晶体对称性

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

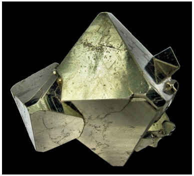
2023 年 2 月 20 日

目录

❀ 一些生长比较完美的晶体在几何外形上表现出了明显的宏观对称性（*external symmetry*）[1]

立方晶系：12 面体 (dodecahedral) 石榴石 (garnet)

立方晶系：含五角十二面体（pyritohedron）黄铁矿（pyrite）



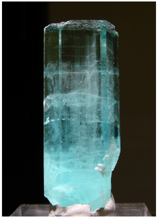
立方晶系：含立方面的八面体黄铁矿（pyrite）

立方晶系：8 面体 (octahedral) 萤石 (fluorite)

立方晶系：立方黄铁矿

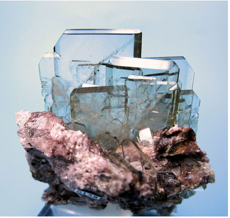
[1] https://opengeology.org/Mineralogy/10-crystal-morphology-and-symmetry/#1052_Characteristics_of_Crystals_Belonging_to_the_Different_Crystal_Systems

其他晶系的一些晶体

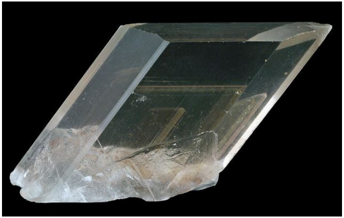


六方晶系：绿柱石（beryl）

四方晶系：脱镁石（apophyllite）



正交晶系：重晶石（barite）

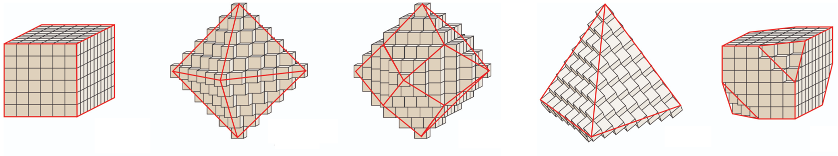


单斜晶系：石膏（gypsum）

三斜晶系：钠长石（albite）

- 晶体的规则形状是其内部原子的排列方式（*internal atomic arrangement*）的反映，而晶体内部原子排列方式的基石就是单胞。

- 我们已经看到，相同形状单胞的晶体，其外形不一定一样，跟生长条件有关。比如立方晶系晶体可能的外形有：四面体、立方体、八面体、十二面体，甚至不规则外形。

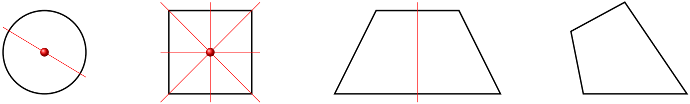


a. cube *fluorite* b. octahedron *spinel* c. dodecahedron *garnet* d. tetrahedron *tetrahedrite* e. combined forms

☞ 因此，考察晶体的宏观对称性 (external symmetry) 应该对其单胞的对称性进行考察。

什么是对称性

一个物体（或图形）具有**对称性**（*symmetry*）[2]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。



- **旋转**：圆形绕对绕圆心的任意旋转都是不变的；正方形绕中心旋转 $\frac{\pi}{2}$、π、$\frac{3}{2}\pi$ 保持不变；后两个图形只能有 2π 的旋转。
- **镜面/对称线**：圆形的任意一条直径都是对称线；正方形只有 4 条对称线，等腰梯形只有一条。

[2]“symmetry” 一词来源于古希腊词 “συμμετρία”

- 对称操作（*symmetry operaction*）：维持整个物体不变而进行的操作，操作前后物体任意两点间的距离保持不变。
  - 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。
  - 保持任意两点距离不变的变换 $\Rightarrow$ 正交变换

    数学上可以用一个 3×3 的正交矩阵 U 来表示点对称操作：

$$\mathbf{r}' = U\mathbf{r} \qquad \Rightarrow \qquad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{1}$$

    其中，正交矩阵 U 满足：

$$U\,U^T = U^T\,U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \mathbb{1} \qquad \Rightarrow \qquad U^T = U^{-1} \tag{2}$$

    距离不变：$\mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}' = \mathbf{r}^T U^T U \mathbf{r} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$

- 对称元素（*symmetry element*）：对称操作过程中保持不变的几何实体（*geometrical entity*）。比如反演中心（点）、旋转轴（线）、反映面（面）等。

- 表示对称操作主要有两种记号：[3]
  - 熊夫利记号（*Schoenflies notation*）[4]：得名于德国数学家 Arthur Moritz Schoenflies
  - 赫尔曼-莫甘记号（*Hermann–Mauguin notation*）[5]：得名于德国晶体学家赫尔曼 · 卡尔（Carl Hermann，于 1928 年提出）和法国矿物学家查尔斯-维克多克 · 莫甘（Charles-Victor Mauguin 于 1931 年修改）。1935 年，在国际晶体学手册（International Tables For Crystallography）发表第一版时，赫尔曼–莫甘记号就被采用为标准记法，因而赫尔曼–莫甘记号也被称作国际记号（*International notation*）
  - 相比于熊夫利记号，赫尔曼–莫甘记号（国际记号）在晶体学中更加常用，其原因在于赫尔曼–莫甘记号更易于包含平移对称的元素，且指定了对称轴的方向。

- 基本点对称操作（*simple point symmetry operation*）包括：绕固定轴转动（rotation）、镜面反映（reflection）以及中心反演（inversion）。其中恒等操作（identity）可以认为是绕固定轴旋转 2π。

