1.2 晶体的对称性：晶系，点群，空间群

一. 对称性的概念
二. 晶体中允许的对称操作
三. 晶体宏观对称性的表述：点群
四. 七个晶系和14种晶体点阵
五. 晶体的微观对称性：空间群
六. 点群对称性和晶体的物理性质

参考：黄昆 书 1.5－1.7 节
阎守胜 2.2 节

- 除去晶体点阵外，晶体的结构还能够用什么样的语言方便地描述?

一. 对称性的概念：

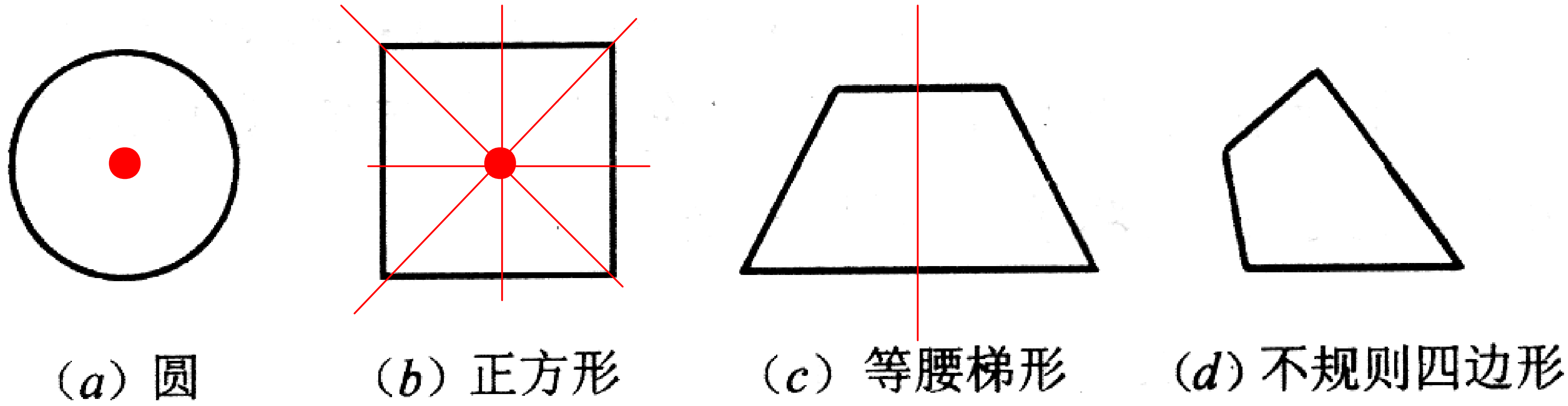
一个物体（或图形）具有对称性，是指该物体（或图形）是由两个或两个以上的部分组成，经过一定的空间操作（线性变换），各部分调换位置之后整个物体（或图形）保持不变的性质。

对称操作：维持整个物体不变而进行的操作称作对称操作。即：操作前后物体任意两点间的距离保持不变的操作。

点对称操作：在对称操作过程中至少有一点保持不动的操作。有限大小的物体，只能有点对称操作。

对称元素：对称操作过程中保持不变的几何要素：点，反演中心；线，旋转轴；面，反映面等。

一些图形的对称操作：



对称形不同的几种图形

如何概括和区别四种图形的对称性？

从旋转来看，圆形对绕中心的任何旋转都是不变的；正方形只能旋转 $\frac{\pi}{2},\pi,\frac{3\pi}{2}$ 才保持不变；后**2**个图形只有 2π 的旋转。

圆形的任一直径都是对称线；正方形只有**4**条连线是对称线；等腰梯形只有两底中心连线是对称线。

以上，考察在一定几何变换之下物体的不变性，使用的几何变换（旋转和反射）都是正交变换——保持两点距离不变的变换：

数学上可以写作：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

其中 A_{ij} 为正交矩阵

$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

从解析几何知道，符合正交变换的是：绕固定轴的转动 (Rotation about an axis)

绕 z 轴旋转 θ 角

$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

反演：（Inversion)

$\bar{1}, (\mathrm{i})$

$x, y, z \to -x, -y, -z$

$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

反映（Reflection)

m, σ　　（Z=0 的平面）

$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

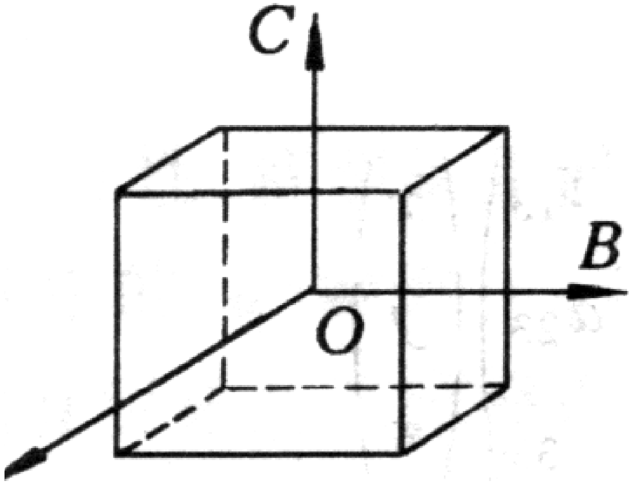
恒等操作

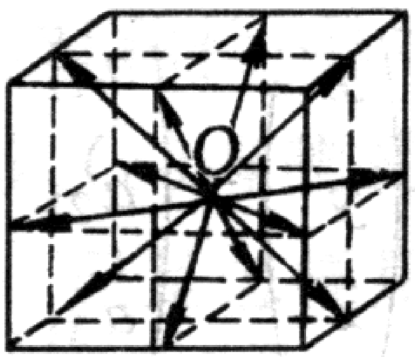
$1(\mathrm{E})$

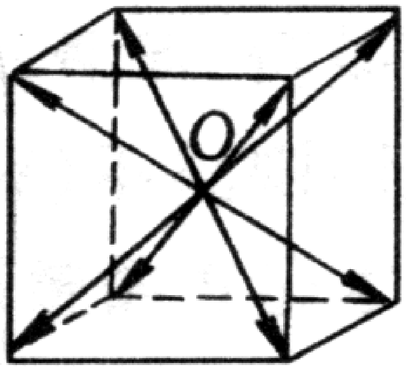
$$\overleftrightarrow{A}_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

