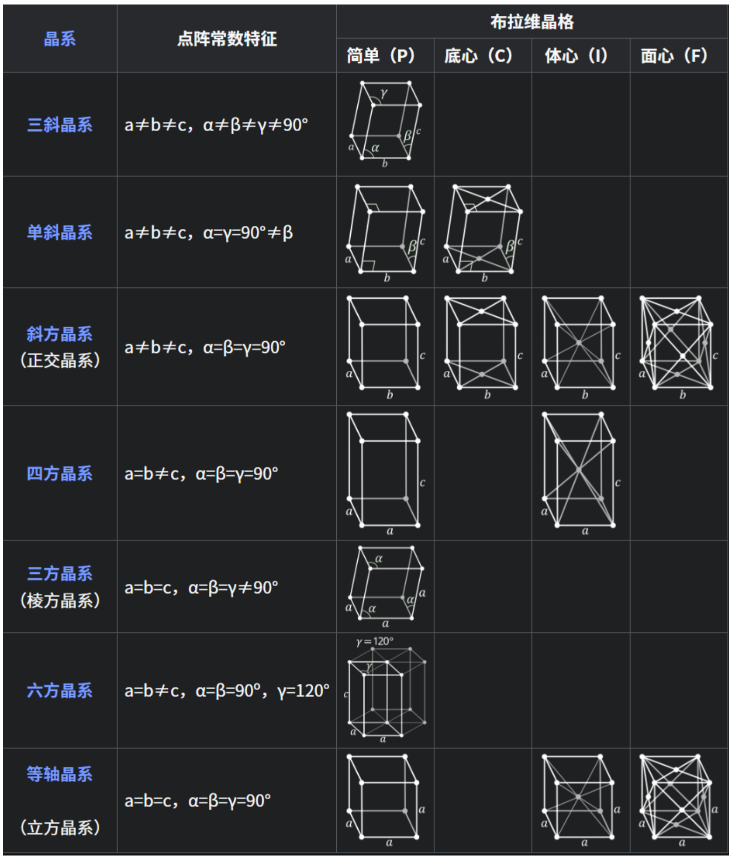
(下表需要熟练记住)

晶系	对称性	轴长关系	轴夹角关系
三斜	$1(E)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜	$2(C_2)$	$a \neq b \neq c$	第一种定向 $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$ 第二种定向 $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
正交	2个**2**	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
四方	$4(C_4)$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
立方	4个**3**	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
六方	$6(C_3)$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
菱方	$3(C_3)$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

1.4.2 布拉菲点阵

上述 7 种晶系的 Pcell 代表的点阵属于 7 种布拉菲点阵。现通过有心化 (体心化，面心化，底心化) 获取另外七种布拉菲点阵。

按我的理解，能获得另外布拉菲点阵的关键是：有心化**既不能破坏原晶系的对称性**(例如立方晶系底心化会破坏三次旋转对称性), 又**需要获得退化 (即对称性更低) 的更小的单胞**。(这一部分需要你想的很清楚才行)



晶系	点阵常数特征	布拉维晶格			
		简单（P）	底心（C）	体心（I）	面心（F）
三斜晶系	a≠b≠c，α≠β≠γ≠90°				
单斜晶系	a≠b≠c，α=γ=90°≠β				
斜方晶系（正交晶系）	a≠b≠c，α=β=γ=90°				
四方晶系	a=b≠c，α=β=γ=90°				
三方晶系（棱方晶系）	a=b=c，α=β=γ≠90°				
六方晶系	a=b≠c，α=β=90°，γ=120°				
等轴晶系（立方晶系）	a=b=c，α=β=γ=90°				

图 1: 14 种布拉菲点阵 (需要熟练记住)

例如底心单斜，即没有破坏原来单斜 P 单胞的二次旋转轴和镜面对称，又得到了更小的、不具有单斜对称性的单胞

1.4.3 晶向指数 (方向指数)

点阵中任何两个阵点的连线构成点阵直线，其方向在非严格意义上称为**晶向**。对于点阵中由原点到任一阵点的矢量 $\boldsymbol{r}$ 都可以表示为

$$\boldsymbol{r}_{(p_1,p_2,p_3)} = p_1\boldsymbol{a} + p_2\boldsymbol{b} + p_3\boldsymbol{c}$$

其中 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 为单胞的 3 个基矢，把 p_1, p_2, p_3 简化成三个互质的整数 u, v, w，则记矢量 $\boldsymbol{r}$ 的方向指数为 $[uvw]$，如果有负数则在上方加一横线, 形如 $[\bar{u}vw]$

