1.2 晶体的对称性：晶系、点群、空间群

对称性的概念
点群对称和晶体的物理性质
对称元素
点对称元素
晶体中允许的对称操作
非点对称元素
晶体分类：晶族；晶系、晶类；格子系、格子类；···

一、对称性的概念

- 对称性：一个物体（或图形）具有对称性，是指该物体（或图形）是经过一定的空间操作之后整个物体（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为对称操作。
- 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（例如反演中心）；线（例如旋转轴）；面（例如反映面）。

☞ 晶体中的对称操作的特点：
保持距离和角度不变 $\Rightarrow$ 正交变换

点对称操作的数学表示

- 三维空间中保持零点不变的对称变换可用 3×3 矩阵表示
  变换前后的向量分别为 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$

$$\boldsymbol{r}' = A\boldsymbol{r} \qquad \Rightarrow \qquad \text{分量形式}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xRightarrow{\text{距离不变}} \boldsymbol{r}' \cdot \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r}^T A^T A \boldsymbol{r} \Rightarrow$$

$$I = A^T A = A A^T$$

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \qquad \boxed{\text{单位矩阵}}$$

$$A^T = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{21} & A_{31} \\ A_{12} & A_{22} & A_{32} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \qquad \Rightarrow (A^T)_{ij} = A_{ji} \qquad \boxed{\text{转置}}$$

☞ 这些操作至少保持 $\boldsymbol{r} = 0$ 不变

常见点对称操作的例子及其表示

- 绕 z 轴转 θ 角

$$A = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & \\ -\sin\theta & \cos\theta & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

- 中心反演（Inversion）：$\boldsymbol{r} \Rightarrow \boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

常见点对称操作的例子及其表示

- 反映（Reflection）：m,σ
  x-y（$z=0$）平面反映：$(x,y,z)\Rightarrow(x,y,-z)$

$$A=\begin{pmatrix}1 & & \\ & 1 & \\ & & -1\end{pmatrix}$$

- 恒等：1/E
  $\boldsymbol{r}\Rightarrow\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}$

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

平移操作

平移操作：把向量平移 $\boldsymbol{x}$，$\boldsymbol{r} \Rightarrow \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}$

- 数学表示

$$\boldsymbol{r}' = T_x \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}$$

$$\begin{pmatrix} r'_x \\ r'_y \\ r'_z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & x \\ 0 & 1 & 0 & y \\ 0 & 0 & 0 & z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{r}' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & \boldsymbol{x} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{r} \\ 1 \end{pmatrix}$$

☞ 把三维向量变为四维（固定第四维分量为一）之后，可以用特殊的 4×4 矩阵表示 $\quad \Rightarrow \quad$ 通常简写为 $(I, \boldsymbol{x})$

☞ 除非 $\boldsymbol{x} = 0$，否则平移操作没有不动点；$\boldsymbol{x} = 0$ 时为恒等操作，所有矢量都不变

对称操作的组合

- 同时具有点对称和平移操作的一般对称操作：
先做点对称操作 A，再做平移操作 $T_{\boldsymbol{x}}$

$$\boldsymbol{r}' = A\boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{r}' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & \boldsymbol{x} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{r} \\ 1 \end{pmatrix}$$

☞ 简记为 $(A, \boldsymbol{x})$
☞ 操作顺序很重要，不能先平移再点对称

先平移 x 再绕原点作 A 操作
$\Rightarrow \boldsymbol{r}' = A(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}) = A\boldsymbol{r} + A\boldsymbol{x} \neq A\boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}$

对称操作的组合

- 两个对称操作的组合：先做 $(A_1, \boldsymbol{x}_1)$ 再做 $(A_2, \boldsymbol{x}_2)$

$$\boldsymbol{r} \xRightarrow{(A_1,\boldsymbol{x}_1)} \boldsymbol{r}_1 = A_1\boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}_1$$

$$\boldsymbol{r}_1 \xRightarrow{(A_2,\boldsymbol{x}_2)} \boldsymbol{r}' = A_2\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{x}_2 = A_2(A_1\boldsymbol{r} + \boldsymbol{x}_1) + \boldsymbol{x}_2$$

$$= A_2A_1\boldsymbol{r} + (A_2\boldsymbol{x}_1 + \boldsymbol{x}_2)$$

- ☞ 这两个操作可以组合成一个操作：
  $(A_2, \boldsymbol{x}_2) * (A_1, \boldsymbol{x}_1) = (A_2A_1, A_2\boldsymbol{x}_1 + \boldsymbol{x}_2)$
- ☞ 有限大的物体没有平移对称性
- ☞ 只有点对称操作时可以简记为 $A_2 * A_1 = A_2A_1$
- ☞ 晶体中所有点对称操作都可以表示为
  保持原点不动的点对称操作＋平移操作