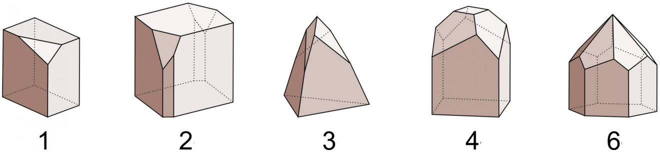
[3] *International Tables for Crystallography* (2016). Vol. A. ch. 3.3, pp. 777-779

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Schoenflies_notation

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann%E2%80%93Mauguin_notation

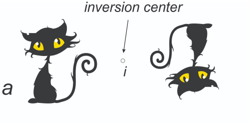
基本点对称操作

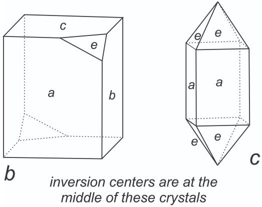
- **旋转** *(rotation)*：物体绕某一个轴**逆时针**旋转转 $2\pi/n$ 以及其**整数倍**的对称操作，国际记号为 n，熊夫利记号为 C_n，对应的对称元素称为n **重旋转轴**（*n-fold rotation axis*）。



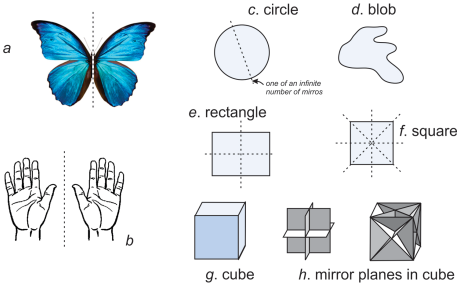
这种旋转操作又称为**真旋转**（*proper rotation*），我们之后会看到非真旋转（improper rotation）。

- **中心反演**（*inversion*）：国际符号 $\bar{1}$，熊夫利记号 i，对应的对称元素为**反演中心**（*inversion center*）。二维的情况，中心反演就是 2 重旋转操作。

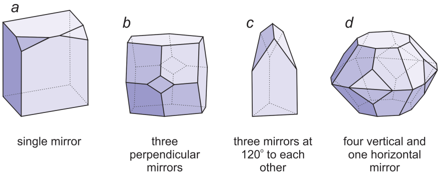




❀ **镜面反映（*reflection*）**：国际符号 m，熊夫利记号 σ，对应的对称元素为**镜面（*mirror plane*）**



具有镜面的几种晶体形状：



☞ **旋转**（Rotation），比如绕 z 轴转 θ 角

$$U = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

☞ **恒等**（Identity）

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

☞ **中心反演**（Inversion）：$U\mathbf{r} = -\mathbf{r}$

$$U = -\mathbb{1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

☞ **镜面反映**（Reflection），比如 xy 平面反映：

$$(x, y, z) \xrightarrow{U} (x, y, -z)$$

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

❀ 还有一类点对称操作是所谓的复合点对称操作（*compound point symmetry operation*），是两个基本点对称操作的连续应用，形成一个新的点对称操作。包括：旋转-反映操作（rotoreflection）、旋转-反演操作（rotoinversion）。

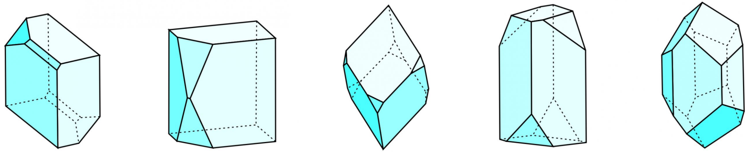


图 – 具有 1、2、3、4 和 6 重旋转-反演轴（n-fold rotoinversion axis）的晶体形状。

- 旋转-反映操作就是连续进行旋转（$2\pi/n$）和反映操作（顺序无所谓），旋转-反演则是连续进行旋转（$2\pi/n$）和反演两种操作，这两种操作就是前面提到的所谓非真旋转（*improper rotation*），其相应对称元素称为n 重非真旋转轴（*n-fold improper rotation axis*）。
- 在三维情况下，旋转-反演和旋转-反映操作包含的操作是等价的，因为绕轴旋转 θ 加上反映，等同于绕同一个轴旋转 $\theta+\pi$ 加上反演。[6]
- ☞ 有趣的是，熊夫利记号选择标记旋转-反映 S_n（德语 *Spiegel*，意为“镜子”）；而国际符号选择标记旋转-反演 $\bar{n}$（念作“bar-n”）。[7]

[6] 需要注意的是，等价并不意味着 $\bar{n}=S_n$，比如 $\bar{1}=S_2, \bar{2}=S_1, \bar{3}=S_6, \bar{4}=S_4, \bar{6}=S_3$。

