

编者按: 近十几年来,由于生产技术的需要、表面分析方法的逐步完善以及固体物理本身的发展,表面物理迅速发展成为一门新的物理学分支学科。为了介绍表面物理各个方面的基础知识和基本规律,本刊从这一期起连续刊载“表面物理讲座”,供广大读者阅读、参考。

第一讲 二维结晶学的基本概念

王 迅 蒋 平

(复旦大学现代物理研究所)

人们对材料物理、化学性质的认识依赖于对材料结构的了解;对表面问题也如此。研究表面首先应当知道表面原子排列的规律。晶体表面原子排列的周期性与体内不同,确定表面周期性的基础乃是二维结晶学的问题。本讲主要叙述二维结晶学的基本概念,包括平面点群和平面空间群,以及二维倒格子。

一、二维晶体的周期性与对称性

晶态物质的特点在于原子排列具有周期性。在二维情况下,这种周期性的结构均可视为一个平面的“格子”与全同的原子集合——“基元”所组成。

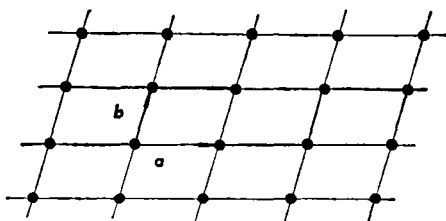


图1 二维格子

所谓二维格子乃是一个平面上“格点”的无限阵列,而任何格点周围的情形都完全相同,如图1所示。图中黑点即代表格点。

在每个格点处相应地放置全同的基元就构

成二维晶体。最简单的情形是每个格点只有一个原子,即基元仅包含一个原子,这就是二维布拉菲格子。较为复杂的情形是基元中的原子数可多于一,并且种类也可不止一种。

任选一格点为原点,二维格子中任何格点的位矢均可由矢量

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (1)$$

代表。这里 n, m 为任意整数, \mathbf{a}, \mathbf{b} 为非共线矢量,称为二维格子的“基矢”。由基矢 \mathbf{a}, \mathbf{b} 作边围成的平行四边形称为“原胞”,是二维周期性排列的最小重复单元。整个二维格子亦可看作为原胞在平面内作周期性重复排列而成,而基矢 \mathbf{a}, \mathbf{b} 也就是相应方向上的周期矢量。

显然,(1)式完整地描述了二维晶格的周期性。另一方面,如果将无限的二维格子在平面上作如(1)式所示的平移,则格子必与自身重合。换言之,晶格在(1)式所代表的平移操作下不变,我们称之为晶格具有平移对称性。

这样的平移操作满足群的性质。例如连续两次平移仍然为一平移; $n = 0, m = 0$ 相当于不变元素;平移 $(-\mathbf{T})$ 相当于平移 \mathbf{T} 的逆元素,等等。用(1)式表达的全部平移操作的总和称为二维结构的平移群。这样,二维周期性亦可用具有平移群的对称性来表述。

点群操作也是晶体的对称操作,其结果也是晶体自身重合。但在操作过程中,晶体内必

有一点固定不动。可见点群操作内不包括任何平移。

二维点群对称性操作可分为两类：

1. 旋转对称轴

如绕垂直于二维平面的转轴旋转 $360^\circ/n$ 后晶体可自身重合，则称具有 n 度旋转对称轴。由于点群对称性应与晶格周期性相适应， n 只能取 1, 2, 3, 4 和 6。转轴以相应的数字作为其符号；除 1 度转轴而外，并可依次用图形