下面我们讨论点对称操作时都只考虑保持原点不动的情况。

二、点群对称和晶体的物理性质

Neumann's principle：如果晶体在某个对称操作下保持不变，其宏观物理性质在此对称操作下也保持不变。

物理性质通常通过两个物理量之间的关系来定义，例如：电流密度和电场的关系 $\mathbf{j} = \sigma \cdot \boldsymbol{E}$，$\sigma$ 为电导率；电位移矢量和电场的关系 $\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \epsilon \cdot \boldsymbol{E}$，$\epsilon$ 为介电常数。σ 或者 ϵ 称为响应函数。

晶体种很多物理性质是各向异性的，需要用张量来表示这些响应函数，例如

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}。$$

如果晶体具有某些对称性，可以利用这些对称性来减少响应函数张量的独立张量元数目。

点对称操作下响应函数的变化

以介电常数为例子

- 响应函数：$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \epsilon \boldsymbol{E}$。
- 点操作 A，矢量改变 $\boldsymbol{r} \overset{A}{\Longrightarrow} \boldsymbol{r}' = A\boldsymbol{r}$

$$
\begin{aligned}
\mathbf{E} \overset{A}{\Longrightarrow} \qquad & \mathbf{E}' = A\mathbf{E} \\
\mathbf{D} \overset{A}{\Longrightarrow} \qquad & \mathbf{D}' = A\mathbf{D} = A\epsilon_0\epsilon\boldsymbol{E} \\
& = A\epsilon_0\epsilon A^{-1}A\boldsymbol{E} = \epsilon_0 A\epsilon A^{-1}\boldsymbol{E}' \\
& = \epsilon_0\epsilon'\boldsymbol{E}'
\end{aligned}
$$

$$\epsilon' = A\epsilon A^{-1}$$

- 点操作下响应函数张量的改变：$\epsilon' = A\epsilon A^{-1}$
- 如果 A 是点对称操作，那么 A 不改变系统性质，因此仍然有 $\boldsymbol{D}' = \epsilon_0\epsilon\boldsymbol{E}'$，因此

$$\epsilon = \epsilon' = A\epsilon A^{-1}$$

立方晶体中的介电常数

假设晶体具有立方对称性，选取惯用晶胞的三个晶轴为主轴。考虑绕 z 轴转 180°，旋转操作矩阵为 $C_2^z = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$，在此对称操作下，介电常数张量保持不变，$\epsilon = C_2^z \epsilon (C_2^z)^{-1}$，即

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \xRightarrow{C_2^z} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & -\epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & -\epsilon_{23} \\ -\epsilon_{31} & -\epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \xRightarrow{C_2^x} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & \\ & \epsilon_2 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

上式的最后一步是通过绕 y-轴或者 x-轴旋转 180° 进一步得到介电常数张量在此坐标系是为对角的。

立方晶体中的介电常数

绕 z-轴旋转 $90°$，$C_4^z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \\ -1 & 0 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$，在此操作下，介电常数仍然保持不变 $\epsilon = C_4^z \epsilon (C_4^z)^{-1}$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 & & \\ & \epsilon_2 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix} \xRightarrow{C_4^z} \begin{pmatrix} & 1 & \\ -1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & \\ & \epsilon_2 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & 1 & \\ -1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_2 & & \\ & \epsilon_1 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

由此 $\epsilon_1 = \epsilon_2$。绕 x-轴或者 y-轴旋转 $90°$，可以进一步得到 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$。

因此在具有立方对称的晶体里，介电常数张量为标量 $\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon \boldsymbol{I}$，或者 $\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}$，从原来的需要九个矩阵元来描述变成只要一个矩阵元就可以描述系统。

其它响应函数可以有类似的结果。

二、对称元素
对称操作群

对称操作群：保持某个物体不变的所有操作构成的集合
$G = \{E, A, B, C, D, \cdots\}$
这些对称操作具备如下群性质

- 封闭性：两个对称操作的组合仍然是对称操作
  $A \in G, B \in G \Rightarrow A * B \in G$
- 存在单位元 E（恒等操作）
  任意 $A \in G \Rightarrow AE = EA = A$
- 存在逆元（逆操作）
  任意 $A \in G \Rightarrow$ 存在 $A^{-1} \in G$ 使得 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$
  ☞ 连续执行操作 A 和逆操作 A^{-1} 后物体恢复到原始状态
- 组合律：$A * B * C = A * (B * C) = (A * B) * C$