[7] https://en.wikipedia.org/wiki/Improper_rotation

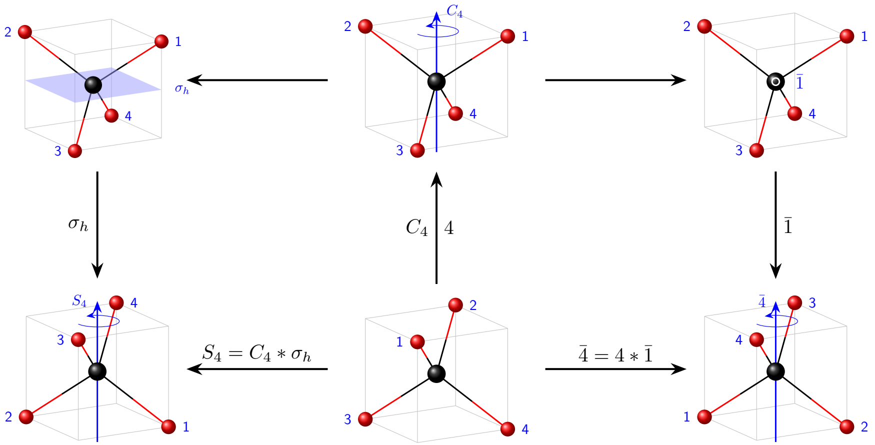


图 – 4 重非真旋转 $\bar{4} = S_4$。

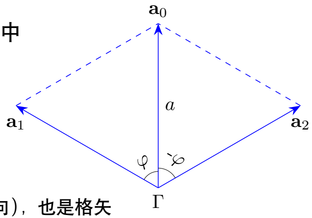
复合和组合对称操作

compound
$4 * \bar{1} = \bar{4}$

combination
$4 + \bar{1} = \frac{4}{m}$

图 – 注意区分复合（*compound/complex*）和组合（*combination*）对称操作。

- 复合对称操作对物体连续应用两种基本操作，其本身是一个新的对称操作。
- 组合对称操作，以上图为例，既有 4 重轴，又有一个镜面，两者相交的地方又有一个反演中心。



- 除了点对称性，晶体微观点阵还有平移不变性，这会限制晶体中可能的点对称性。

  假设晶体中存在 n 重轴，$\mathbf{a}_0$ 是与该轴垂直的面上最短的格矢，长度为 a，n 重轴通过 Γ 点，如图所示：

  - 旋转 $\varphi = \frac{2\pi}{n}$，$\mathbf{a}_0$ 转到了 $\mathbf{a}_1$；旋转 $-\varphi$，$\mathbf{a}_0$ 转到了 $\mathbf{a}_2$
  - 根据定义，$\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 都是格矢，且 $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ 在 $\mathbf{a}_0$ 方向（或反方向），也是格矢

$$2a\cos\varphi = 2a\cos\frac{2\pi}{n} = ma; \qquad (m = -2, -1, 0, 1, 2) \tag{3}$$

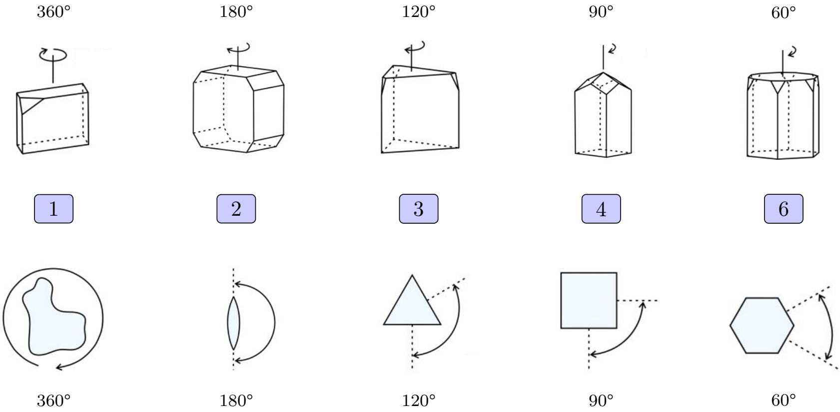
因而，n 只能取有限几个值，即

m	-2	-1	0	1	2
n	2	3	4	6	1

定理

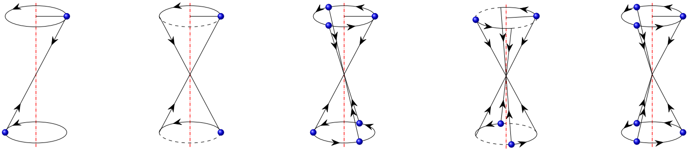
由于平移对称性，晶体中允许的旋转轴只有：1、2、3、4 和 6 重旋转轴。

晶体中允许的旋转轴 [8]



[8] https://opengeology.org/Mineralogy/10-crystal-morphology-and-symmetry/#1014_Rotational_Symmetry

❀ 晶体中允许的点对称操作：5 种旋转操作、1 种晶面反映、1 种中心反演和 5 种旋转-反演操作，似乎总共有 12 种点对称操作。



$\bar{1} = i = S_2$　$\bar{2} = m = S_1$　$\bar{3} = 3+\bar{1} = S_6$　$\bar{4} = S_4$　$\bar{6} = 3+m = S_3$

☞ 晶体中的点对称操作可以归结为真旋转（proper rotation）和非真旋转（improper rotation）**两类共 *10* 种**。恒等操作是特殊的旋转操作，反演和晶面可以认为是特殊的非真旋转。

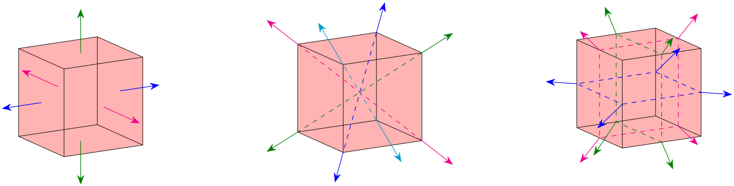
☞ 晶体中**独立**的宏观对称元素只有 *8* 种！[9]

熊夫利符号	$E(C_1)$	C_2	C_3	C_4	C_6	i	σ	S_4
国际符号	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	m	$\bar{4}$