2. 镜线反映对称

晶体对于某一晶列具有镜象反映对称性，该晶列即称为镜线，用 m 或图形“—”代表。

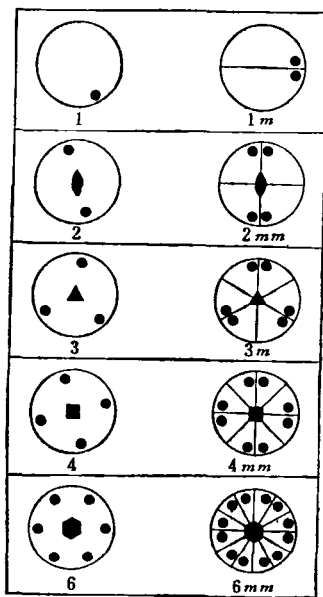


图 2 二维点群

将这两类对称操作作适当组合，总共可得 10 个二维点群，如图 2 所示。图中黑点代表等价点的位置，是从任一点开始，经由点群中所有的对称操作而得。对于包含镜线的点群，名称中的 m 代表由旋转对称联系在一起的镜线，如 $3m$ 就有三条镜线，可由任一条镜线通过 3 度轴旋转得到。至于名称中有两个 m 的，第一个 m

意义同上，第二个 m 则代表其他的镜线，由第一组镜线与偶数 (2, 4, 6) 度的旋转所组成。例如在 $2mm$ 中，如第一个 m 代表垂直方向的镜线，则当它与 2 度轴相结合时，右上方的等价点就变到右下方，这两点之间恰巧对水平线有镜象对称，而这一水平镜线并不能由垂直镜线通过 2 度轴旋转得到。

正象周期性对于对称操作有限制一样，点群对称性也对描述格子周期性的基矢 a, b 之间的关系给以一定的制约。例如，具有 4 度转轴的格子必然有 $a \perp b$ 和 $a = b$ 。因此，二维格子的数目是有限的。实际上只有五种平面布拉菲格子，表 1 列出了五种格子的基矢之间的关系。图 3 则画出了具体的晶胞，其中 r 为基矢间夹角。从图 3 (c) 可见，对于中心矩形这种布拉菲格子，画出了两种重复单元的取法。内部不含格点的是最小重复单元，即原胞。其他格子晶胞和原胞一致。

表 1 二维布拉菲格子*

名称	格子符号	基矢之间的关系	晶系
斜形	p	$a \neq b; \gamma \neq 90^\circ$	斜形
矩形	p	$a \neq b;$	矩形
中心矩形	c	$\gamma = 90^\circ$	
正方	p	$a = b; \gamma = 90^\circ$	正方
六角	p	$a = b; \gamma = 120^\circ$	六角

* p 代表“原始”， c 代表“中心”。

除上述点群操作和平移群操作外，二维晶体还可有一种基本的对称性，即镜象滑移。这一对称操作为对某一直线的镜象反映后再沿与此线平行的方向平移该方向周期长度之半的距离。这条线就称镜象滑移线，用 g 或虚线“—”代表。

将基本对称操作（转轴、镜线和镜象滑移线）与平移对称操作相结合，便可得到平面空间群。平面空间群全面地概括了二维晶体所具有的对称性。一共有 17 个平面空间群。

表 2 列出了所有 17 个平面空间群，并给出了空间群和相应的点群及布拉菲格子之间的联

表 2 平面空间群

格子符号	点群	空间群符号		序号	
		全称	简称		
斜形	1	$p1$	$p1$	1	
	2	$p211$	$p2$	2	
矩形和中心矩形	1m	$p1m1$	pm	3	
		$p1g1$	pg	4	
		$c1m1$	cm	5	
	2mm	$p2mm$	pmm	6	
		$p2mg$	pmg	7	
		$p2gg$	pgg	8	
		$c2mm$	cmm	9	
	正方	4	$p4$	$p4$	10
		4mm	$p4mm$	$p4m$	11
$p4gm$			$p4g$	12	
六角	3	$p3$	$p3$	13	
	3m	$p3m1$	$p3m1$	14	
		$p31m$	$p31m$	15	
	6	$p6$	$p6$	16	
	6mm	$p6mm$	$p6m$	17	