点对称群例子：立方体群

中心为零点的立方体具有如下 48 个对称操作

- 恒等操作 1 个
- 绕四个体对角线旋转 $\frac{2\pi}{3}$，$\frac{4\pi}{3}$，共 $4\times2=8$ 个
- 绕 x, y, z 三条轴旋转 $\frac{\pi}{2}$，π，$\frac{3\pi}{2}$，共 $3\times3=9$ 个
- 绕六个棱对角线转动 π，共 6 个
- 中心反演 1 个
- 前四类操作总共 24 个，和中心反演组合后又得到 24 个，共有 48 个对称操作

☞ 其它所有对称操作都可以用这些对称操作组合得到
例如沿 x-y 平面的镜面操作 σ_z = 绕 z 轴旋转 $\pi*$ 中心反演

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = R_z(\pi) * i = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = R_z(\pi) * i$$

对称元素

- 为了简化，不列出所有对称操作，只列出独立的对称元素
- 存在两套独立对称元素选择和标记：国际符号（可扩展包括平移对称，晶体学家常用）和 Schoenflies 符号（只有点对称，物理学 / 化学 / 光谱学 $\cdots$ 里常用）。晶体中用到的如下。

对称元素	国际符号（Hermann-Mauguin）	Schoenflies 符号	备注
单位元	1	E	
n 重旋转轴	n	C_n	n 为整数
反映面	m	σ	
中心反演	$\bar{1}$	i	
n 重旋转反演轴	$\bar{n}$	C_{ni}	旋转 + 中心反演
n 重旋转反映轴	无此对称元素	S_n	旋转＋镜面反映 镜面垂直旋转轴

对称元素 Schoenflies 符号

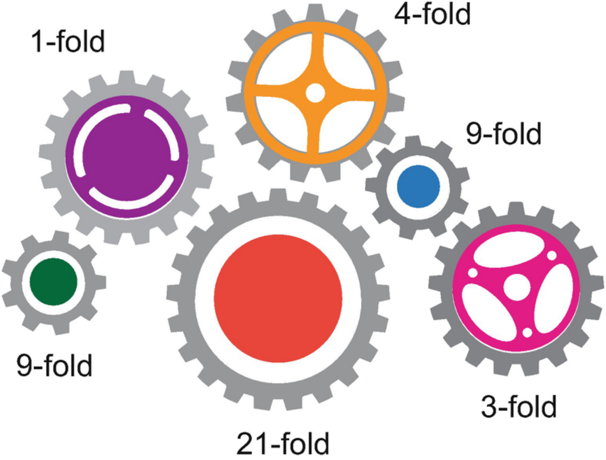
Schoenflies 符号主要用于表述三维点对称操作，在固体物理、分子学、光谱学里应用比较广泛。物理中很多对称群都用 Schoenflies 符号来标记。

- 主轴
  - C_n：n 重旋转轴 $\Leftrightarrow n$
  - C_{ni}：n 重旋转-反演轴$\Leftrightarrow \bar{n}$　　旋转＋中心反演
  - S_n：n 重旋转-反映轴
    旋转后再做垂直于轴的平面的镜面反映
  - D_n：n 重旋转轴 $+n$ 个垂直于该旋转轴的两重旋转轴
  - T：四面体旋转轴，包含四个三重旋转轴 + 三个两重旋转轴
  - O：八面体旋转轴，包含三个四重轴 + 四个三重轴 + 六个两重轴
  - I：二十面体（或者十二面体）旋转轴，包含六个五重轴 + 十个三重轴 + 十五个二重轴
- 反映面脚标
  - h：垂直于主轴的反映面（horizontal/水平面）
  - v：包含主轴的反映面（vertical/垂直面）
  - d：对角反映面（diagonal/平分两个二次轴的对角反映面）

例如：C_{3h}，C_{3v}，T_d，$\cdots$

点对称元素：n 重旋转对称轴：n（C_n）

绕某个轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以及其整数倍的对称操作其对称元素为 n 重旋转轴，记为 n。例如 $1, 2, 3, 4, 6$

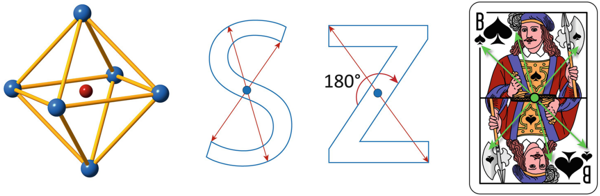


例子：包含 3 的最小群：C_3 群 $C_3 = \{1 = C_3^3, C_3^1, C_3^2 = C_3^1 * C_3^1 = C_3^{-1}\}$
C_3^1：绕 3 重轴做一次 $2\pi/3$ 旋转；C_3^2：绕此轴做两次 $2\pi/3$ 旋转。

