

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

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

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

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

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

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

这里 Ω_{crys} 是**整个晶体的体积**。

✿ 具体展开傅里叶变换，我们可以得到

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

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

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

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

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

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

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

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

定义

对于布拉维格子中的所有格矢 \mathbf{R}_n , 满足

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

或者

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

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

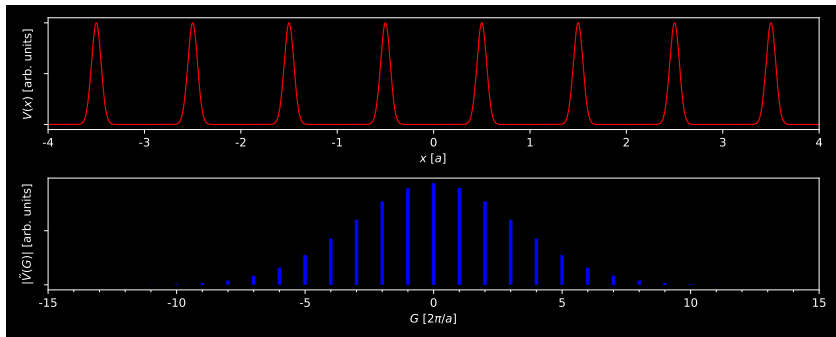
✿ 周期性函数 $V(\mathbf{r})$ 及其傅里叶变换

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

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

一维布拉维格子上的周期性函数

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



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

✿ 根据定义，我们知道倒格矢满足如下关系

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

因此，我们可以把倒格矢写成

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

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

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

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

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

对于三维的情况,

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

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

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

其中, Ω 为正点阵单胞的体积:

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

✿ 把正格子和倒格子的基矢写成矩阵的形式

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

根据定义(25)，我们显然可以得到如下关系

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

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

✿ 正格子和倒格子的单胞的体积，根据式(29)可以写成矩阵的行列式

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

显然，两者之间的关系为

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

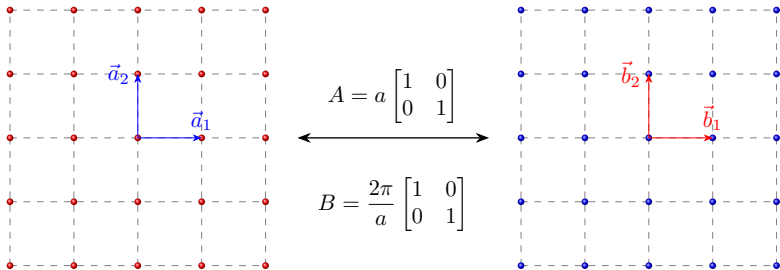
☞ 正点阵单胞体积**越大**，倒格子单胞体积就**越小**！

✿ 从定义出发证明正点阵和倒易点阵互易：

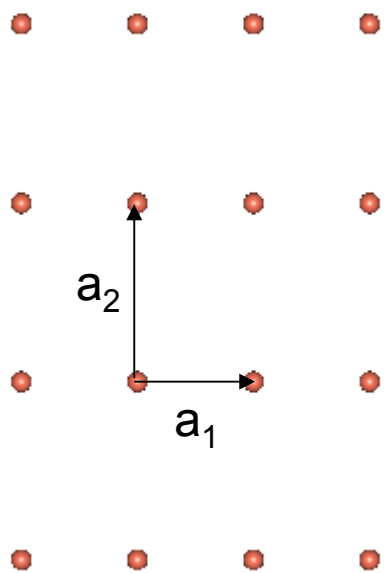
$$\begin{aligned}
 \mathbf{c}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)} = \frac{2\pi}{\Omega^*} \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega^*} \left(\frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1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