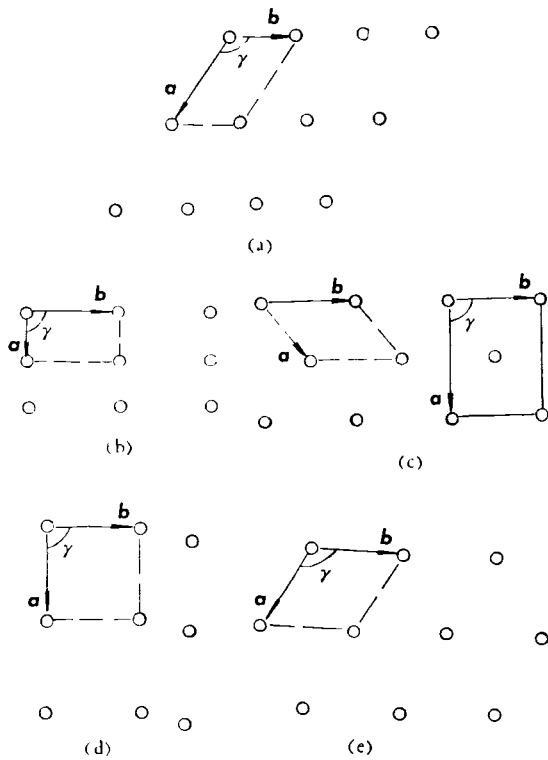


图 3 二维布拉非格子

(a) 斜形; (b) 矩形; (c) 中心矩形;
(d) 正方形 (e) 六角形

系。其中 13 个空间群系由布拉非格子与点群操作结合而成，基本对称操作并不包括镜象滑移；而其他四个空间群则包含镜象滑移，相应的名称中出现符号 g 。第 14 和第 15 个空间群 $p3m1$ 和 $p31m$ 的区别仅在于点群与格子的相对取向不同。图 4 具体画出了空间群所具有的对称性质。其中每一空间群说明图顶上的符号依次为

空间群序号 简称 全称 点群 晶系
 左边图表示空间群的一组等价点的位置，可以从任一点开始，用空间群的对称性操作得到。这里特别用 \odot 与 \ominus 表明相应位置之间具有镜线反映或镜象滑移对称性。右边图给出对称性元素的类型及所处的位置，例如 \blacktriangle 所在的位置说明通过该点有一垂直于纸面的 3 度轴。

为了便于理解图中符号的意义，我们以空间群 $p2$ 为例作一说明。 $p2$ 属点群 2，而空间格子则为斜形。设在格点 A 处有一 2 度轴，则

由于周期性，必然在 B, C, D 处也有 2 度轴，如图 5(a) 所示，其中亦标出等价点的位置。显而易见，对这种结构、晶胞的中心必也存在 2 度轴。同理，在每条边的中点也有 2 度轴，如图 5(b) 所示。

又如空间群 pg ，这是一个基本对称操作包含镜象滑移的空间群。由图中镜象滑移与矩形格子的结合可看出还存在通过矩形中心的镜象滑移线。这两个例子都说明基本的对称元素与周期性的结合可更完整地反映晶体的对称性。另一方面，由表 2 可知空间群 pg 所属的点群为 $1m$ ，可是其等价点的微观排列并没有镜象反映对称性。这是因为实际上点群反映晶体的宏观对称性，而在宏观上是分辨不出半个周期这样小的滑移的。