下面结论显然：

1. 平行的点阵直线，方向指数都相同

2. 由于点阵的对称性，一些非平行的点阵直线通过对称操作后完全重合，也就是说几何上完全等价，这些直线归为一类，称之为晶向族，用 $<uvw>$ 表示

讨论各晶系中晶向族的等价方向数目根据对称性即可
三斜 uvw 不能交换顺序，正负号必须同时改变 2
单斜 uvw 不能交换顺序，u 和 v 可以同时改变正负号 4
正交 uvw 不能交换顺序，可以单独改变正负号 8
四方 u 和 v 可以交换顺序，可以单独改变正负号 16
正交 uvw 都可以交换顺序，可以单独改变正负号 48

1.4.4 晶面指数

(hkl) 是表示某个平面的晶面指数，其中 h:k:l 是点阵平面在坐标轴上截距倒数 (以单胞轴长度为单位) 的互质整数比，平行时截距认为是 ∞, 倒数为 0。

同理得到等价面族，用 $\{hkl\}$ 表示，不考虑面的极性，则同时改变 hkl 的符号为等同面，故数目为相应晶向指数的一半

从数学角度看晶面指数的意义 (n 为晶面的单位法线向量)(书上 P32 有证明)
$h:k:l=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{n}:\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{n}:\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{n}$
晶面指数 $h:k:l$ 即向量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 在法线方向的分量之比
故很容易理解单胞的 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 内各有 h、k、l 个面通过
ab 面，bc 面，ac 面各有 h+k,k+l,h+l 个面通过
体对角线有 h+k+l 个面通过。

1.4.5 晶带及晶带定律

晶面相交于晶棱，棱彼此平行时，所有晶面构成晶带，这些棱所在直线成为**晶带轴** [uvw]，**晶带定律**是指两个晶带轴相交的平面必为一可能的晶面。这是晶体内部点阵排列的规律所决定的。同属于一个晶带轴的所有晶面 (hkl)(过原点)，满足 $hu+kv+lw=0$，这称为晶带方程

利用这一方程可以得到下面的有用关系:
1. 求晶带轴的方向指数
已知 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 同属一个晶带，设晶带轴为 [uvw]
则得到 $u:v:w=\begin{vmatrix}k_1 & l_1\\ k_2 & l_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}l_1 & h_1\\ l_2 & h_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}h_1 & k_1\\ h_2 & k_2\end{vmatrix}$
2. 求两个晶向构成的面的平面指数

hkl 的连比关系类似上式 (方程形式相同)

3. 三个面同属于一个晶带的条件或三个晶带轴共面的条件

三个晶面指数 or 晶带轴参数的行列式为 0

1.4.6 六方 (三方) 晶系四轴坐标系的方向指数及平面指数

[uvtw] 中 u+v+t=0

从三轴 [UVW] 到四轴 [uvtw]

$$\begin{aligned} W &= w \\ U &= 2u + v \\ V &= 2v + u \\ u &= \frac{1}{3}(2U - V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) \end{aligned}$$

(hkil) 等同于三轴下的 (hkl)，只是加了一个 $i = -k - l$ 参数而已

四轴下更方便看出对称性，例如前三个参数可以随便交换位置，体现旋转对称等等.

1.4.7 倒易点阵

定义

有两个点阵，它们的参数分别是 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 和 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ ，两个点阵存在下面的关系

$$\begin{aligned} &a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \\ &a \cdot b^* = a \cdot c^* = b \cdot a^* = b \cdot c^* = c \cdot a^* = c \cdot b^* = 0 \end{aligned}$$

则称两个点阵互为倒易，若第一个点阵为真实点阵（正点阵），则后者就是前者的倒易点阵。

书上 P40 还有另一种定义方式，从体积出发，也容易知道两个点阵的单胞体积互为倒数。角度参数的公式书上也有，都不必要死背。

基本性质

(1) 在倒易点阵中，从原点指向阵点 $[(hkl)]^*$ 的倒易矢量 $H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$ 和正点阵 (hkl) 晶面垂直, 即 $[hkl]^* \perp (hkl)$

(2) H_{hkl} 的模等于正点阵 (hkl) 的面面间距 d_{hkl} 的倒数，即 $|H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}|$

证明在书上 P41

从正点阵导出倒易点阵

由上述两个基本性质,倒易点阵的三个基矢 a^*, b^*, c^* 分别垂直正点阵的 (100),(010),(001) 三个面，它们的夹角就是这三个面的夹角，它们的模分别是三个面的面面间距的倒数，单位是 nm^-1.