实际晶体的点对称性就是由以上 *8* 种独立点对称元素的各种可能组合。

[9] 熊夫利记号选择标记旋转-反映 S_n，而国际符号选择标记旋转-反演符号 $\bar{n}$。

立方体具有较高的对称性，共有 *48* 个对称操作！



- 1 个恒等操作
- 绕 3 条立方轴可以旋转 $\frac{\pi}{2}$、π 和 $\frac{3}{2}\pi$，共 $3\times3=9$ 个对称操作
- 绕 4 条体对角线可以旋转 $\frac{2}{3}\pi$ 和 $\frac{4}{3}\pi$，共 $4\times2=8$ 个对称操作
- 绕 6 条棱对角线可以旋转 π，共 $6\times1=6$ 个对称操作
- 立方体的体心为反演中心，以上的 $1+9+8+6=24$ 个旋转操作加上中心反演形成 24 个旋转-反演操作

正四面体有*24*个对称操作，正六棱柱也有*24*个对称操作，详见**黄昆书** *p22*。

目录

定义

群是定义了“乘法规则”$(*)$ 的一组元素（群元）的非空集合，记为 $G=\{E, A, B, C, D, \ldots\}$

此外，群还必须满足以下四个性质：

- 封闭性：$\forall A, B \in G$，$C=A*B \in G$
- 结合律：$\forall A, B, C \in G$，$A*(B*C)=(A*B)*C$
- 有唯一单位元素 E：$\forall A \in G$，$E*A=A*E=A$
- 存在逆元素：$\exists!\ A^{-1} \in G$，$A^{-1}*A=A*A^{-1}=E$

- -1 和 1，以普通乘法运算为群乘法，可以组成一个群；所有的整数集合，以普通加法为群乘法，组成整数群，其中 0 位单位元素，n 的逆元素为 $-n$。

- 以保持某个物体不变的全部对称操作为群元，以连续操作为群乘法，构成的群称为对称操作群。若对称操作全部是点对称操作，则该群又称为点群。

  - 恒等操作为单位元素；绕轴转 θ 角的逆变换是绕改轴转 $-\theta$ 角；中心反演的逆还是中心反演。

- 理论证明，晶体中由 10 种（8 种独立）宏观对称操作只能组成 *32* 种不同的**晶体学点群**（*crystallography point group*），即晶体的宏观对称（external symmetry）只能有 *32* 种不同的类型 — *32* **种晶类**（*crystal class*）。[10]

- 晶体学点群主要有三种不同的标记符号，现介绍其中的两种：[11]
  - 国际符号（International notation），又称赫尔曼-莫甘符号（Hermann-Mauguin notation）
  - 熊夫利符号（Schoenflies notation）：点群用字母符号（C, S, D, T, O）加下标表示。
    - C_n（循环，*Cyclic*）表示该群有一个 n 重旋转轴
      C_{nh}表示该群除 n 重旋转轴外还有一个与之**垂直**的镜面
      C_{nv}表示该群除 n 重旋转轴外还有一个与之**平行**的镜面
    - S_{2n}（*Spiegel*）表示该群含 $2n$ 重旋转-反映轴
    - D_n（二面体，*Dihedral*）表示这个群只有一根 n 重旋转轴和 n 根垂直于这根主轴的二重轴
      D_{nh}是加上一个与 n 次旋转轴垂直的镜面
      D_{nd}则是 D_n 是加上 n 个与 n 次旋转轴平行的镜面
    - 字母 T 代表四面体（*Tetrahedron*），表示这个群有四面体的对称性。T_d 则包括了旋转反映操作，T 群本身则不包含旋转反映操作，T_h 则是 T 群加上与旋转轴垂直的镜面。
    - 字母 O 代表八面体（*Octahedron*），表示该群具有八面体或者立方体的对称性，可能包括（O_h）或不包括（O）旋转反映操作。

[10] http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Solids.html

[11] *International Tables for Crystallography* (2016). Vol. A. ch. 3.3, pp. 777-779

1. C_n 群：5 种
   - $C_n = \{C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E\}$ 为循环群，生成元为 C_n，阶数（群元个数）为 n
2. C_{nh} 群：5 种
   - 由 Cn 群与水平镜面 σ_h 组合而成，$C_{nh} = C_n \times \{E, \sigma_h\}$ 为阿贝尔群（群乘法满足交换律），阶数为 $2n$
3. C_{nv} 群：4 种（$C_{1v} = C_{1h}$）
   - 由 Cn 群与包含主轴的镜面 σ_v 组合而成，$C_{nv} = C_n \times \{E, \sigma_v\}$，阶数为 $2n$
4. S_n 群：3 种
   - 仅包含 n 重旋转反映轴。当 n 为奇数时，与 C_{nh} 群一样，因此 n 只能取偶数：$S_2(C_i)$，S_4，S_6
5. D_n 群：4 种（$D_1 = C_2$）
   - 仅包含 n 重轴和与之垂直的 2 重轴
6. D_{nh} 群：4 种（$D_{1h} = C_{2v}$）
   - 由 D_n 群和水平镜面 σ_h 组合而成，阶数为 $4n$
7. D_{nd} 群：2 种（$D_{1h} = C_{2v}$）
   - 由 D_n 群和垂直镜面 σ_d 组合而成，其中 σ_d 镜面包含主轴并垂直平分于主轴的相邻二重轴之间的夹角，阶数为 $4n$。
   - $D_{1d} = C_{2v}$，D_{4d} 中出现 S_8 旋转反映，D_{6d} 中出现 S_12，这两个操作在晶体中不可能
8. 立方体群：5 种
   - T 群（四面体群）：3 个 2 重轴和 4 个 3 重轴组成，12 阶
   - T_d 群（全四面体群）：24 阶
   - T_h 群：$T_h = T_d \times C_i$，24 阶
   - O 群（八面体群）：4 个 3 重轴和 3 个 4 重轴组成，24 阶
   - O_h 群：$O_h = O \times C_i$，48 阶