表示对称操作的符号有两种，这里用的是国际符号。

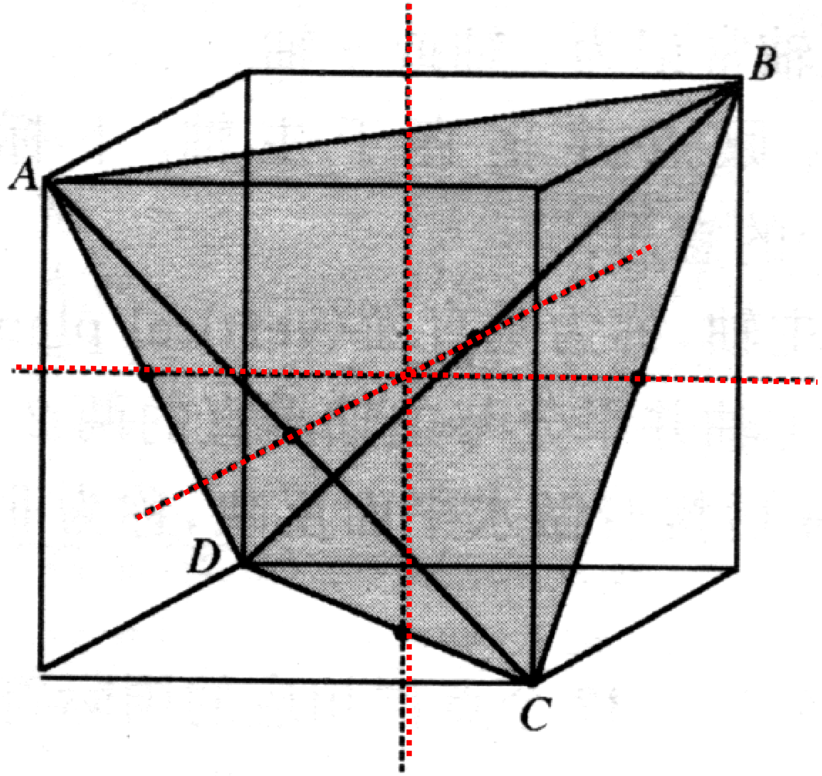
如果，一个物体在某一正交变换下保持不变，我们就称这个变换为物体的一个对称操作。**一个物体可能的对称操作越多，它的对称性就越高。**立方体具有较高的对称性，它有48个对称操作：绕 4 条**体对角线**可以旋转 $\frac{2\pi}{3},\frac{4\pi}{3}$ 共8个对称操作；绕 3 个**立方边**可以旋 转 $\frac{\pi}{2},\pi,\frac{3\pi}{2}$ 共9个对称操作；绕 6 条**棱对角线**可以转动 π，共 6 个对称操作；加上恒等操作共24个。立方体体心为中心反演，所以以上每一个操作加上中心反演后，仍为对称操作，因此立方体共有48个对称操作。

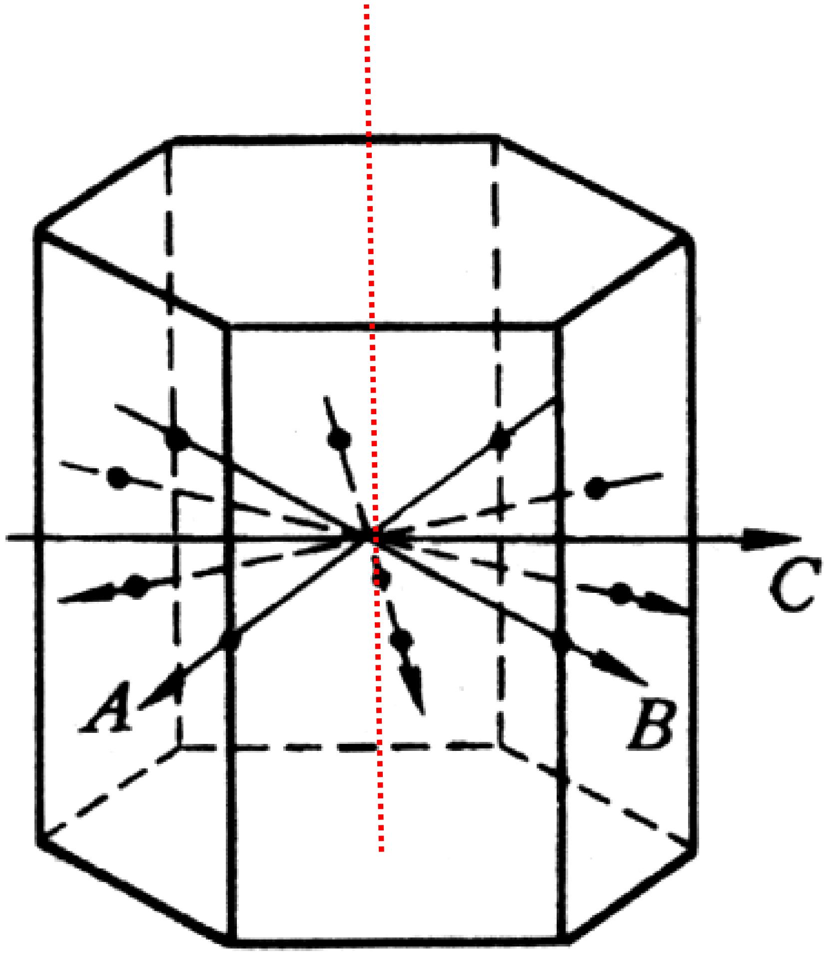






通过仔细分析可知正四面体允许的对称操作只有24个；正六角拄的对称操作也只有24个，它们都没有立方体的对称性高。





请思考它们的对称操作？参见 黄昆 p22-24

对称操作群： 一个物体的全部对称操作的集合，构成对称操作群。描述物体的对称性需要找出物体的全部对称操作，也就是找出它所具有的对称操作群。

数学上看，群代表一组元素的集合

G=｛E,A,B,C,D, ……｝

这些元素被赋予一定的乘法法则，满足下列性质：

1. 若A,B∈G 则 AB＝C ∈ G，这是群的闭合性。
2. 存在单位元素E,使所有元素满足： AE=A
3. 任意元素A，存在逆元素：$AA^{-1}=E$
4. 元素间满足结合律：A(BC)=(AB)C

一个物体全部对称操作的集合，也满足上述群的定义，运算法则是连续操作，不动操作是单位元素。

注意：　在说明一个物体的对称性时，为了简便，有时不去一一列举所有的对称操作，而是指出它的对称元素，若一个物体绕某一个转轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以及它的倍数物体保持不变时，便称作 n 重旋转轴，记做 n ；若一个物体绕某一转轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 再作反演以及转动它的倍数再作反演物体保持不变时，该轴称作 n 重旋转－反演轴,记做 $\bar{n}$ 。立方体的对称元素有：$1,2,3,4,i,\bar{2},\bar{3},\bar{4}$