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

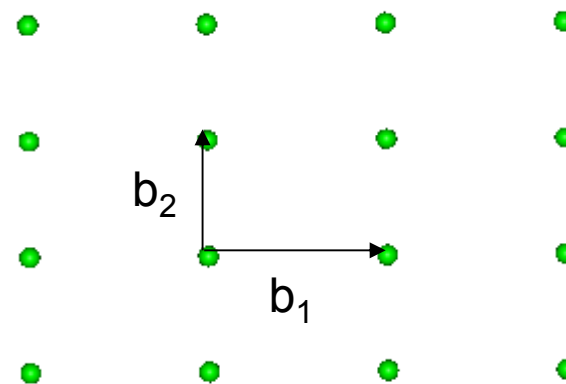
✿ 二维正方格子



长方格子



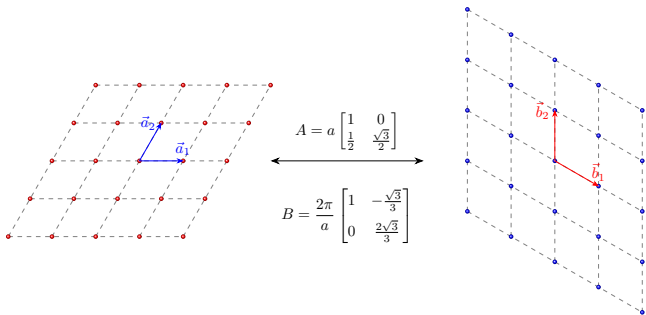
正格子



倒格子

正格子中的长基矢对应倒格子中的短基矢

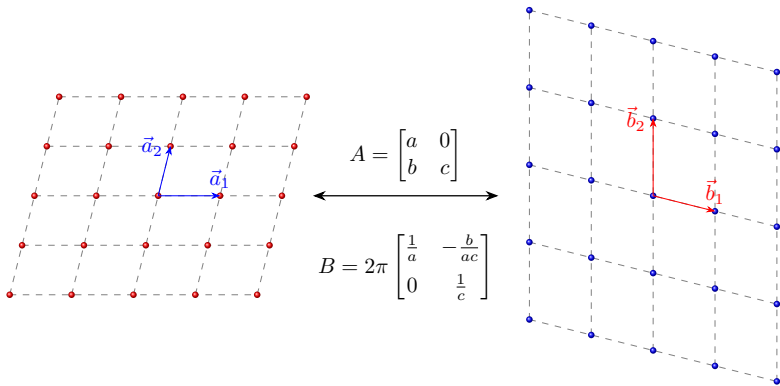
❁ 二维六角格子



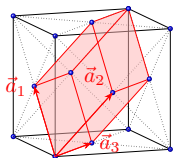
❁ 三维六方晶格

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

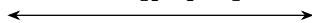
❁ 二维斜方格子



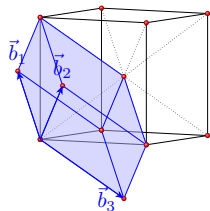
❁ 面心立方 (FCC)



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



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



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

1 什么是晶体

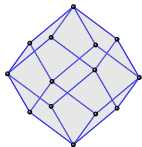
2 晶体点阵

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

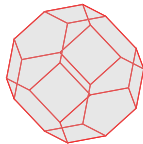
3 倒易空间和倒易点阵

- 倒易点阵
- 布里渊区

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



BCC FBZ



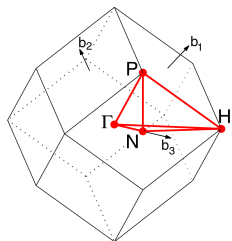
FCC FBZ

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

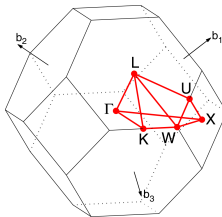
- ✿ 各种倒格子的第一布里渊区, 以及布里渊区中的高对称点、高对称路径命名方式参见:

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

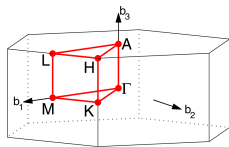
第一布里渊区及其高对称点、线



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone



HEX Brillouin Zone

图 - 几种布拉维格子的布里渊区以及高对称点、线：体心立方，面心立方以及六角格子。¹¹

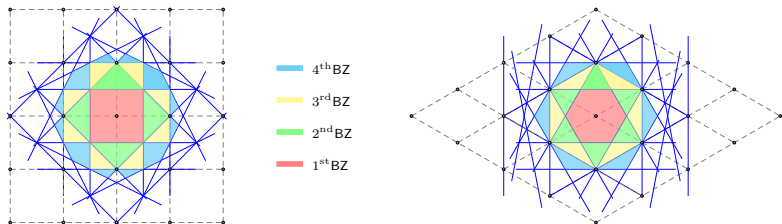
¹¹ *Computational Materials Science*, 49, 299–312 (2010)