三、点对称元素

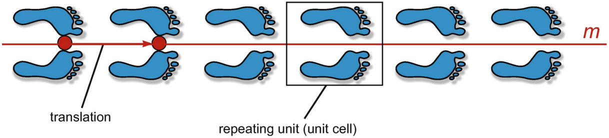
中心反演：$\bar{1}$（i）；反映面：m（σ）

- 中心反演 i



symbol i or $\bar{1}$

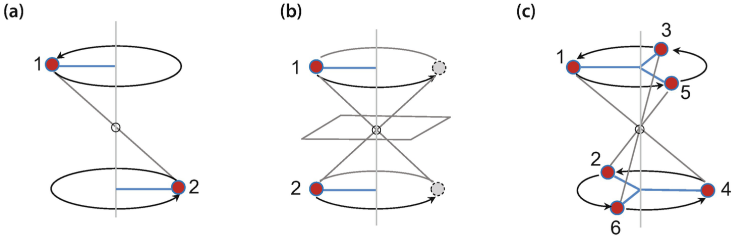
- 镜面反映 m



点对称元素：n 重旋转 - 反演轴：$\bar{n}$

绕某个轴转 $\frac{2\pi}{n}$ （以及其整数倍）后再做中心反演的对称操作其对称元素为 n 重旋转 - 反演轴，记为 $\bar{n}$。例如 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

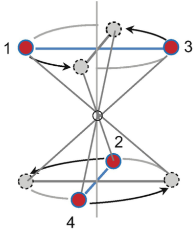
- $\bar{1} = i$
- $\bar{2} = m$
- $\bar{3}$：不是独立的对称元素，可以分解成 3 和 i 的组合
  包含 $\bar{3}$ 的最小群：
  $\{C_{3i} = C_3^1 * i, C_{3i}^2 = C_3^2, C_{3i}^3 = C_3^3 * i^3 = i, C_{3i}^4 = C_3^1,$
  $C_{3i}^5 = C_3^2 * i, C_{3i}^6 = 1\} \quad \Leftrightarrow \quad \{C_{3i}\} = \{C_3, i\}$

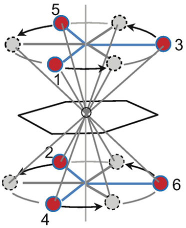


$\bar{1} = i$ $\qquad$ $\bar{2} = m$ $\qquad$ $\bar{3} = 3 + \bar{1}$

点对称元素：n 重旋转 - 反演轴：$\bar{n}$

- $\bar{4}$ 是独立的
  包含 $\bar{4}$ 的最小群：$\{C_{4i}^1 = C_4^1 * i, C_{4i}^2 = C_4^2 = C_2, C_{4i}^3 = C_4^3 * i, C_{4i}^4 = 1\}$，此群里没有 $i \Rightarrow \bar{4}$ 是独立的对称元素。此群可以描述四面体的一些对称性。 $\Leftrightarrow$ $\{C_{4i}\} \neq \{C_4, i\}$
- $\bar{6}$：可以分解为 3 和 m 的组合，也不是独立的对称元素
  包含 $\bar{6}$ 的最小群：$C_{3h} = \{C_{6i}^1 = C_6^1 * i = C_6^{-2} C_6^3 * i = C_3^2 * \sigma, C_{6i}^2 = C_6^2 = C_3^1, C_{6i}^3 = C_6^3 * i = C_2^1 * i = \sigma, C_{6i}^4 = C_3^2, C_{6i}^5 = C_6^5 * i = C_6^2 C_6^3 * i = C_3^1 * \sigma, C_{6i}^6 = 1\}$ $\Leftrightarrow$ $\{C_{6i}\} = \{C_3, \sigma\}$