晶体学点群：熊夫利符号

符号	符号意义	包含点群	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	反演中心（i）	$C_i(=S_2)$	1
C_s	晶面（σ）	$C_s(=C_{1h})$	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 重轴外还有通过该轴铅垂对称面	C_{2v}，C_{3v}，C_{4v}，C_{6v}	4
D_n	具有 n 重旋转对称轴及 n 个与之垂直的二重旋转轴	D_2，D_3，D_4，D_6	4
D_{nh}	h 代表除 n 重轴外还有与轴垂直的水平对称面	D_{2h}，D_{3h}，D_{4h}，D_{6h}	4
D_{nd}	d 表示还有 1 个平分两个二重轴夹角的对称面	D_{2d}，D_{3d}	2
S_n	n 重旋转-反映轴	S_4，S_6	2
T	代表有 4 个三重轴和 3 个二重轴（四面体对称性）	T	1
T_h	h 代表除 n 重轴外还有与轴垂直的水平对称面	T_h	1
T_d	d 表示还有 1 个平分两个二重轴夹角的对称面	T_d	1
O	代表 3 个互相垂直的 4 重轴及 6 个 2 重轴、4 个三重轴	O，O_h	2
			32

❀ 根据某些特征的对称元素，可以把 32 个晶体学点群（32 个晶类）归为 *7 个晶系（crystal system）*、*7 个格子系（lattice system）*。

晶族 (crystal family)	晶系 (crystal system)	格子系 (lattice system)	单胞基矢特征	包含点群	点群数目	对称性特征
三斜 (Monoclinic)	三斜 (Monoclinic)	三斜 (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1，$C_i(S_2)$	2	只有 C_1 或 i
单斜 (Monoclinic)	单斜 (Monoclinic)	单斜 (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	C_2，$C_{1h}(C_s)$，C_{2h}	3	唯一 C_2 或 m
正交 (Orthorhombic)	正交 (Orthorhombic)	正交 (Orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	D_2，C_{2v}，D_{2h}	3	3 个 C_2 或 m
四方 (Tetragonal)	四方 (Tetragonal)	四方 (Tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	C_4，S_4，C_{4h}，D_4，C_{4v}，D_{2h}，D_{4h}	7	唯一 C_4 或 S_4
六方 (Hexagonal)	三方 (Trigonal)	菱方 (Rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$	C_3，S_6，D_3，C_{3v}，D_{3d}	5	唯一 C_3 或 S_6
	六方 (Hexagonal)	六方 (Hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°;$ $\gamma = 120°$	C_6，C_{3h}，C_{6h}，D_6，C_{6v}，D_{3h}，D_{6h}	7	唯一 C_6 或 S_3
立方 (Cubic)	立方 (Cubic)	立方 (Cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	T，T_h，O，T_d，O_h	5	4 个 C_3
6	**7**	**7**			**32**	

- 如果把点群对称元素的方向（镜面的方向为其法线方向）做一个归类，可以发现至多只能分成 3 类。

  International Tables for Crystallography (2016). Vol. A. ch. 3.3, pp. 777-779

- 每个晶系的的三个方向定义如下：

	Crystal family	Anorthic (triclinic)	Monoclinic	Orthorhombic	Tetragonal	Hexagonal		Cubic
Lattice point group	Schoenflies	C_i	C_{2h}	D_{2h}	D_{4h}	D_{6h}	D_{3d}	O_h
	Hermann–Mauguin	$\bar{1}$	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\bar{3}\frac{2}{m}$†	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
Set of lattice symmetry directions	Primary	–	[010] *b* unique [001] *c* unique	[100]	[001]	[001]	[001]	[001]
	Secondary	–	–	[010]	[100]	[100]	[100]	[111]
	Tertiary	–	–	[001]	$[1\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$	–	$[1\bar{1}0]$ [110]‡

† In this table, the directions refer to the hexagonal description. The use of the primitive rhombohedral cell brings out the relations between cubic and rhombohedral groups: the primary set is represented by [111] and the secondary by $[1\bar{1}0]$. ‡ Only for $\bar{4}3m$ and 432 [for reasons see text].

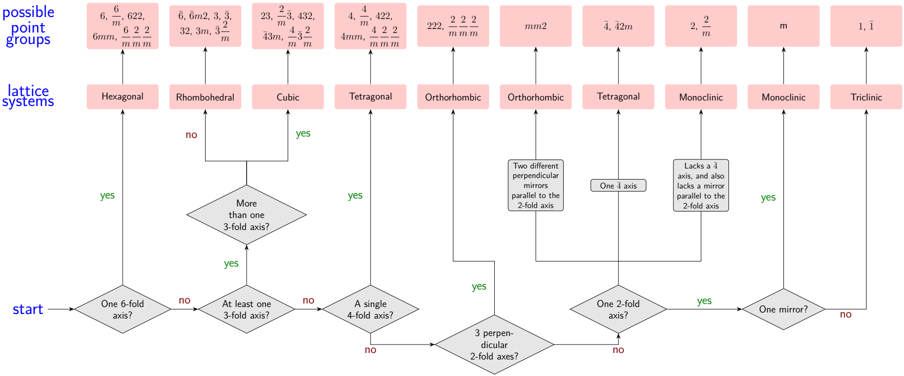
- 国际符号用*1 到 3 组*符号来表示点群，每组符号是 n, $\bar{n}$ 或 $\frac{n}{m}$ 中的一个，标明了每类方向的**最高**对称性，比如立方体的对称点群符号：$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$。
  - n 表示该方向有一个 n 重旋转轴
  - $\bar{n}$ 表示该方向有一个 $\bar{n}$ 重旋转-反演轴
  - $\frac{n}{m}$ 也可以写成 n/m, 表示除了 n 重旋转轴，还有一个垂直于该轴的镜面