正四面体的对称元素只有：$\bar{4},\bar{2},3$ 却没有 $2,4,\bar{3}$

显然，列举出一个物体的对称元素和说出它的对称操作一样，都可以表明出物体的对称特点。

二. 晶体中允许的对称操作：

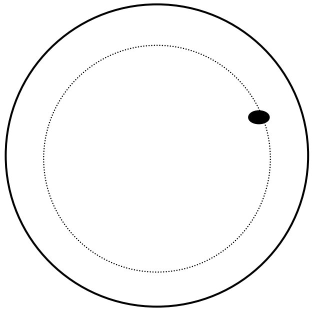
人们早就指出，晶体的外形（宏观）对称性是其原子做周期性排列的结果。原子排列的周期性用晶体点阵表示，**晶体本身对称操作后不变，其晶体点阵在对称操作后也应该保持不变，这就限制了晶体所可能有的点对称操作数目，**可以证明不论任何晶体，它的宏观对称元素最多只可能有10种（一说8种）对称

元素： $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

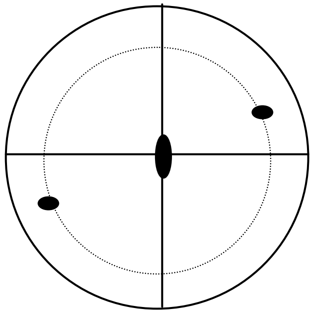
说明：$\bar{2}$ 是反映面 **m**，而 $\bar{3} = 3 + i, \bar{6} = 3 + m$ 不是独立的。