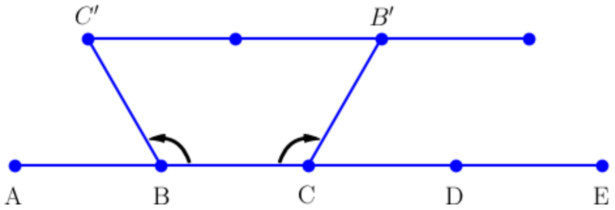


$\bar{4} = 4 + \bar{1}$

$\bar{6} = 6 + \bar{1} = 3 \perp m$

四、晶体中允许的点对称操作

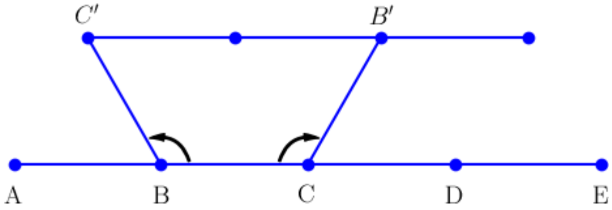
☞除了点对称性外，晶体还有平移不变性。这会限制晶体里的可能的点对称性。假设存在 n 重旋转轴：



- 取一个与旋转轴垂直并且有格点的平面，面里的格点也是周期性的。考虑面里一条直线上的格点，例如 $A, B, C, D, \cdots$，这些格点等间距排列。取相邻的两个格点，例如 B、C $\Rightarrow$ 和这条直线平行上的所有格点距离是 $|BC|$ 的整数倍。
- 围绕 B 旋转 $\theta = 2\pi/n$，$C \Rightarrow C'$；围绕 C 旋转 $-2\pi/n$，$B \Rightarrow B'$
- B'、C' 都是格点，并且 $B'C'$ 和 BC 平行 $\Rightarrow$ $B'C'$ 之间的距离是 BC 的整数倍

$$B'C' = (1 - 2\cos 2\pi/n)BC = mBC \qquad \boxed{m \text{ 是整数}}$$

晶体中的 8 种独立点对称元素



- $B'C'$ 之间的距离是 BC 的整数倍
  $\Rightarrow m = 1 - 2\cos(2\pi/n)$ 是整数 $\Rightarrow$ 所有可能解：
  $m = -1$： $n = 1$； $m = 0$： $n = 6$；
  $m = 1$： $n = 4$； $m = 2$： $n = 3$； $m = 3$： $n = 2$

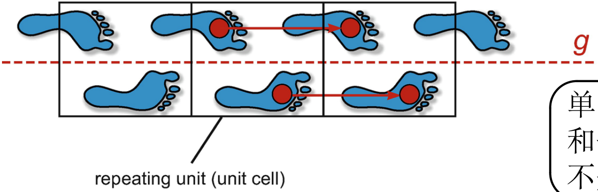
S_4 和 $\bar{4}$ 是不相同的对称元素，但是包含二者的最小群是等价的：$\{C_{4i}\} = \{S_4\}$

- 允许的旋转对称轴： $1, 2, 3, 4, 6$
- 具有平移对称性的晶体里不存在 5 重旋转轴以及超过 6 的 n 重旋转轴
- 晶体中只有 8 种独立的对称元素：
  $C_1(1), C_2(2), C_3(3), C_4(4), C_6(6), C_i(i), \sigma(m)$ 以及 S_4（或者 $\bar{4}$）。
  实际晶体的点对称性就是由以上八种独立点对称元素的各种可能组合。

五、非点对称元素 1： 滑移面（glide plane）

晶体里的对称元素除了点对称元素，平移对称元素（平移 Bravais 格矢，即格矢的整数倍组合）之外，还有滑移面和螺旋轴。

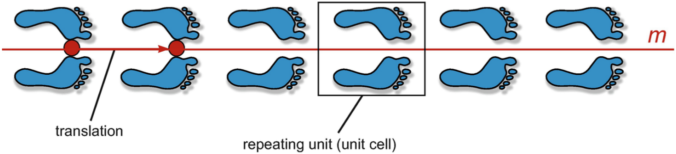
☞ 滑移面（glide plane）：反映面 +平行反映面的平移



单独的镜面反映和平移 1/2 格矢都不是对称操作

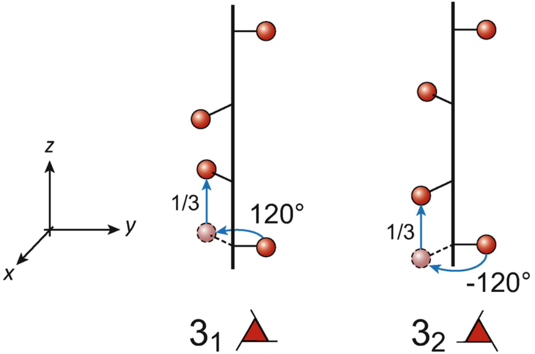
滑移面：水平镜面反映 +x 方向上平移 1/2 格矢

☞ 不可分解性：滑移面里的镜面反映和平移各自都不是对称操作，否则可以表示为点对称操作 * 平移操作。例如下面图的就不具备滑移面。⇒ 滑移面的平移矢量不是 Bravais 格矢。