晶系	32 个晶体学点群						
三斜 (Monoclinic)	$1\ [C_1]$	$\bar{1}\ [C_s]$					
单斜 (Monoclinic)	$2\ [C_2]$	$m\ [C_s]$	$2/m\ [C_{2h}]$				
正交 (Orthorhombic)	$222\ [D_2]$	$mm2\ [C_{2v}]$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\ [D_{2h}]$ (mmm)				
四方 (Tetragonal)	$4\ [C_4]$	$\bar{4}\ [S_4]$	$4/m\ [C_{4h}]$	$422\ [D_4]$	$4mm\ [C_{4v}]$	$\bar{4}2m\ [D_{2d}]$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\ [D_{4h}]$ $(\frac{4}{m}mm)$
三方 (Trigonal)	$3\ [C_3]$	$\bar{3}\ [C_{3i}/S_6]$	$32\ [D_3]$	$3m\ [C_{3v}]$	$\bar{3}\frac{2}{m}\ [D_{3d}]$ $(\bar{3}m)$		
六方 (Hexagonal)	$6\ [C_6]$	$\bar{6}\ [C_{3h}]$	$6/m\ [C_{6h}]$	$622\ [D_6]$	$6mm\ [C_{6v}]$	$\bar{6}m2\ [D_{3h}]$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\ [D_{6h}]$ $(\frac{6}{m}mm)$
立方 (Cubic)	$23\ [T]$	$\frac{2}{m}\bar{3}\ [T_h]$ $(m\bar{3})$	$432\ [O]$	$\bar{4}3m\ [T_d]$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}\ [O_h]$ $(m3m)$		

注：圆括号内为国际符号简称，中括号内为对应熊夫利符号。[12]

[12] *Tab. 3.3.1.3*, *International Tables for Crystallography* (2016). Vol. A. ch. 3.3, pp. 777-779

由对称元素判断格子系和可能的点群 [13]



[13] https://opengeology.org/Mineralogy/10-crystal-morphology-and-symmetry/

- 物体的物理性质，通常由两个物理量之间的关系来定义，比如以下关系分别给出了密度、电导率和介电常数：

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

晶体中的很多物理性质是各向异性的，依赖于测量的方向，数学上用张量表示，如

$$D_i = \varepsilon_0 \sum_j \varepsilon_{ij} E_j, \qquad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Neumann 定理

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。

- 晶体物理性质的对称性不能低于晶体所属点群的对称性。若晶体物理性质的对称性高于晶体所属点群对称性，则高出的部分是由该物理性质张量的固有对称性决定的。
- 点群的对称性将大大减少独立的张量元数目，一般可以通过选择主轴为坐标轴，来使得张量对角化。例如，选择六重轴为 z 轴，六角晶系的介电常数就可以用 $\varepsilon_\perp$ 和 $\varepsilon_\parallel$ 来表示。

❀ 以介电常数为例，假设点对称操作对应的正交矩阵为 U（$U^{-1}=U^T$），则

$$\vec{D}=\varepsilon_0\varepsilon\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \vec{D'}=U\vec{D}=\varepsilon_0\,U\varepsilon\vec{E}=\varepsilon_0\,U\varepsilon\,U^{-1}\,U\vec{E}=\varepsilon_0\,U\varepsilon\,U^T\,\vec{E'}$$

由于操作前后晶体与自身重合，应有 $\varepsilon=U\varepsilon\,U^T$，即

$$\varepsilon_{ij}=\sum_{mn}U_{im}\,\varepsilon_{mn}\,U^T_{nj}=\sum_{mn}U_{im}\,U_{jn}\,\varepsilon_{mn} \tag{4}$$

❀ 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 轴旋转180° 的对称操作，对应的正交矩阵 $U_z^2=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$，根据式(4)，

$$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&-\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&-\varepsilon_{23}\\-\varepsilon_{31}&-\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&0\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&0\\0&0&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}$$

再做绕 y 轴或绕 x 轴旋转180° 的操作，可以得到介电常数在此坐标系下是对角的，即 $\varepsilon_{ij}=\varepsilon_i\delta_{ij}$。

- 绕 z 轴旋转$90°$，$U_z^4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$，根据式(4)，

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

因此，$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$。同理，做绕 x 或 y 轴旋转$90°$ 可以进一步得到 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$。

- 在具有立方对称的晶体中，介电常数张量为标量 $\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon \mathbb{1}$，不依赖坐标轴的选取。

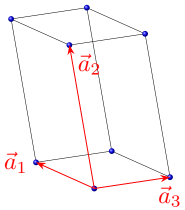
目录

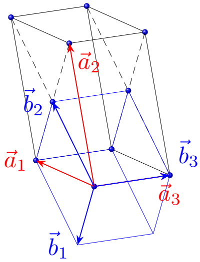
❀ 一共有 *14* 种三维布拉维格子：在 7 个晶系（格子系）对应的简单布拉维格子的基础上增加体心、面心等，看是否出现新的布拉维格子。

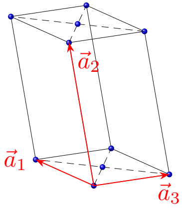
附加格点	符号	分数坐标
体心	I	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
面心	F	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	C	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
底心	B	$(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	A	$(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$
菱形点	R	$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$, $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$

