第一讲　晶体学基础

1. 物质结晶状态的特征：原子在空间中不随时间变化的、规则的三维周期性排列。

2. 晶体（crystal）和晶态物质

（1）晶体：内部原子或分子呈周期性排列（长程有序）的固体物质。晶体的外部具有规则的几何形状，内部原子具有周期性的排列结构。

（2）非晶体（amorphous solid）：短程有序但长程无序的固体，玻璃体是典型的非晶体，所以非晶态又称为玻璃态（glass）。

（3）液晶（liquid crystal）：一维长程有序的液体，比晶体无序，比液体有序。

（4）准晶（quasicrystal）：长程取向有序但不具有长程平移有序结构的固体，准晶体具有的二十面体对称性中的五重转动轴和经典对称性点阵理论不相容，这种短程的二十面体对称性禁止空间的周期性，但确定了一种特殊的空间准周期性，长程取向序仍旧保留。

表 1.1　晶体与非晶体的比较

	晶体	非晶体
自范性 *	有	无
各向异性	有	无
固定熔点	有	无
X 射线衍射	可看到分立的斑点或明锐的谱线	不可看到分立的斑点或明锐的谱线
举例	NaCl、I、Cu 等	玻璃、石蜡、沥青、橡胶等

* 自范性：在适宜的条件下，晶体能够自发地呈现封闭的规则和凸面体外形的性质。

3. 空间点阵（space lattice）

微观粒子具有多面体或其他“形状”对阐明几何学晶体学定律是非本质的，重要的是这些粒子是按照三维空间的周期性规则排列的，因此可以从几何上用最简单的三维周期性的点的阵列表示，即空间点阵（图 1.1），简称**点阵（lattice）**。构成空间点阵的几何点称为阵点（lattice point），或结点。空间点阵是一个抽象的几何概念，每一个阵点具有完全相同的周围环境。

点阵中的具体内容称为结构基元（structural motif），简称**基元（basis）**。基元是周期重复的最小单位。晶体结构即为点阵和基元的组合，即“**晶体结构 ＝ 点阵 ＋ 基元**”。

4. 空间点阵的实验测定

存在空间点阵的第一个直接的实验证明是 Laue、Friedrich 和 Knipping 在 1912 年

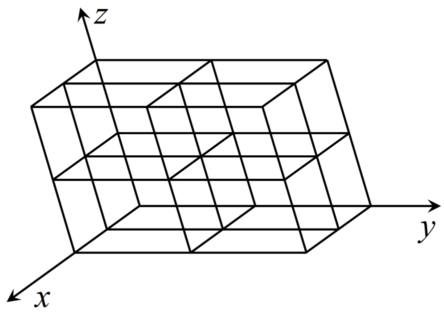


图 1.1　空间点阵

用 X 射线衍射得到的。目前，使用 X 射线结构分析、电子衍射、中子衍射和场离子显微镜等方法均可以实现材料结构的测定。

5. 晶胞（unit cell）

空间点阵可以看成一定形式的重复单元在空间无限重复而得，这种重复单元称为单位晶胞，简称**晶胞**。一般地，重复单元的选取方式有无限种，且不一定是平行六面体，但通常选取平行六面体作为晶胞。

（1）简单晶胞（simple cell）：只含有一个阵点的晶胞。

（2）复杂晶胞（multiple cell）：含有一个以上阵点的晶胞。简单晶胞和复杂晶胞都是单位晶胞。

（3）初基晶胞（primitive cell）：晶胞的最小重复单元，又称原胞。二维点阵的原胞是平行四边形，三维点阵的原胞是平行六面体。将原胞按照一定比例扩展可以得到相对应的超胞（supercell）。

（4）惯用晶胞（conventional cell）：是人们约定的能够反映点阵对称性特点的单位，它可能是点阵的一种原胞，也可能是非初基晶胞，但体积一定是原胞的整数倍。

（5）晶胞参数（cell parameters）：$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$、α、β、γ。