非点对称元素 2： 螺旋轴（screw axis）

n 重螺旋轴（screw axis）： n 重旋转 +平行旋转轴的平移



z 轴的 3 重旋转 +z 方向上平移 1/3 格矢

☞ 不可分解性： 单独的旋转和平移各自都不是对称操作 ⇒ 螺旋轴的平移矢量不是 Bravais 格矢。

六、晶体分类：晶族；晶系、晶类；格子系、格子类；⋯

- 按照某种人为的标准把事物分类是对它们做系统、科学地研究的第一步
  - 星星：恒星、行星
  - 生物：动物、植物⋯
  - 基本粒子：重子、轻子、胶子⋯
  - 晶体：?????
- 分类标准并不唯一，和分类者、历史继承有关

晶体分类：晶族；晶系、晶类；格子系、格子类；⋯

根据国际晶体学联合会（International Union of Crystallography/IUCr）确定的标准，按照对称性，三维晶体可以分成如下几类

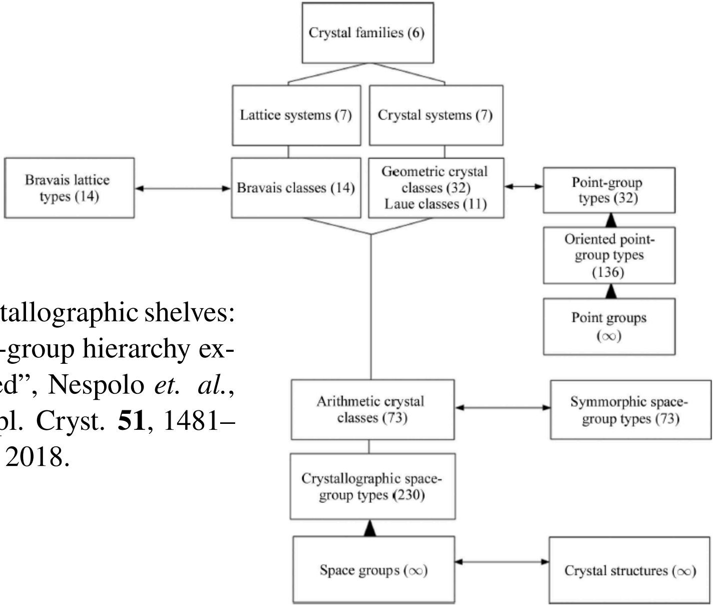
- 6 种晶族（Crystal Families）
- 7 种晶系（Crystal Systems）
- 32 种（几何）晶类（Geometric Crystal Classes）
- 7 种格子系（Lattice Systems）
- 14 种 Bravais 格子类（Bravais Classes/Flocks）
- 73 种（代数）晶类（Arithmetic Crystal Classes）
- 230 种空间群

☞ 所有分类标准都是对称性，但根据分类标准的具体程度，有不同层次的划分

☞ 上面蓝色的分类经常出现在固体物理书上

☞ 由于历史原因，固体物理书上的内容常常过时 / 不太准确，这里严格按照 IUCr 的最新标准："International Tables for Crystallography", Vol A (6th ed)，Ch1.3
https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/A/contents/

晶体分类层次



"Crystallographic shelves: space-group hierarchy explained", Nespolo *et. al.*, J. Appl. Cryst. **51**, 1481–1491, 2018.

不同的分类标准

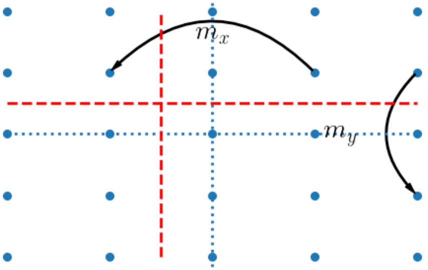
- 空间群：三维 230 / 二维 17
- Crystal class：三维 32 / 二维 5
  ☞按照点群来划分，具有相同的点对称性的空间群属于同一个 crystal class
- Crystal system / 晶系：三维 7 / 二维 4
  ☞具有相同 Bravavias 格子的 crystal class 属于同一个 crystal system
- Bravais class：三维 14 / 二维 5
  ☞具有相同空间群的格子属于同一个 Bravais class
- Lattice system / 格子系：三维 7 / 二维 4
  ☞具有相同点群的格子属于同一个 Lattice system