各种晶系正点阵与倒易点阵的参数的关系，如书上 P42 的表。

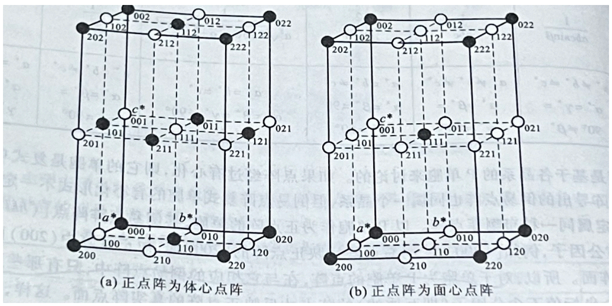
复式单胞倒易阵点的消失 (感觉有点难理解，多想想)

对于 P 单胞的倒易阵点 $[(hkl)]^*$，如果 hkl 含有公因子，例如 $[(200)]^*$，但正点阵却不存在真实的点阵面 (200)。所以，对于 P 单胞的倒易点阵，在与它相应的倒易点阵中，只有那些距原点最近并且三个坐标不含公因子的阵点才反映正点阵的真实阵点面。故倒易点阵的所有阵点可以表示为 (其中 hkl 为互质整数)

$$H = n(ha^* + kb^* + lc^*) \quad (n \in \boldsymbol{Z})$$

对于有心化的倒易点阵 $[(hkl)]^*$，例如体心化点阵的倒易阵点 $[(200)]^*$，虽然含有公因子，但 (200) 是正点阵真实的点阵面, 且包含了 (100) 的所有面，故 $[(100)]^*$ 阵点消失

所以对于有心化添加的阵点 $[(x, y, z)]$, 只有平面 (hkl) 过这一阵点，即满足 $hx + ky + lz = 0$(或整数), 其对应倒易阵点 $[(hkl)]^*$ 才不会消失，否则会消失



(a) 正点阵为体心点阵 (b) 正点阵为面心点阵

图 2: 体心与面心正点阵的倒易点阵 (白球消失，黑球存在)

(1) 对于体心化正点阵, 倒易阵点 h+k+l 必须为偶数才不会消失。故倒易点阵为面心单胞，且棱长为 $2a^*, 2b^*, 2c^*$，体积为 $8V^*$

(2) 对于面心化正点阵, 倒易阵点 hkl 必须同奇或同偶才不会消失。故倒易点阵为体心单胞，且棱长为 $2a^*, 2b^*, 2c^*$，体积为 $8V^*$

(3) 对于 C 面底心化正点阵, 倒易阵点 h+k 必须为偶数才不会消失。故倒易点阵为体心单胞，且棱长为 $2a^*, 2b^*, c^*$，体积为 $4V^*$。(A 面底心和 B 面底心类似 C 面底心讨论)

晶带与倒易面

正点阵中晶带轴为 [uvw] 的晶面 (hkl) 在倒易点阵中是 $(uvw)^*$ 面上的 $[(hkl)]^*$ 阵点 (从 $uh+vk+wl=0$ 容易理解, 在正点阵中为晶带方程，在倒易点阵中为晶面的方程 $ux+vy+wz=0$ 把 x、y、$z=h$、k、l 代入)

从正点阵晶带晶面对应倒易阵点:(以面心立方 $[1\bar{2}1]$ 晶带为例)
(1) 找出晶带对应倒易面 $(1\bar{2}1)^*$ 与轴的截点 $[(200)]^*, [(0\bar{1}0)]^*, [(002)]^*$
(2) 平移倒易面使得一个截点过原点，得 $[(210)]^*, [(000)]^*, [(012)]^*$
(3) 求出 H_{210}, H_{012} 的长度和夹角。
(4) 用虚线连接成点阵面，记得去除消失的倒易阵点。

利用上面的方法可以快速确定基矢，但不一定是最好的基矢 (例如这里选取 (2,0,-2), 和 (2,2m2) 这对垂直的基矢更易平移)。你也可以通过下面方法选取其他基矢。我们知道基矢与倒易面平行，即垂直于倒易面的法线 (下面会讲求点阵平面的法线方向指数)，故根据这一点也可以选取。

1.4.8 倒易矢量在晶体学几何关系的应用

不用死记，书上 P47-49 都有，考试会给, 但你最好能理解这些公式

点阵平面间距公式

点阵平面的法线方向指数

点阵平面 (法线) 的夹角

1.5 极射赤面投影

这一节建议看书，不太好描述，不过蛮简单的，一学就会 (确信
懂得怎么投影的并会用 P58 的公式求某点的投影坐标即可