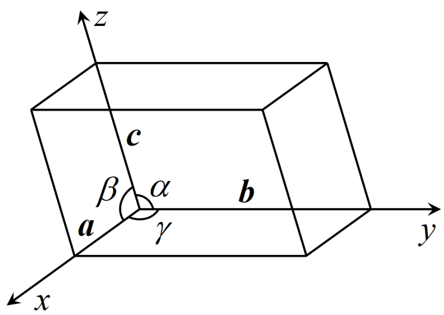


图 1.2　晶胞参数

（6）选取晶胞的一般原则：

（a）尽可能选取高次轴为晶轴方向；

（b）晶胞应尽可能反映出点阵的最高对称性；

（c）独立的晶胞参数最少并尽可能使晶轴的夹角为直角；

（d）在满足上述原则的前提下尽可能选取体积最小的原胞。

第二讲　晶体中的点线面

1. 位置矢量（position vector）和结点指数（point index）

空间点阵中任意一个结点的位置矢量，简称为位矢，可以表示为

$$\boldsymbol{R}_{m,n,p} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c} \tag{2.1}$$

其中，m、n、p 当取原始晶胞为单位晶胞时为整数，当取复杂晶胞为单位晶胞时则为整数或简单分数。结点的位置可以由 m、n、p 完全确定，称其为结点指数，记为 $[[mnp]]$。

2. 线指数（line index）

（1）定义：经过原点的直线上的某结点为 $[[u'v'w']]$，u'、v'、w' 的互质整数为 u、v、w，则用 $[uvw]$ 表示这一结点的直线族，称其为线指数或方向指数。

（2）等同周期：在简单晶胞中，由线指数 $[uvw]$ 可得到等同周期 J 为

$$J = |\boldsymbol{R}_{uvw}| = |u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}| \tag{2.2}$$

当单位晶胞为简单立方晶胞时，

$$J = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \tag{2.3}$$

可见，指数越大，该方向的等同周期也越大。

复杂晶胞的等同指数要额外加一个因子。例如 NaCl 的晶格中，由于面心也有结点，$[110]$ 方向的 J 要加上因子 $\dfrac{1}{2}$。

3. 面指数（plane index）

不过原点的平面在三个轴矢方向上的截距分别为 m、n、p，它们的倒数的互质整数为 h、k、l，即

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = h : k : l \tag{2.4}$$

则用 (hkl) 表示这一平面族，称其为面指数。若面于某一个坐标轴平行，则该轴对应的截距为 ∞，对应的指数为 0。例如，与 c 轴平行的面 $p = \infty$，$l = 0$。

4. 晶带

（1）定义：所有平行于同一直线的晶面构成一个晶带，该直线称为该晶带的晶带轴。

（2）晶带定律：每一个晶面至少同时属于两个晶带。

（3）晶带方程：晶面 (hkl) 与晶带 $[uvw]$ 满足

$$hu + kv + lw = 0 \tag{2.5}$$

称为晶带方程。

（4）晶带计算

（a）由两个不平行的晶带 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 求晶面 (hkl)。

$$h:k:l=\begin{vmatrix}v_1 & w_1\\ v_2 & w_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}w_1 & u_1\\ w_2 & u_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}u_1 & v_1\\ u_2 & v_2\end{vmatrix} \tag{2.6}$$

（b）由两个不平行的晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 求晶面 $[uvw]$。

$$u:v:w=\begin{vmatrix}k_1 & l_1\\ k_2 & l_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}l_1 & h_1\\ l_2 & h_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}h_1 & k_1\\ h_2 & k_2\end{vmatrix} \tag{2.7}$$

（c）两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 在同一个晶带，若第三个晶面 $(h_3k_3l_3)$ 满足

$$\begin{vmatrix}h_1 & k_1 & l_1\\ h_2 & k_2 & l_2\\ h_3 & k_3 & l_3\end{vmatrix}=0 \tag{2.8}$$

则这三个晶面属于同一个晶带。

（d）一个晶面上的两个晶带 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$，若第三个晶带 $[u_3v_3w_3]$ 满足

$$\begin{vmatrix}u_1 & v_1 & w_1\\ u_2 & v_2 & w_2\\ u_3 & v_3 & w_3\end{vmatrix}=0 \tag{2.9}$$

则这三个晶带在同一个晶面上。

5. 晶面间距

晶面的位向由法线表示，法线由余弦表示，即

$$h:k:l=\cos\alpha:\cos\beta:\cos\gamma \tag{2.10}$$

$$\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1 \tag{2.11}$$

因此，晶面间距 d_{hkl} 满足

$$d_{hkl}=\frac{a}{h}\cos\alpha=\frac{b}{k}\cos\beta=\frac{c}{l}\cos\gamma \tag{2.12}$$

$$d_{hkl}^2\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]=\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1 \tag{2.13}$$