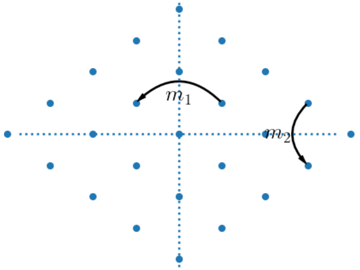
格子系（Lattice system）和格子类（Lattice class）

- 属于同一个格子系的两个格子具有相同的点对称性
- 属于同一个格子类的两个格子具有相同的空间对称性

例子：二维长方格子和有心长方格子：同一格子系，不同格子类

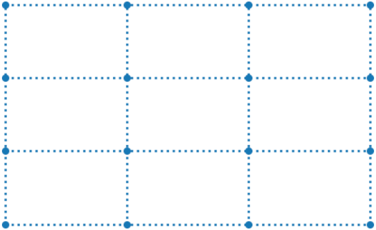
- 具有相同的点对称性 ⇒ 同一个格子系
  - 180 度旋转，两个互相垂直的镜面反映，以及单位元
  - 这些对称操作之间的关系也相同
- 有心长方格子所有对称面都通过格点；简单长方格子有不通过格点的对称面 ⇒ 不同格子类



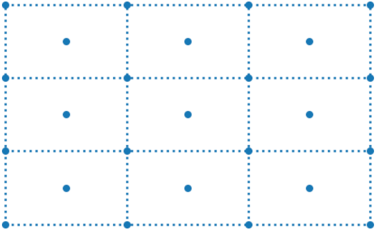


简单格子和有心格子

Bravais 发现可以从简单格子出发，然后在格子表面或者体中心加上额外的格点，这样得到的有心格子和简单格子就可能属于同一个格子系，不同的格子类。例如简单长方格子和有心长方格子。利用这种方法，Bravais 得到了所有可能的二维和三维格子系和格子类。



长方



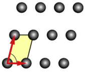
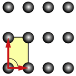
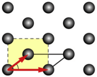
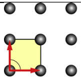
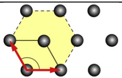
体心长方

2 维 Bravais 格子

二维 Bravais 格子分成 4 个晶系/格子系（crystal/lattice systems）和 5 个格子类（lattice classes）

晶系/格子 Crystal/Lattice Systems	对称性对晶胞参数的约束		对称性
	长度	角度	
oblique/斜方	无	无	C_2
rectangular/长方	无	$\gamma = 90°$	D_2
square/正方	$a = b$	$\gamma = 90°$	D_4
hexgonal/六方	$a = b$	$\gamma = 120°$	D_6

2 维 Bravais 格子

格子系	格子类	
	简单	有心
斜方		
长方		
正方		
六方		

二维 Bravais 格子可以分为:

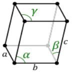
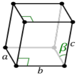
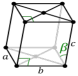
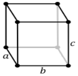
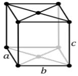
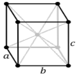
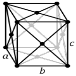
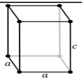
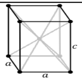
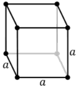
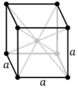
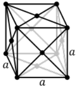
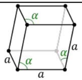
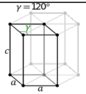
4 个格子系

5 类Bravais格子

7 个格子系（Lattice systems）和 14 个格子类（Lattice classes）

不考虑基元，只考虑 Bravais 格子的对称性，可以把三维晶体分为 7 个格子系和 14 种格子类

格子系 Lattice Systems	对称性对晶胞参数的约束		格子对称性
	长度	角度	
Triclinic/三斜	无	无	$\bar{1}$
Monoclinic/单斜	无	$\alpha = \gamma = 90°$	$2/m$
Orthorhombic/正交	无	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	mmm
Tetragonal/四方	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4/mmm$
Cubic/立方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$m\bar{3}m$
Rhombohedral/菱形	$a = b$	$\gamma = 120°$, $\alpha = \beta = 90°$	$\bar{3}/m$
Hexgonal/六方	$a = b$	$\gamma = 120°$, $\alpha = \beta = 90°$	$6/mmm$

格子系	简单	底心	体心	面心
三斜				
单斜				
正交				
四方				
立方				
菱形				
六方				

7 种格子系

14 类Bravais格子

三维中有心格子又分为底心（只有一个方向的面上中心有额外格点），面心（三个方向的面上都有）和体心（六面体中心有格点）。

晶系以及晶胞参数

考虑基元之后，相同格子的晶体对称性可以不同 $\Rightarrow$ 7 个晶系

晶系 Crystal Systems	对称性对晶胞参数的约束		最高对称性
	长度	角度	
Triclinic/三斜	无	无	$\bar{1}$
Monoclinic/单斜	无	$\alpha = \gamma = 90°$	$2/m$
Orthorhombic/正交	无	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	mmm
Tetragonal/四方	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4/mmm$
Cubic/立方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$m\bar{3}m$
Trigonal/三方	$a = b$	$\gamma = 120°$, $\alpha = \beta = 90°$	$\bar{3}/m$
Hexgonal/六方	$a = b$	$\gamma = 120°$, $\alpha = \beta = 90°$	$6/mmm$