总之，晶体结构可以用其所属的对称性群来描写。其中，平移群反映了晶体结构的周期

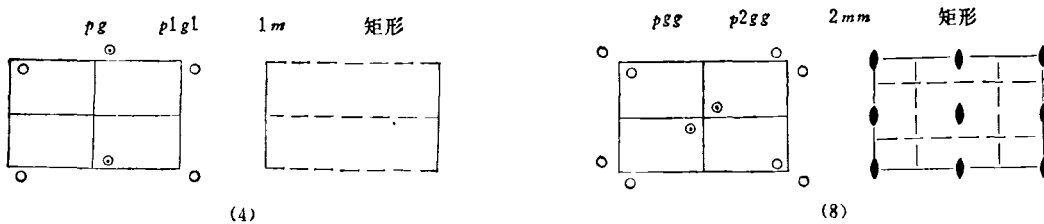
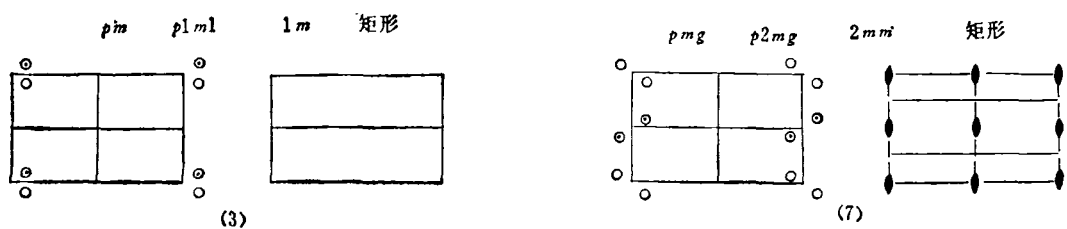
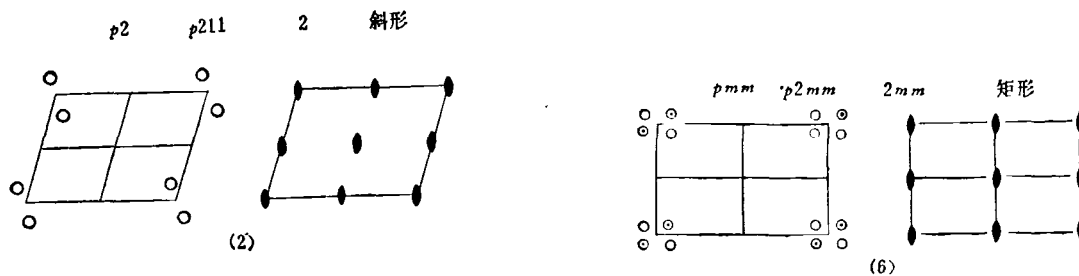
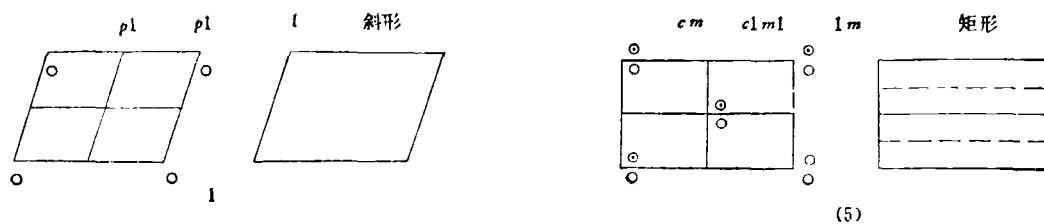