通常情况下，晶面指数越大，晶面间距越小。

6. 晶面族

在晶体内部晶面间距和晶面上原子的分布完全相同，只是空间位向的晶面可归为同一晶面族，用 $\{hkl\}$ 表示，它代表由对称性相联系的若干组等效晶面的总和。在一个晶胞中属于某一晶面族的等效晶面数目称为该晶面族的多重性因子。

第三讲　晶体投影

1. 意义

（1）投影是研究晶体外形和结构的有用工具。

（2）极射赤面投影能清楚地表达晶体点群中对称要素的空间分布。

2. 面角守恒定律：在相同温度和相同压力下，成分上和构造上均相同的同种晶体，其对应晶面之间的夹角是守恒的。

3. 球面投影

（1）以晶体的中心为球心，任意合适长度为半径，作一个大圆球面包围整个晶体，称为参考球或极球；

（2）由球心引各个晶面的法线，对应每一晶面的一条发现和参考球相交一点，称为极点；

（3）任意二面角可以直接通过过该二晶面极点的大圆来度量。

4. 极射赤面投影（stereographic projection）

以赤道平面为投影面，以南极 S（或北极 N）为视点进行投影，投影面与参考球相交成赤道大圆，称为基圆。S 点和极点 P 交投影面于 P' 点，即为极点 P 的极射赤面投影。可以计算得到