8种说法指：$1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4},$

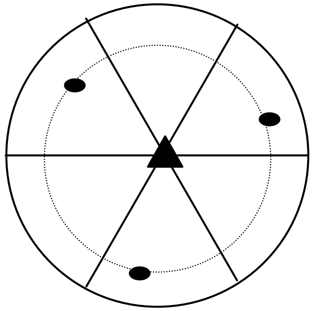
对称操作符号，除去以上使用的国际符号外，还通常使用熊夫利符号。



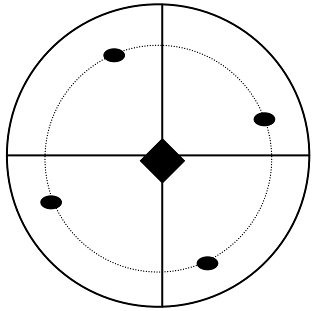
$C_1\,(1)$



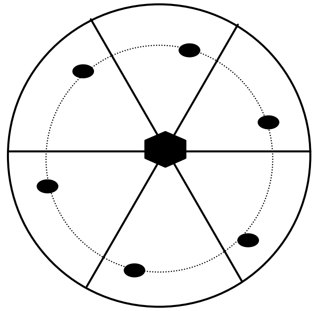
$C_2\,(2)$



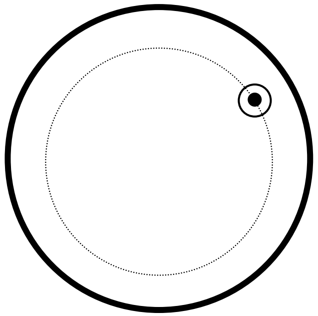
$C_3\,(3)$



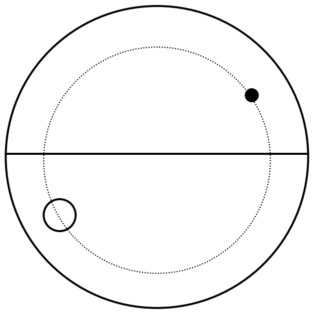
$C_4\,(4)$



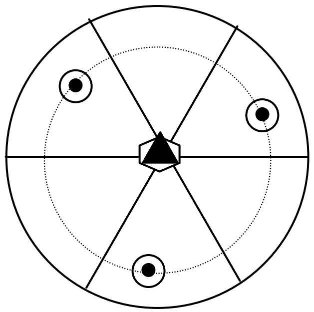
$C_6\,(6)$



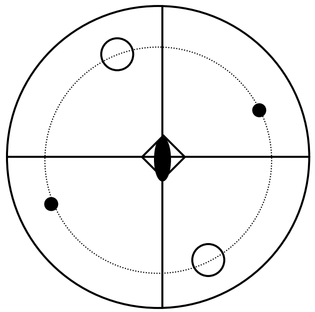
$\sigma(\mathrm{m})$



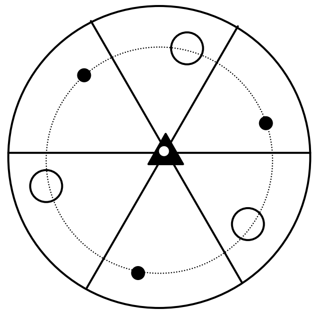
$C_i\,(\mathrm{i})$



$S_3^5(\bar{6})$



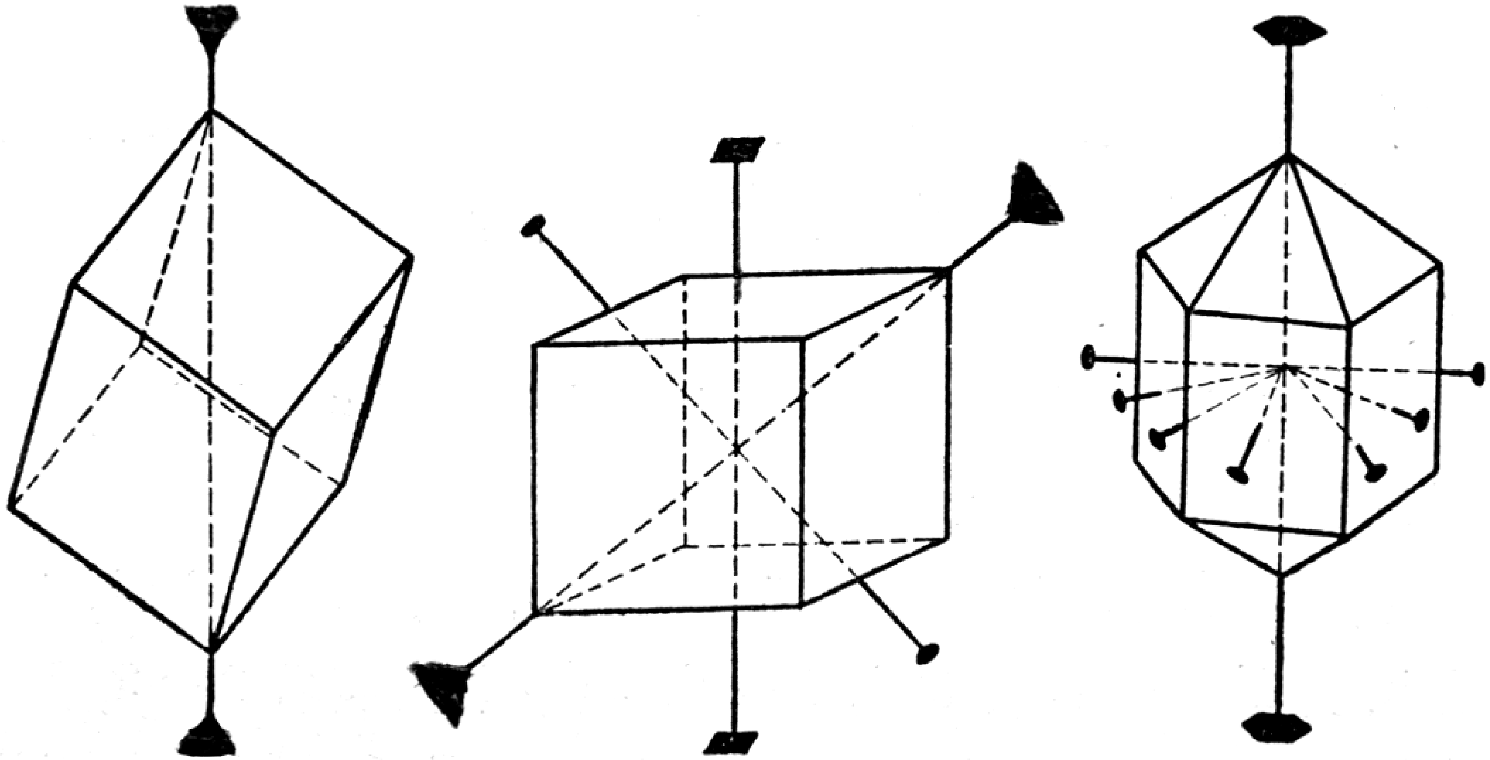
$S_4^3(\bar{4})$



$S_6^5(\bar{3})$

对称轴度数的符号表

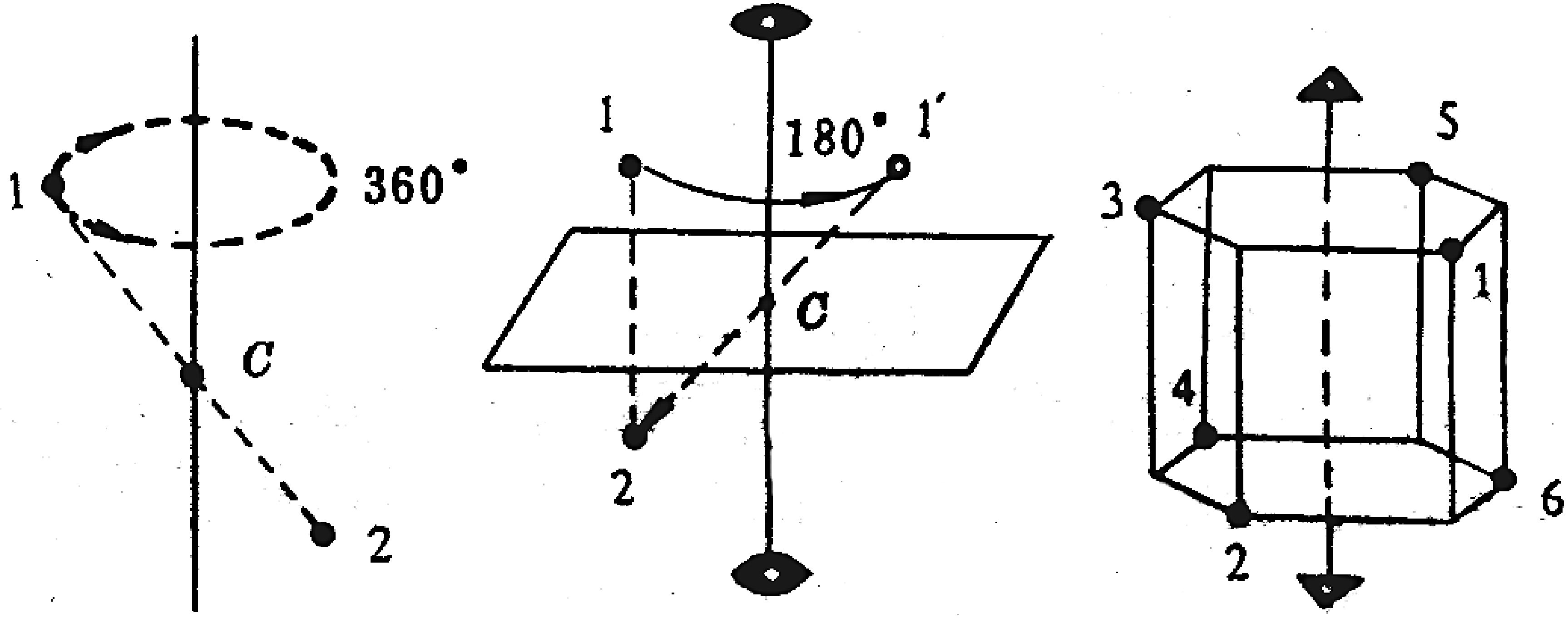
对称轴的度数 n	2	3	4	6
符　　号	⬬	▼	▰	⬢



(a)　　　　(b)　　　　(c)