图4 平

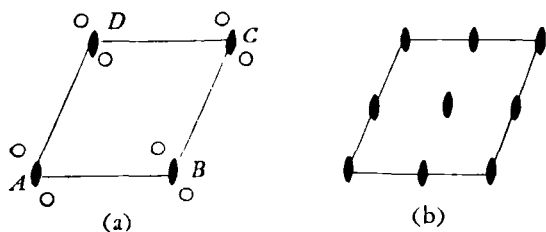
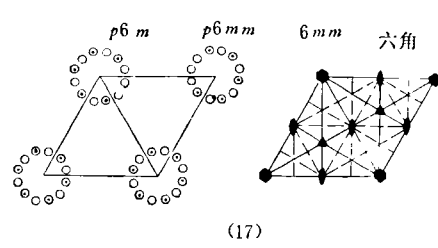
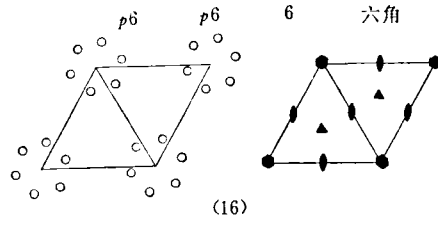
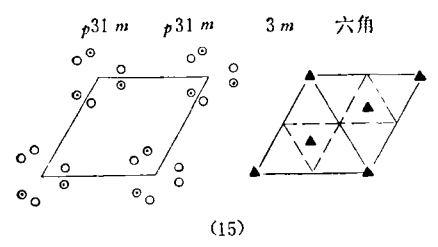
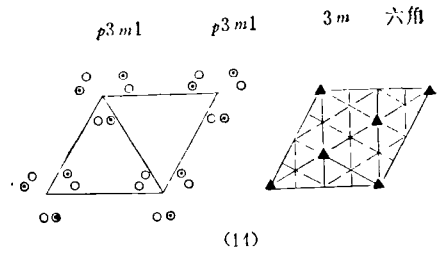
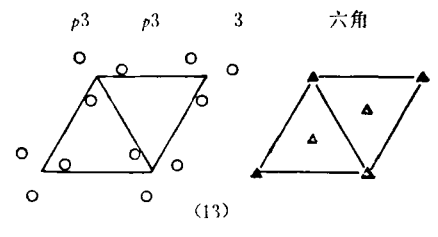
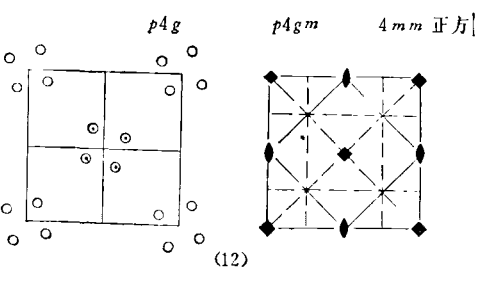
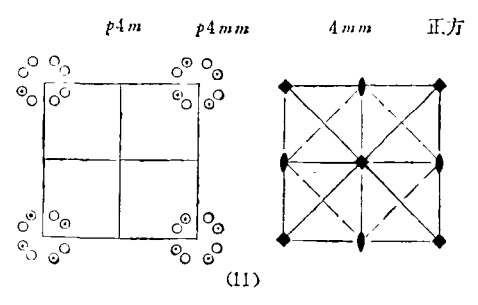
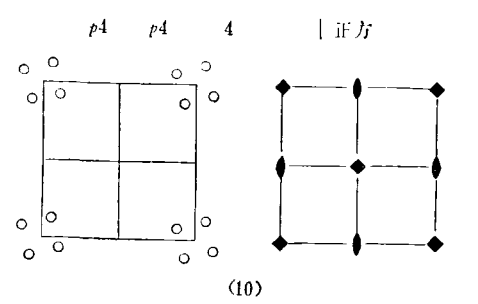
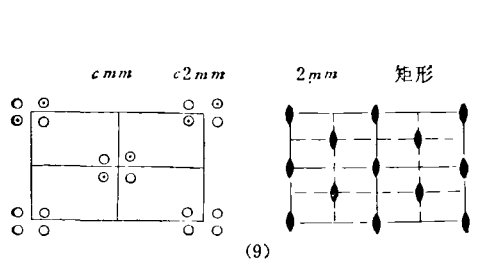


图5 空间群 p2

性,点群则反映晶体的宏观对称性,而空间群则完整地反映了晶体结构的全部对称性。由此可以看出在有关问题中群论分析的重要性。

二、二维密勒指数和倒格子

二维晶格可看作由任一组平行晶列所构



面空间群

成。晶列可以有各种取向,也用所谓密勒指数来标记。

如图, AB 和 CD 是两条平行的晶列, AB 通过原点 O , \mathbf{a} , \mathbf{b} 为基矢。 CD 在基矢上的截距分别为 $s\mathbf{a}$ 和 $t\mathbf{b}$, 可以证明 s 和 t 的倒数之比为整数比, 即可得

$$1/s : 1/t = h:k, \quad (2)$$

式中 h, k 均为整数, 如 h, k 互质, 就可用 (hk) 作为晶列的标志, 称为密勒指数。 如果 CD 为晶列中最靠近原点的一条, 则有 $s = 1/h, t = 1/k$ 。