高阶布里渊区

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

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

— Ashcroft/Mermin book, P.163



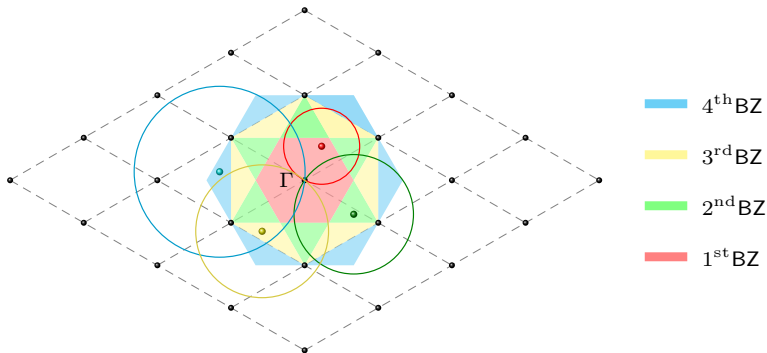
- ✿ 从原点出发，拉一条线到 k 点，如果这条线与 n ($n \geq 0$) 个布拉格面 (图中蓝色的线) 相交，则这个 k 点就属于 $n + 1$ 阶布里渊区。

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

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

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

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



布里渊区边界

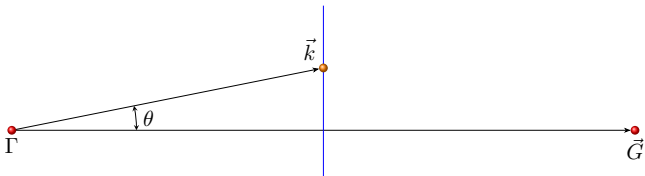
- ✿ 布里渊区的边界是原点 Γ 与某些倒格矢 \mathbf{G}_L 连线的**垂直平分面**，即布里渊区边界上的点 \mathbf{k} 与原点 Γ 和 \mathbf{G}_L 等距：

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

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

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

- ☞ 式(39)称为**布里渊区的界面方程**。



$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{G} &= |\vec{k}| \cdot \cos \theta \cdot |\vec{G}| \\ &= \frac{1}{2} |\vec{G}|^2 \end{aligned}$$

倒格矢与晶面

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

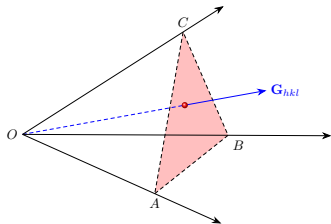
① 假设晶面 (hkl) 跟三个晶轴的截距分别是 (x_1, x_2, x_3) , x_i 的最小公倍数是 X

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

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

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

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



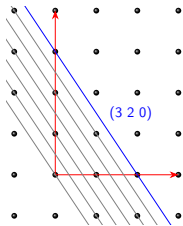
$$\begin{aligned} \vec{OA} &= \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 & \vec{OB} &= \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 & \vec{OC} &= \frac{1}{l} \mathbf{a}_3 \\ \vec{AB} &= \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 - \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 & \vec{BC} &= \frac{1}{l} \mathbf{a}_3 - \frac{1}{k} \mathbf{a}_2 & \vec{CA} &= \frac{1}{h} \mathbf{a}_1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

✿ 两个晶面的夹角就是法线之间的夹角:

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

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

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



显然晶轴截距变化量在晶面法线方向的投影就是晶面层间距 d_{hkl}

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

倒格矢与晶面

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

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

```
In [61]: import numpy as np

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

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

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

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

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

习题

- 1、（黄昆书 1.3）：证明体心立方的倒格子是面心立方，面心立方的倒格子是体心立方
- 2、（黄昆书1.4）：证明倒格子原胞的体积为 $(2\pi)^3/\Omega$, Ω 为正格子原胞体积
- 3、（黄昆书1.5）：证明倒格子矢量 $\mathbf{G} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$ 垂直于密勒指数为 (h_1, h_2, h_3) 的晶面系
- 4、一个单斜晶体的原胞几何描述为 $a=4\text{\AA}$, $b=6\text{\AA}$, $c=8\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。计算 (110) 晶面系间距，倒格子基矢，倒易原胞体积。