晶体的转动对称

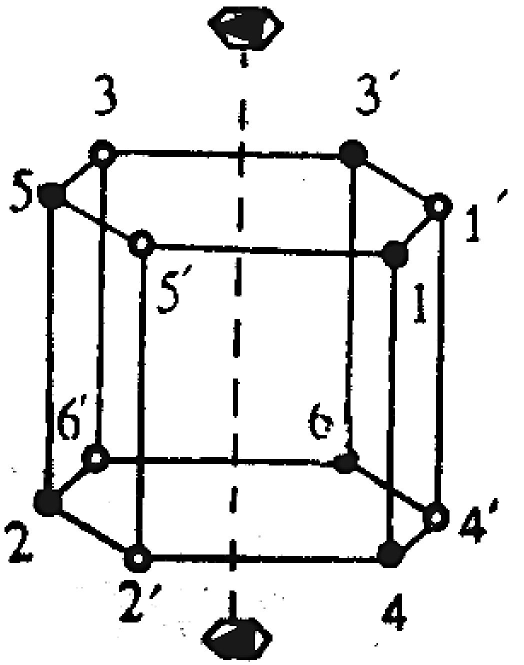
旋转—反演轴的对称操作：



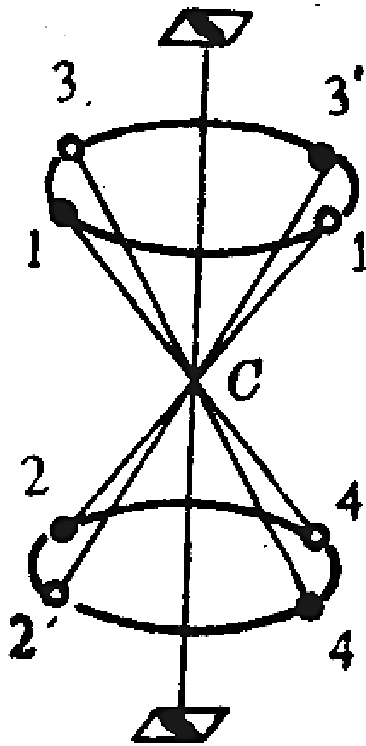
(a) $\bar{1}=i$　(b) $\bar{2}=m$　(c) $\bar{3}=3+i$