$$OP' = r\tan\frac{\alpha}{2} \tag{3.1}$$

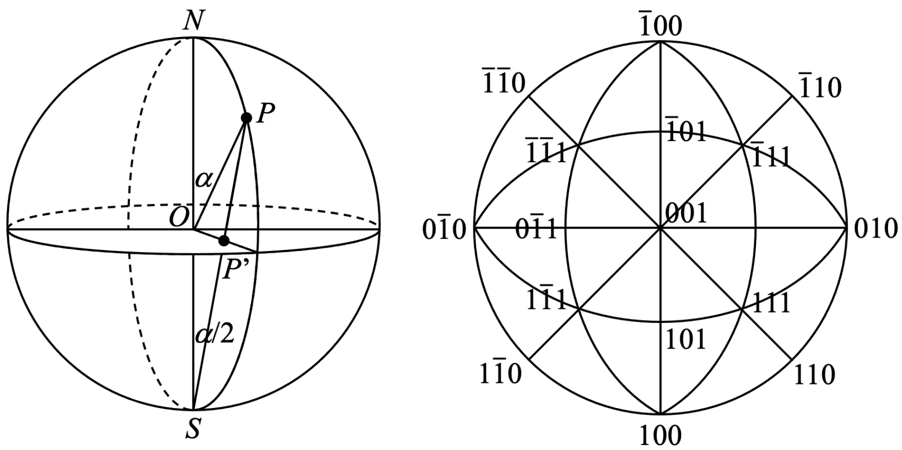


图 3.1　极射赤面投影

5. 极式网和吴式网

极式网是将参考球上经纬线投影到赤道面上得到的图网，吴式网是一组倾斜大圆和直立小圆投影得到的网图。

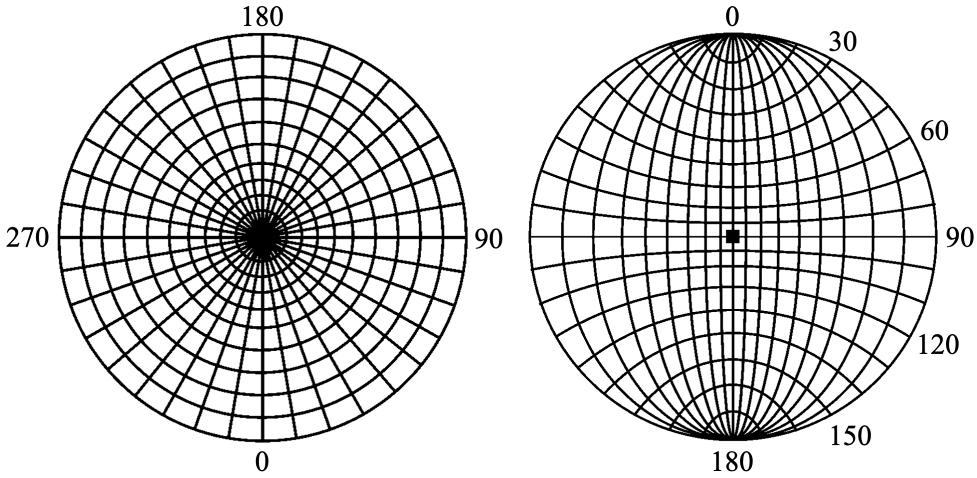


图 3.2　极式网（左）和吴式网（右）

第四讲　点对称操作

1. 对称操作和点对称操作

（1）对称操作：对分子或晶体使其各个原子的位置发生变换的操作，结果是使分子或晶体的状态与操作前的状态相同。

（2）点对称操作：在操作过程中保持空间有一个点不动的对称操作。

2. 对称元素和对称操作

表 4.1　对称元素和对称操作

对称元素符号	对称元素	基本对称操作符号	基本对称操作
E	—	$\boldsymbol{E}$	恒等操作
C_n	旋转轴	$\boldsymbol{C}_n^1$	绕 C_n 轴逆时针旋转 $2\pi/n$
σ	镜面	$\boldsymbol{\sigma}$	通过镜面反映
i	对称中心	$\boldsymbol{i}$	按对称中心反演
S_n	映轴	$\boldsymbol{S}_n^1=\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{C}_n^1$	绕 S_n 轴旋转 $2\pi/n$，接着按垂直于轴的平面反映
I_n	反轴	$\boldsymbol{I}_n^1=\boldsymbol{i}\boldsymbol{C}_n^1$	绕 I_n 轴旋转 $2\pi/n$，接着按中心点反演

（1）旋转轴（C_n）

旋转操作是将分子或晶体绕通过其中心的轴旋转一定角度使分子复原的操作，其元素为旋转轴，用 C_n 表示。能使物体复原的最小正旋转角称为基转角（α），C_n 轴的基转角 $\alpha=2\pi/n$，旋转角度按逆时针方向计算。和 C_n 轴相应的基本旋转操作为 $\boldsymbol{C}_n^1$，当连续进行相同的基本旋转操作时可分别记为

$$\boldsymbol{C}_n^2=\boldsymbol{C}_n^1\boldsymbol{C}_n^1, \boldsymbol{C}_n^3=\boldsymbol{C}_n^1\boldsymbol{C}_n^1\boldsymbol{C}_n^1, \ldots \tag{4.1}$$

所有体系都有无限个 C_1 轴，又称恒等操作或主操作，用 $\boldsymbol{E}$ 表示，相当于乘法中的 1。对于分子等有限物体，C_n 的轴次并不受限，n 可以为任意正整数；但在晶体等具有长程平移对称性的物体，则只有 1、2、3、4、6 次轴，证明如下。

考虑一个具有 n 次旋转轴的空间点阵，结点 A 上有一个基转角为 α 的旋转轴，根据点阵的平移性，平移点 B 点也有一个基转角为 α 的旋转轴，A 点和 B 点分别以彼此为轴旋转得到 C 点和 D 点，可见 $AB=AD=BC$。根据平移对称性，$CD=nAB$，其中 n 为正整数。由于

$$CD=AB+2AB\cos(\pi-\alpha)=AB(1-2\cos\alpha) \tag{4.2}$$

$$n=1-2\cos\alpha \tag{4.3}$$

$$\cos\alpha=\frac{1-n}{2}\in[-1,1] \tag{4.4}$$

符合该条件的 $n=3,2,1,0,-1$，对应的 α 只能为 $2\pi,\pi,2\pi/3,\pi/2,\pi/3$，即 1、2、3、4、6 次轴。

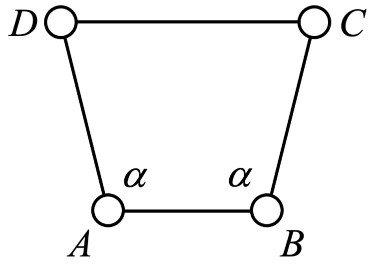


图 4.1　对称定律的证明

在分子和晶体中轴次最高的旋转轴通常被视为主轴，其它旋转轴视为副轴。各种对称操作都可以用矩阵的形式表示。一般地，$\boldsymbol{C}_n^k$ 操作可以表示为

$$\boldsymbol{C}_n^k=\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0\\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}^k=\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n}k & -\sin\frac{2\pi}{n}k & 0\\ \sin\frac{2\pi}{n}k & \cos\frac{2\pi}{n}k & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{4.5}$$

此外，$\boldsymbol{C}_n^k$ 的逆操作 $\boldsymbol{C}_n^{-k}$ 和 $\boldsymbol{C}_n^{n-k}$ 相等。