注：分数坐标 (f_1, f_2, f_3) 表示附加格点位置 $\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^{3} f_i\, \mathbf{a}_i$

- 单斜简单格子（$\gamma \neq 90°$，左图）在底心 C 增加格点并不会形成新的格子（中），在底心 A 增加格点则会形成新的格子（右图）。







- 立方晶系，由于 4 个三重轴，只增加一个底心显然会破会三重轴，因此只能增加体心或者面心。

14 种三维布拉维格子

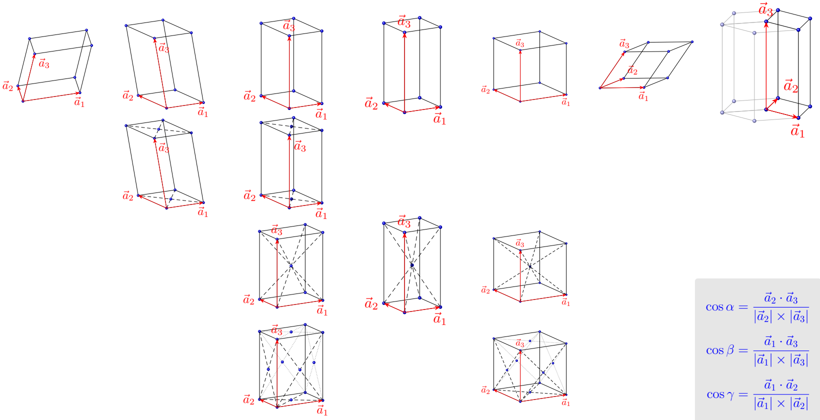
	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Tetragonal	Cubic	Trigonal	Hexagonal
	$\lvert\vec{a}_1\rvert \neq \lvert\vec{a}_2\rvert \neq \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert \neq \lvert\vec{a}_2\rvert \neq \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert \neq \lvert\vec{a}_2\rvert \neq \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert = \lvert\vec{a}_2\rvert \neq \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert = \lvert\vec{a}_2\rvert = \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert = \lvert\vec{a}_2\rvert = \lvert\vec{a}_3\rvert$	$\lvert\vec{a}_1\rvert = \lvert\vec{a}_2\rvert \neq \lvert\vec{a}_3\rvert$
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\alpha \neq 90^\circ = \beta = \gamma$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120$

Primitive

Base-centered

Body-centered

Face-centered



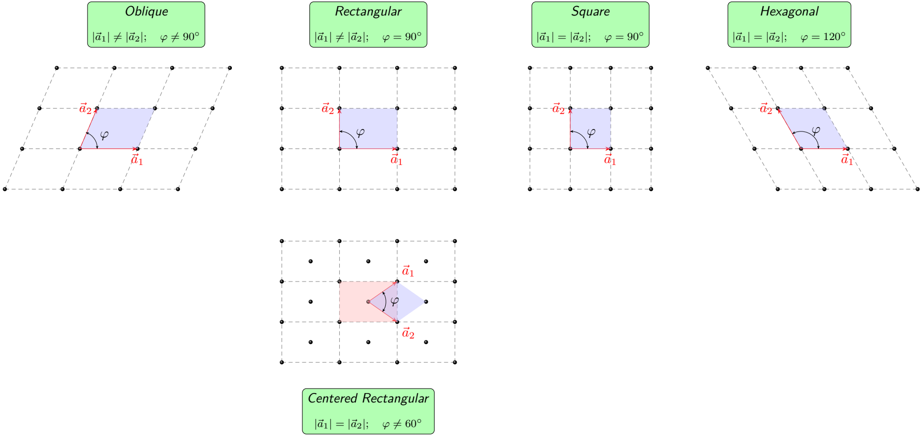
$$\cos\alpha = \frac{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3}{\lvert\vec{a}_2\rvert \times \lvert\vec{a}_3\rvert}$$

$$\cos\beta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3}{\lvert\vec{a}_1\rvert \times \lvert\vec{a}_3\rvert}$$

$$\cos\gamma = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2}{\lvert\vec{a}_1\rvert \times \lvert\vec{a}_2\rvert}$$

二维布拉维格子

❀ 二维情况下，共有 *10* 个晶体学点群， *4* 个晶系， *5* 种布拉维格子。



- 平移操作（*translation*），对应对称元素为平移轴。总共有 14 种布拉维格子，也就有 14 个平移群。
- 螺旋旋转（*screw rotation*），对应的对称元素为螺旋轴（*screw axis*），国际符号为 n_m，旋转 $2\pi/n$ 并沿格矢方向移动 m/n 个格矢长度。晶体中允许的螺旋轴有：2_1，3_1，3_2，4_1，4_2，4_3，6_1，6_2，6_3，6_4，6_5

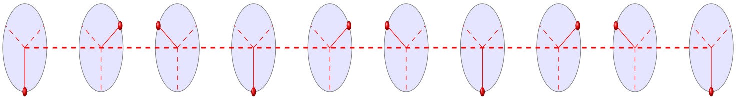
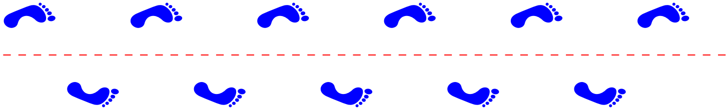