1次反轴为对称中心；2次反轴为对称面；
3次反轴为3次轴加对称中心

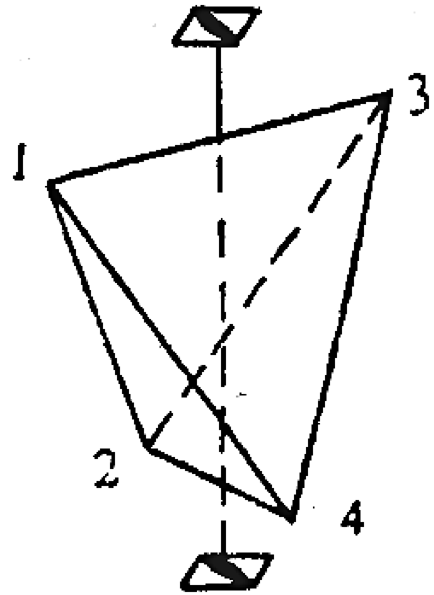
旋转－反演轴的对称操作：



(d) $\overline{6}=3+m$



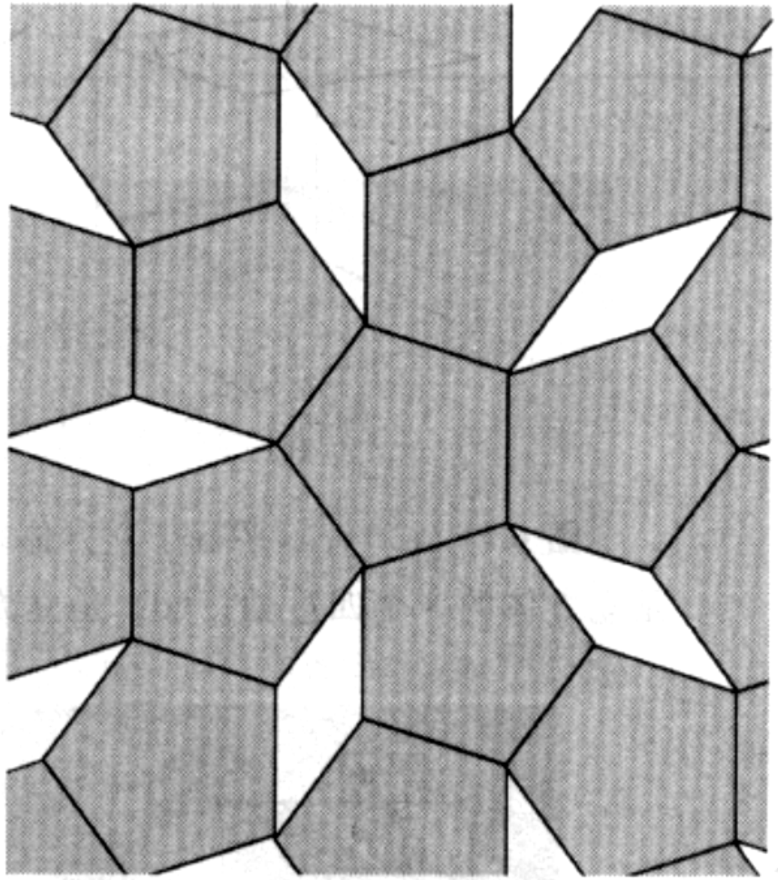
(e) $\bar{4}$



(e′) $\bar{4}$

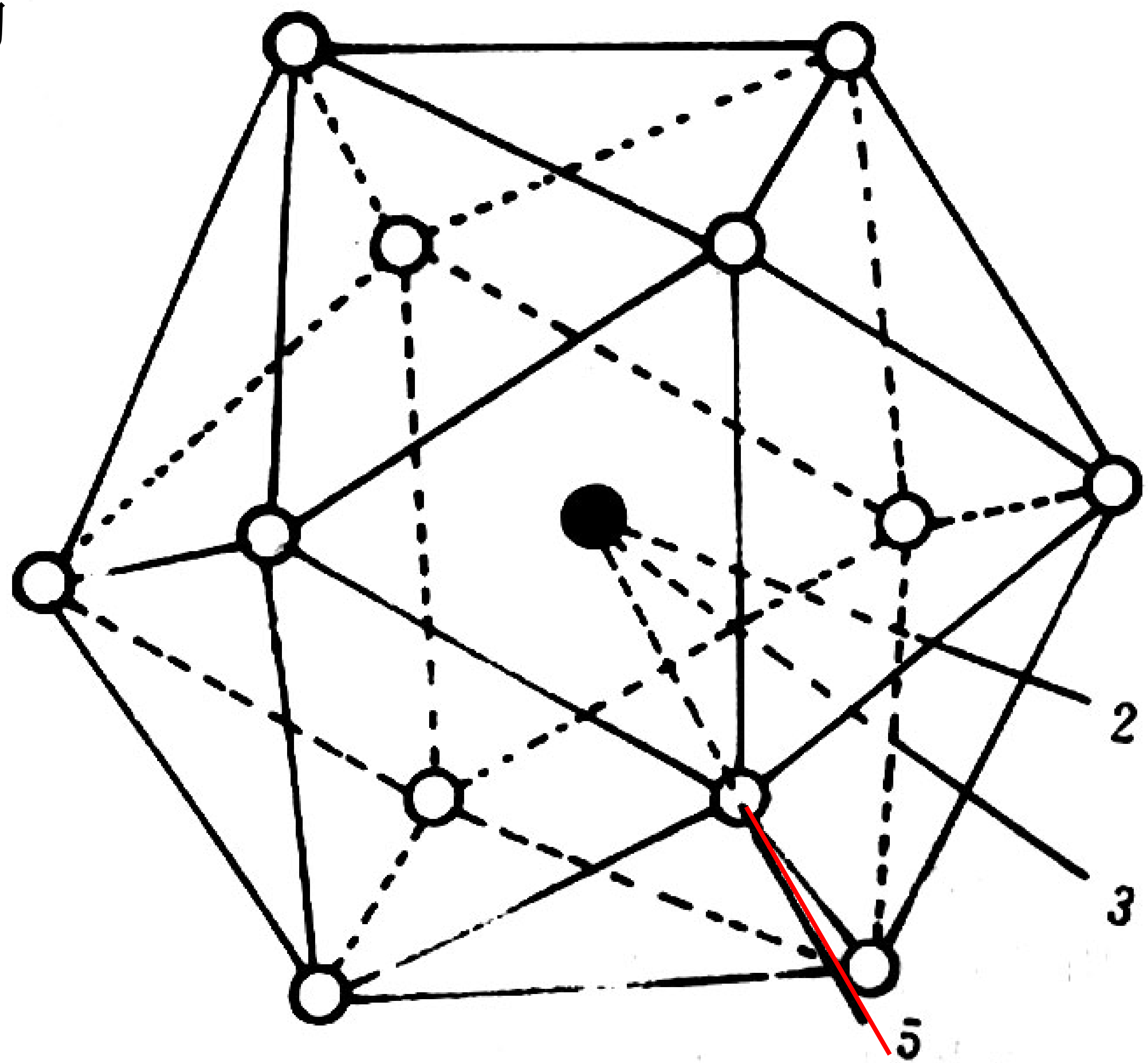
6次反轴为3次轴加对称面；4次反轴可以独立存在。

晶体中只有 2，3，4，6 次旋转轴，没有 5次轴和大于 6 次以上的轴，可以直观的从只有正方形、长方形、正三角形、正六边形可以重复布满平面，而 5 边形和 n (>6)边形不能布满平面空间来直观理解。因此固体中不可能存在 5 次轴曾是大家的共识，然而1984年美国科学家Shechtman在急冷的铝锰合金中发现了晶体学中禁戒的 20 面体具有的 5 次对称性，这是对传统晶体观念的一次冲击。

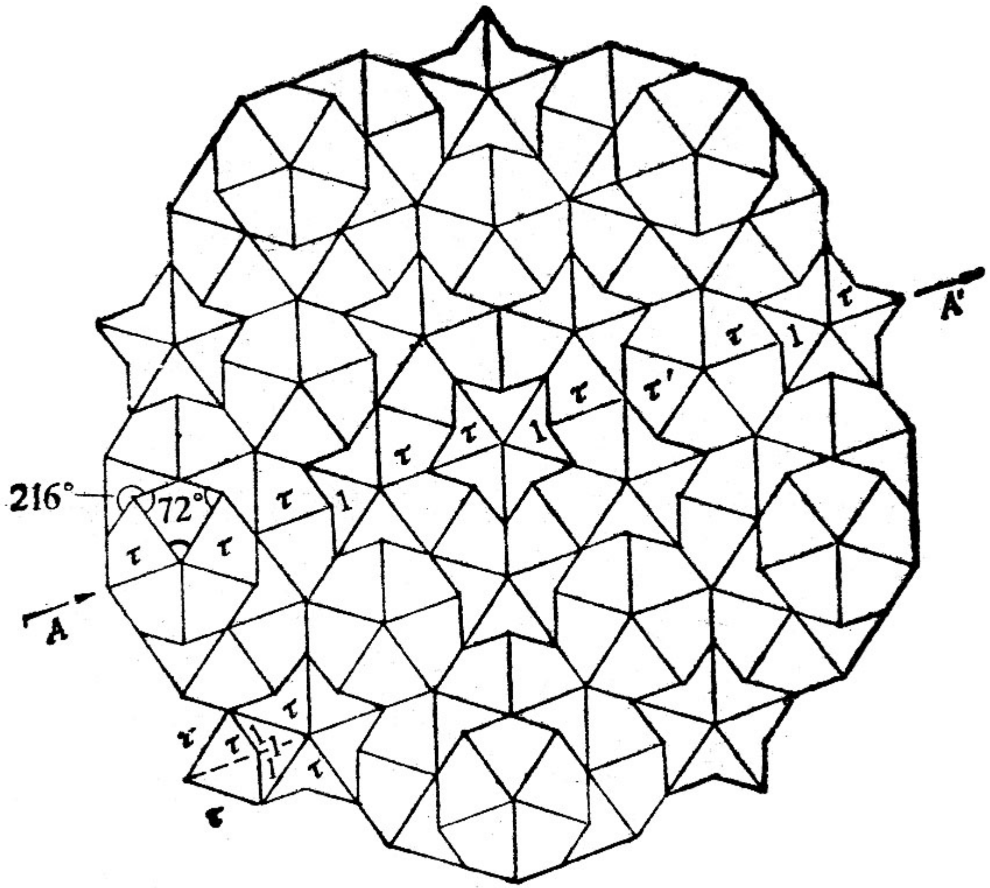


见黄昆书30页

20面体的
对称性



目前普遍的认识是：晶体的必要条件是其构成原子的长程有序，而不是平移对称性，具有 5 次对称性的准晶体（Quasicrystal）就是属于原子有严格的位置有序，而无平移对称性的晶体。它的图像可从二维Penrose拼图中得到理解。**实际是一种准周期结构，是介于周期晶体和非晶玻璃之间的一种新的物质形态——准晶态。**



见冯端书p72
黄昆书47页

τ 是黄金比值

三. 晶体宏观对称性的表述：点群：

晶体中只有 8 种独立的对称元素：

C_1(1)、C_2(2)、C_3(3)、C_4(4)、C_6(6)、C_i(i)、σ (m)和 $S_4^3(\bar{4})$

实际晶体的对称性就是由以上八种独立点对称元素的各种可能组合之一，由对称元素组合成对称操作群时，对称轴之间的夹角、对称轴的数目，都会受到严格的限制，例如，若有两个2重轴，它们之间的夹角只可能是 $30^0,45^0,60^0,90^0$，可以证明**总共只能有32种不同的组合方式，称为 32 种点群**。形形色色的晶体就宏观对称性而言，总共只有这 32 种类型，每种晶体一定属于这 32 种点群之一，这是对晶体按对称性特点进行的第一步分类。