二维晶列只用 h, k 两个指数, 即使对六角格子, 也不用三个指数, 以免与三维格子的晶面密勒指数相混。

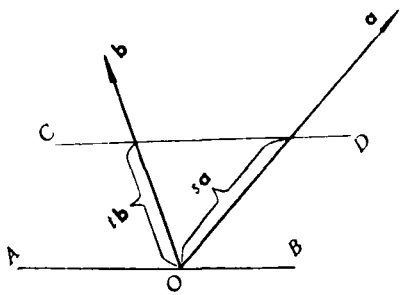


图 6

对应于真实空间(或正空间)中基矢为 a 、 b 的平面格子,也可规定二维倒易空间,其基矢 a^* 、 b^* 与 a 、 b 之间有如下关系:

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = 1, \quad (3a)$$

$$a^* \cdot b = b^* \cdot a = 0. \quad (3b)$$

可见 $a^* \perp b$, $b^* \perp a$; 并且 a^* 在 a 方向的投影恰为 a 的倒数, b^* 在 b 方向的投影则为 b 的倒数. 因此,如引进一垂直于表面的单位矢量 c ,就可将二维倒格子基矢表示为

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}, \\ b^* &= \frac{a \times c}{b \cdot (a \times c)}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

有时亦可在上式右方乘以 2π 作为倒格子基矢的定义,此时 (3a) 的右边也应更改为 2π .

以 a^* 、 b^* 作基矢,就得到二维倒格子. 处于

$$K = h'a^* + k'b^* \quad (5)$$

处的点称为倒格点, K 则称为倒格矢. 在上式中, h' 、 k' 都是整数,当然不一定互质.

从 (3) 或 (4) 式出发,可推得二维正、倒格子之间存在如下一些关系.

1. 密勒指数为 (hk) 的晶列与倒格矢 $K_{hk} = ha^* + kb^*$ 垂直

见图 7, AA' 与 BB' 为晶列 (hk) 中的两条,为明确起见,设 BB' 距原点最近,因此, $OC = a/h$, $OD = b/k$, $DC = OC - OD = \left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k}\right)$, $DC \cdot K_{hk} = \left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k}\right) \cdot (ha^* + kb^*) = 0$,即晶列 (hk) 与 K_{hk} 垂直.

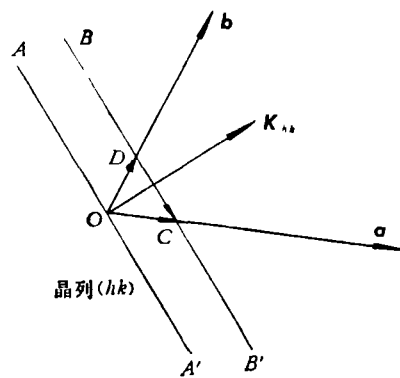


图 7

2. 倒格子原胞面积 S^* 与正格子原胞面积 S 互为倒数

$$S^* = |a^* \times b^*|,$$

用 (4) 式代入,并利用公式

$$A \times B \times C = (A \cdot C)B - (A \cdot B)C,$$

可得

$$a^* \times b^* = \frac{-c}{b \cdot (a \times c)}.$$

容易看出,如果基矢 a 、 b 间的夹角为 γ ,则

$$b \cdot (a \times c) = -ab \sin \gamma.$$

故得

$$a^* \times b^* = \frac{c}{ab \sin \gamma},$$

而

$$S = |a \times b| = ab \sin \gamma,$$

故有

$$S^* = 1/S.$$

3. 指数为 (hk) 的晶列间距 $d_{hk} = 1/|K_{hk}|$

由图 7 可知,

$$d_{hk} = OC \cdot \frac{K_{hk}}{|K_{hk}|} = \frac{a}{h} \cdot \frac{(ha^* + kb^*)}{|K_{hk}|},$$