图 – 3 重螺旋轴

- 滑移（*glide translation*），对应的对称元素为滑移面（*glide plane*）



- 32 种晶体学点群，加上上面提到的 3 类操作可以导出 *230* 种空间群，其中
  - *73* 种简单空间群，由平移和点对称操作组成
  - *157* 中复杂空间群，包含点对称操作、滑移和螺旋操作
- 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。

7 个晶系，14 个布拉维格子，73 个空间群

晶系	单胞基矢特征	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)	$P2$, Pm, $P2/m$
		底心单斜 (B 或 A)	$B2$, Bm, $B2/m$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta == \gamma = 90°$	简单正交 (P)	$P222$, $Pmm2$, $Pmmm$
		底心正交 (C, B 或 A)	$C222$, $Cmm2$, $Amm2$, $Cmmm$
		体心正交 (I)	$I222$, $Imm2$, $Immm$
		面心正交 (F)	$F222$, $Fmm2$, $Fmmm$
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	简单四方 (P)	$P4$, $P\bar{4}$, $P4/m$, $P422$, $P4mm$, $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$, $P4/mmm$
		体心四方 (I)	$I4$, $I\bar{4}$, $I4/m$, $I422$, $I4mm$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $I4/mmm$
三方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$	三方 (R,P)	$R3$, $R\bar{3}$ $R32$, $R3m$, $R\bar{3}m$, $P3$, $P\bar{3}$, $P312$, $P321$, $P3m1$, $P31m$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}m1$
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$	六方 (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)	$P23$, $Pm3$, $P432$, $P\bar{4}3m$, $Pm3m$
		体心立方 (I)	$I23$, $Im3$, $I432$, $I\bar{4}3m$, $Im3m$
		面心立方 (F)	$F23$, $Fm3$, $F432$, $F\bar{4}3m$, $Fm3m$

谢谢！

目录

晶系	熊夫利符号	国际符号		对称元素	群元素数
		全称	简称		
三斜 (Triclinic)	C_1	1	1	E	1
	S_2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$E,\ i$	2
单斜 (Monoclinic)	C_2	2	2	$E,\ C_2$	2
	C_{1h}	m	m	$E,\ \sigma_h$	2
	C_{2h}	$2/m$	$2/m$	$E,\ C_2,\ i,\ \sigma_h$	4
正交 (Orthorhombic)	D_2	$2\ 2\ 2$	$2\ 2\ 2$	$E,\ C_2,\ 2C_2'$	4
	C_{2v}	$mm2$	$mm2$	$E,\ C_2,\ 2\sigma_v$	4
	D_{2h}	$(2/m)(2/m)(2/m)$	mmm	$E,\ C_2,\ 2C_2'$, i, $\sigma_h,\ 2\sigma_v$	8
四方 (Tetragonal)	C_4	4	4	$E,\ 2C_4,\ C_2$	4
	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$E,\ 2S_4,\ C_2$	4
	C_{4h}	$4/m$	$4/m$	$E,\ 2C_4,\ C_2,\ i,\ 2S_4,\ \sigma_h$	8
	D_4	$4\ 2\ 2$	$4\ 2\ 2$	$E,\ 2C_4,\ C_2,\ 2C_2',\ 2C''$	8
	C_{4v}	$4mm$	$4mm$	$E,\ 2C_4,\ C_2,\ 2\sigma_v,\ 2\sigma_d$	8
	D_{2h}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$E,\ C_2,\ 2C_2',\ 2\sigma_d,\ 2S_4$	8
	D_{4h}	$(4/m)(2/m)(2/m)$	$4/mmm$	$E,\ 2C_4,\ C_2,\ 2C_2',\ 2C_2'',\ i,\ 2S_4,\ \sigma_h,\ 2\sigma_v,\ 2\sigma_d$	16

32 个晶体学点群

晶系	熊夫利符号	国际符号		对称元素	群元素数
		全称	简称		
三方 (Trigonal)	C_3	3	3	E, $2C_3$	3
	S_6	$\bar{3}$	$\bar{3}$	E, $2C_3$, i, $2S_6$	6
	D_3	32	32	E, $2C_3$, $3C_2'$	6
	C_{3v}	$3m$	$3m$	E, $2C_3$, $3\sigma_v$	6
	D_{3d}	$\bar{3}(2/m)$	$\bar{3}m$	E, $2C_3$, $3C_2'$, i, $3\sigma_v$, $2S_6$	12
六方 (Hexagonal)	C_6	6	6	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2	6
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	E, $2C_3$, σ_h, $2S_3$	6
	C_{6h}	$6/m$	$6/m$	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, i, $2S_3$, $2S_6$, σ_h	12
	D_6	6 2 2	6 2 2	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C_2'$, $3C''$	12
	C_{6v}	$6mm$	$6mm$	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3\sigma_v$, $3\sigma_d$	12
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	E, $2C_3$, $3C_2'$, σ_h, $2S_3$, $3\sigma_v$	12
	D_{6h}	$(6/m)(2/m)(2/m)$	$6/mmm$	E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C_2'$, $3C_2''$, i, $2S_3$, $2S_6$, σ_h, $3\sigma_v$, $3\sigma_d$	24
立方 (Cubic)	T	23	23	E, $8C_3$, $3C_2$	12
	T_h	$(2/m)\bar{3}$	$m\bar{3}$	E, $8C_3$, $3C_2$, i, $8S_6$, $3\sigma_h$	24
	O	4 3 2	4 3 2	E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_2$, $6C_4$	24
	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	E, $8C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $6S_4$	24
	O_h	$(4/m)\bar{3}2/m$	$m3m$	E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_2$, $6C_4$, i, $8S_6$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$, $6S_4$	48