点群的Schönflies符号：

主轴：C_n、D_n、S_n、T和O

C_n：n次旋转轴； S_n： n次旋转－反映轴；

D_n：n次旋转轴加上一个与之垂直的二次轴

T： 四面体群； O： 八面体群。

脚标：h、v、d

h：垂直于n次轴（主轴）的水平面为对称面；

v：含n次轴（主轴）在内的竖直对称面；

d：垂直于主轴的两个二次轴的平分面为对称面。

表 1.3－1　晶体的 32 种宏观对称类型(点群)

符号	符号的意义	对称类型	数目
C_n	具有 n 重旋转对称轴	C_1, C_2, C_3, C_4, C_6	5
C_i	对称心(I)	$C_i(=S_2)$	1
C_s	对称面(m)	C_s	1
C_{nh}	h 代表除 n 重轴外还有与轴垂直的水平对称面	$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	4
C_{nv}	v 代表除 n 重轴还有通过该轴的铅垂对称面	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	4
D_n	具有 n 重旋转轴及 n 个与之垂直的二重旋转轴	D_2, D_3, D_4, D_6	4
D_{nh}	h 的意义与前相同	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	4
D_{nd}	d 表示还有 1 个平分两个二重轴间夹角的对称面	D_{2d}, D_{3d}	2
S_n	经 n 重旋转后，再经垂直该轴的平面镜像	$C_{3i}(=S_6)$ $C_{4i}(=S_4)$	2
T	代表有 4 个三重旋转轴和 3 个二重轴(四面体的对称性)	T	1
T_d	d 的意义与前相同	T_d	1
O	代表 3 个互相垂直的四重旋转轴及 6 个二重、4 个三重的转轴	O, O_h	2
共　　计			32

四. 7 种晶系和14种布拉菲格子：

1.1 中我们讨论了**晶体的周期性**，现在我们又分析了**晶体的宏观对称性**，它们**是晶体中原子有序排列**的所反映的相互联系、相互制约**的两个侧面**。任何晶体都具有晶体点阵所代表的基本周期性，由此我们导出了晶体宏观对称性所具有的 32 种点群类型。现在我们反过来提出问题，晶体如果具有某种宏观对称，它应该具有怎样的点阵？也就是说如果要求一个晶体

点阵的阵矢 $\overline{R}_n = n_1\overline{a}_1 + n_2\overline{a}_2 + n_3\overline{a}_3$ 要具有某一点群

的对称性，它的基矢 $\overline{a}_1, \overline{a}_2, \overline{a}_3$

应该满足怎样的要求？

首先，一些不同的点群之间，有一些相同的特征。例如：3 种四面体群和 2 种八面体群都含有 4 个 3 重轴，可以把它们归为一个晶系，包含上述 5 个点群。依次类推，可以**根据某些特征对称元素，把32 种点群归并为 7个晶系**。这是对晶体对称性更概括的分类。**相应于这 7个晶系的点阵及选择出的点阵原胞（通过对晶轴相对取向的选择）也应该体现这些晶系的对称性，我们称之为惯用晶胞。**它们都是简单格子，例如简立方格子包含 4个 3重轴和 3个 4次轴，可以代表立方晶系的晶胞等，如此我们得到的 7个晶系及其对晶胞的要求、所含点群类型。

14 种 Bravais 格子：

根据晶体的对称性特征，我们已经将晶体划分成七个晶系，每个晶系都有一个能反映其对称性特征的晶胞，每个晶胞的端点安放一个阵点，就是一种晶体点阵的原胞，共形成 7 种点阵。现在考虑在原胞体心、面心和单面心上增加阵点的可能，**新的图像必须符合平移对称性和晶系对称性的要求，且又不同于上述 7 种简单点阵，结果又给出 7 种新的点阵类型，所以既能反映平移对称性又能反映所属晶系对称性特征的晶体点阵共有14种**，它们的惯用晶胞如下页所示：P：简单格子；C：底心格子；I：体心格子； F：面心格子，三方晶系的菱形原胞用 R 表示。

1. 三斜晶系 **Triclinic**
   除了**1**次轴或中心反演外无其他对称元素
2. 单斜晶系 **Monoclinic**
   最高对称元素是一个**2**次轴或镜面
3. 正交晶系 **Orthorhombic**
   最高对称元素是**2**个以上的**2**次轴或镜面
4. 四方晶系 **Tetragonal**
   最高对称元素是一个**4**次轴或一个**4**次旋转**-**反演轴
5. 立方晶系 **Cubic**
   具有 **4** 个**3**次轴
6. 三方晶系 **Trigonal** **(**菱方晶系 **Rhombohedral)**
   最高对称具有唯一的**3**次轴或**3**次旋转**-**反演轴
7. 六方晶系 **Hexagonal**
   最高对称具有唯一的**6**次轴或**6**次旋转**-**反演轴

晶系	对称性特征	晶胞参数	所属点群	Bravais格子
三斜	只有C_1或C_i	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1、C_i	P
单斜	唯一C_2或C_S	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$	C_2、C_S、C_{2h}	P、C
正交	三个C_2或C_S	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	D_2、C_{2V}、D_{2h}	P、C、I、F
三方	唯一C_3或S_6	$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	C_3、S_6、D_3 C_{3V}、D_{3d}	R
四方	唯一C_4或S_4	$a=b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	C_4、S_4、C_{4h}、D_4 C_{4V}、D_{2d}、D_{4h}	P、I
六方	唯一C_6或S_3	$a=b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o \gamma = 120^o$	C_6、C_{3h}、C_{6h}、 D_6、C_{6V}、D_{3h}、 D_{6h}	H
立方	四个C_3	$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	T、T_h、T_d O、O_h	P、I、F

任何一种晶体，对应的晶格都是14种点阵中的一种，指出晶体所属的点阵类型不但表征了晶体晶格的周期性类型，而且也能从它所属的晶系了解到该晶体宏观对称所具有的基本对称性。**但完整地阐明晶体结构，除去需要确定其点阵类型外，还要知道基元中原子的种类、数量、相对取向及位置，绘出它的带有基元内容的点阵惯用晶胞。**不过一些比较简单的晶体，在确定出它的点阵类型和晶胞参量后就已经可以完全掌握它的结构了，比如：Cu; Si; NaCl; CsCl; ZnS等。