“Introduction to Crystallography”, F. Hoffmann, p24, Table 1.1

常见但错误的晶系分类标准

- ☞ 对称性对晶格参数的取值没有约束 $\Rightarrow$ 这些晶格参数之间没有关系，长度 / 角度可以不相等，也可以相等；角度可以不是特殊角度（$90^\circ/120^\circ$），也可以是这些特殊角度。
- ☞ 对称性对晶胞参数无约束 不等价于 晶胞参数互相不等
  例如：四方晶系对称性只要求 $a = b$；c 和 a、b 无关。
  没有要求 c 必然不等于 a 或 b。
- ☞ 常见但错误的晶系分类标准
  三斜晶系：$a \neq b \neq c$，$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
  单斜晶系：$a \neq b \neq c$，$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
  四方晶系：$a = b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
  ...
- ☞ 对称性决定晶胞参数的关系，而不是反过来
  例如：通常情况下四方晶系，$c \neq a = b$，体系呈现四方对称。其热膨胀系数 $\chi_x = \chi_y \neq \chi_z$。但有可能在某些特定温度、压强下碰巧有 $c = a = b$。这时看似属于立方晶系，但系统仍然保持 $\chi_x = \chi_y \neq \chi_z$ 这样的四方对称性，并不具备立方对称。
  ☞从空间群的定义角度看，c 被定义成和 a、b 不同。

7 个晶系（Crystal systems），7 个格子系（Lattice systems）和 6 个晶族（Crystal families）

- 晶系和格子系是按照不同标准分类的，因此是两种不同的体系。
- 二维里晶系和格子系是重合的
- 三维里晶系和格子系并不完全重合
  - 三斜、单斜、正交、四方、立方晶系和格子系重合
  - 但是三方、六方晶系和菱形、六方格子系不重合，三方晶系可以属于菱形格子系，也可以属于六方格子系
- 为了减少混乱，提出把三方、六方晶系合起来，一起属于六方晶族；把菱形、六方格子系合起来，也一起属于六方晶族
- 按照晶族分类标准，三维晶体和格子分类标准完全重合

7 个晶系（Crystal systems），7 个格子系（Lattice systems）和 6 个晶族（Crystal families）

<table>
<tr><th>晶族</th><th>晶系</th><th>格子系</th></tr>
<tr><td>三斜</td><td>三斜</td><td>三斜</td></tr>
<tr><td>单斜</td><td>单斜</td><td>单斜</td></tr>
<tr><td>正交</td><td>正交</td><td>正交</td></tr>
<tr><td>长方</td><td>长方</td><td>长方</td></tr>
<tr><td>立方</td><td>立方</td><td>立方</td></tr>
<tr><td rowspan="3">六方</td><td rowspan="2">三方</td><td>菱形</td></tr>
<tr><td rowspan="2">六方</td></tr>
<tr><td>六方</td></tr>
</table>

230 种空间群（Space groups）

把所有对称操作都考虑起来，形成群为空间群。按照空间群，可以把晶体分为 230 种。

- 6 个晶族（Crystal Families）
  解决三维中晶系和格子系不对等的问题
- 7 个晶系（Crystal Systems）
  大体对应于旋转对称性
- 32 个（几何）晶类（Geometric Crystal Classes）
  按照基元点对称性分类
- 7 个格子系（Lattice Systems）
  按照 Bravais 格子点对称性
- 14 个 Bravais 格子类（Bravais Classes/Flocks）
  按照 Bravais 格子空间对称性
- 73 个（代数）晶类（Arithmetic Crystal Classes）
  点对称 + 平移对称组合，不考虑滑移面和螺旋轴
- 230 种空间群：点对称 + 平移对称 + 滑移面 + 螺旋轴组合

不同维度下的晶系、格子类和空间群种类数目

空间维度	1	2	3	4	5	6
晶系	1	4	7	40	59	251
Bravais 格子	1	5	14	74	189	841
空间群	2	17	230	4894	222,097	28,927,915 (?)

- 一开始只是数学家吃饱撑着没事找事干
  ☞ Hilbert 第十八问题
- 后来发现从高纬度晶体投影得到准晶，物理学家也开始对此感兴趣