因此,

$$d_{hk} = 1/|K_{hk}|. \quad (6)$$

上式可以化为

$$\begin{aligned} 1/d_{hk}^2 &= |K_{hk}|^2 = K_{hk} \cdot K_{hk} \\ &= h^2|a^*|^2 + k^2|b^*|^2 + 2hk a^* \cdot b^*. \end{aligned} \quad (7)$$

利用 (3) 式得到

$$1/d_{hk}^2 = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - 2hk \cos \gamma \right) / \sin^2 \gamma. \quad (8)$$

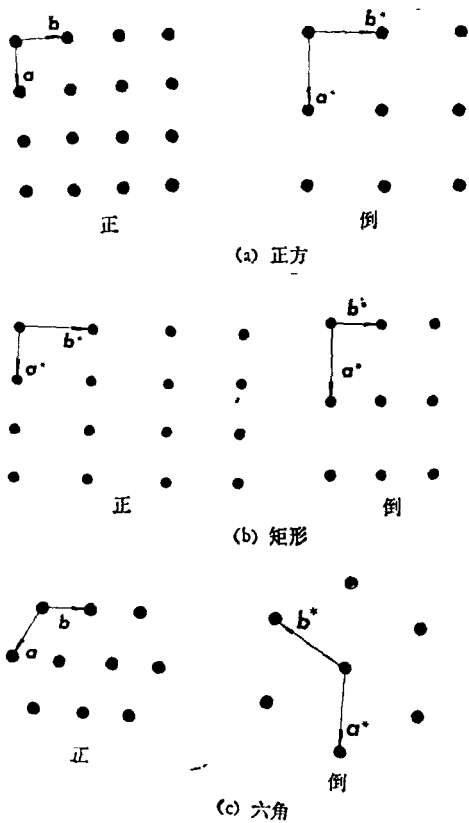


图 8

(8)式也就是斜形格子的晶列间距。因而对于矩形格子, $\gamma = 90^\circ$,

$$1/d_{hk}^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}; \quad (9)$$

对于正方形格子, $\gamma = 90^\circ, a = b$,

$$1/d_{hk}^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2}; \quad (10)$$

对于六角格子, $\gamma = 120^\circ, a = b$,

$$1/d_{hk}^2 = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2). \quad (11)$$

图 8 给出几种典型的二维正、倒格子。

除(4)式而外,有时采用矩阵形式表示正、倒格子之间的关系更为方便。选择平面直角坐标, \mathbf{i}, \mathbf{j} 为沿坐标轴的无量纲单位矢量,则可将

基矢 \mathbf{a}, \mathbf{b} 表示为

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

换言之,量纲为长度(L)的矩阵

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (13)$$

决定了正格子基矢。类似地有

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix} = A^* \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix}, \quad (14)$$

即矩阵 A^* (量纲为 L^{-1}) 可代表倒格子基矢,而

$$A^* = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* \end{pmatrix}. \quad (15)$$

(3)式要求

$$A \tilde{A}^* = I, \quad (16)$$

这里符号 \sim 代表转置矩阵,而

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

则为无量纲的二维单位矩阵。由此可见 $\tilde{A}^* = A^{-1}$, 因此,

$$A^* = \tilde{A}^{-1}, \quad (17)$$

其中 A^{-1} 为 A 的逆矩阵,

$$A^{-1} = \frac{1}{|A|} \begin{pmatrix} a_{22} & -a_{12} \\ -a_{21} & a_{11} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$|A| = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (19)$$

为矩阵 A 的行列式。这样,

$$A^* = \frac{1}{|A|} \begin{pmatrix} a_{22} & -a_{12} \\ -a_{21} & a_{11} \end{pmatrix}. \quad (20)$$

参 考 文 献

- [1] J. M. Buerger, Elementary Crystallography, Chap. 7, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1956).
- [2] J. A. Strozier, Jr. D. W. Jepsen, F. Jona, Surface Physics of Materials, Academic Press, 1, (1975), 1.