五. 晶体的微观对称性：空间群（space group）

14 种晶体点阵各有它们自己的惯用晶胞，同样也可以选出它们各自的原胞和基矢，每一个点阵都可以用其基矢表示的点阵矢量来表示：

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

每一个点阵的全部平移矢量之和构成平移操作群。所以**晶体共有14个平移操作群**。使晶体复原的全部转动、平移操作群的集合构成**空间群**。

晶体的微观结构必须考虑与平移有关的对称元素：

1. 平移操作与平移轴。

2. 螺旋旋转与螺旋轴。

3.滑移反映与滑移面

32种点群，再加上这3类可能的操作就可以导出230种空间群。

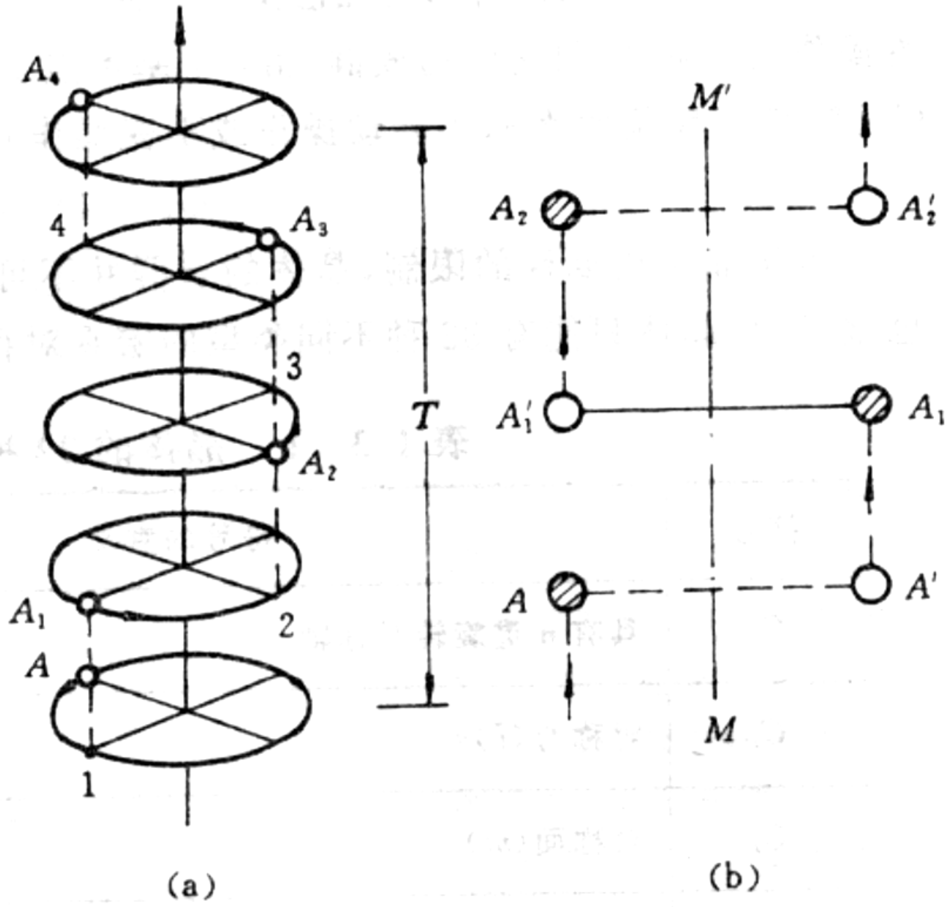


图 1.3－5 计入平移后对称操作

(a) 4 度螺旋轴 (b) 滑移反映面

表 2.3 7 个晶系，14 个布拉维格子和 73 个简单空间群

晶系	单胞基矢特性	布拉维格子	空间群
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜(P)	P1，$P\bar{1}$
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$	简单单斜(P) 底心单斜(B 或 A)	P2，Pm，P2/m B2，Bm，B2/m
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单正交(P) 底心正交(C，A 或 B) 体心正交(I) 面心正交(F)	P222，Pmm2，Pmmm C222，Cmm2，Amm2，Cmmm I222，Imm2，Immm F222，Fmm2，Fmmm
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单四方(P) 体心四方(I)	P4，$P\bar{4}$，P4/m，P422，P4mm，$P\bar{4}2m$，$P\bar{4}m2$，P4/mmm。 I4，$I\bar{4}$，I4/m，I422，I4mm，$I\bar{4}2m$，$I\bar{4}m2$，I4/mmm。
三角	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°$ $\neq 90°$	三角(R，P)	R3，$R\bar{3}$，R32，R3m，$R\bar{3}m$ P3，$P\bar{3}$，P312，P321，P3m1 P31m，$P\bar{3}1m$，$P\bar{3}m1$
六角	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$； $\gamma = 120°$	六角(P)	P6，$P\bar{6}$，P6/m，P622，P6mm， $P\bar{6}m2$，$P\bar{6}2m$，P6/mmm
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单立方(P) 体心立方(I) 面心立方(F)	P23，Pm3，P432，$P\bar{4}3m$，Pm3m I23，Im3，I432，$I\bar{4}3m$，Im3m F23，Fm3，F432，$F\bar{4}3m$，Fm3m

空间群是对晶体对称性更细致的分类，反映了晶体中各原子的位置及环境特点，对于深入分析晶体的性质，非常重要。

所有的晶体结构，就它的对称性而言，共有230种类型，这是理论上的分析结果，至目前为止，还有几十种空间群尚未找到具体晶体的例子。

六. 点群对称性和晶体的物理性质：

物体的物理性质，常通过两个物理量之间的关系来定义，例如以下关系分别给出密度、电导率和介电常数：

$$M=\rho_m V, \bar{j}=\sigma\bar{E}, \bar{D}=\varepsilon\varepsilon_0\bar{E}$$

晶体的很多物理性质是各向异性的，均依赖于测量方向，数学上表示为张量： $D_i=\varepsilon_0\sum_j \varepsilon_{ij}E_j$

Neumann定理：**晶体的任一宏观物理性质一定具有它所属点群的一切对称性**。因而点群的对称性将会大大减少独立张量元的数目。通常，可以通过选择坐标轴为主轴，使张量对角化来达到。例如选择6重轴为z轴的话，六角晶系晶体的介电常数可以用 $\varepsilon_{\perp},\varepsilon_{\parallel},$ 表示。立方晶系只需要一个参量 ε 表示。