（2）镜面（σ）

镜面是平分物体的平面，通过反映操作可以复原。反映操作是使分子中的每一点都反映到该点到镜面垂线的延长线上，在镜面另一侧等距离处。若镜面在 xOy 平面上，则 $\boldsymbol{\sigma}$ 用矩阵可以表示为

$$\boldsymbol{\sigma}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{4.6}$$

连续进行两次反映操作相当于主操作，反映操作和它的逆操作相等。

$$\boldsymbol{\sigma}^n=\begin{cases}\boldsymbol{E},\ n\text{为偶数}\\ \boldsymbol{\sigma},\ n\text{为奇数}\end{cases} \tag{4.7}$$

根据镜面和旋转轴的位置关系，镜面共分为三种。与主轴垂直的镜面称为 σ_h，通过主轴的镜面称为 σ_v，通过主轴且平分垂直于主轴的两个副轴的镜面称为 σ_d。通常情况下，副轴均为 C_2 轴。

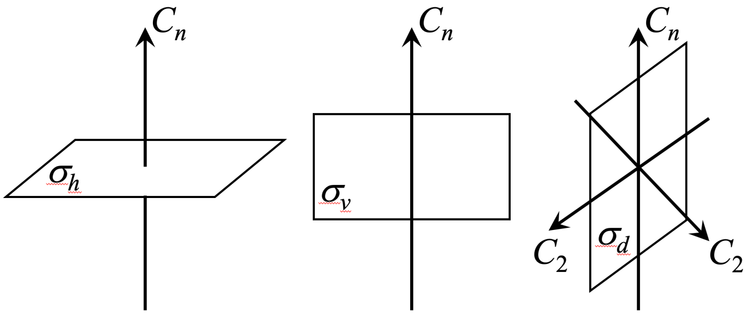


图 4.2　三种镜面

（3）对称中心（i）

当物体有对称中心 i 时，从分子中任一原子至对称中心连一直线并延长，必可在和对称中心等距离的另一侧找到另一相同的原子。和对称中心相应的对称操作称为反演。若对称中心在原点，反演操作 $\boldsymbol{i}$ 可以表示为

$$\boldsymbol{i}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\tag{4.8}$$

连续进行两次反演操作相当于主操作，反演操作和它的逆操作相等。

$$\boldsymbol{i}^n=\begin{cases}\boldsymbol{E}, & n\text{为偶数}\\ \boldsymbol{i}, & n\text{为奇数}\end{cases}\tag{4.9}$$

（4）映轴（S_n）

映轴 S_n 所对应的基本操作为 $\boldsymbol{S}_n^1$ 绕 S_n 轴旋转 $2\pi/n$，接着按垂直于轴的平面反映，即 $\boldsymbol{S}_n^1=\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{C}_n^1$，它是一个联合操作。$S_1$ 等于镜面，S_2 等于对称中心，$S_3=C_3+\sigma_h$，S_4 是独立的对称元素，$S_5=C_5+\sigma_h$，$S_6=C_3+i$。

对于映轴 S_n，当 n 为奇数时，$S_n=C_n+\sigma_h$，有 $2n$ 个操作；当 n 为偶数且不为 4 的倍数时，$S_n=C_{n/2}+i$，有 n 个操作；当 n 为 4 的倍数时，S_n 是独立的对称元素，且 S_n 和 $C_{n/2}$ 同时存在。

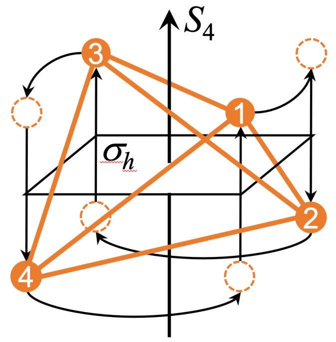


图 4.3　S_4 操作

（5）反轴（I_n）

映轴 S_n 所对应的基本操作为 $\boldsymbol{S}_n^1$ 绕 I_n 轴旋转 $2\pi/n$，接着按中心点反演，即 $\boldsymbol{I}_n^1=\boldsymbol{i}\boldsymbol{C}_n^1$，它是一个联合操作。$I_1$ 等于对称中心，I_2 等于镜面，$I_3=C_3+i=S_6$，I_4 是独立的对称元素，$I_5=C_5+i=S_{10}$，$I_6=C_3+\sigma=S_3$。

对于反轴 I_n，当 n 为奇数时，$I_n=C_n+i$，有 n 个操作；当 n 为偶数且不为 4 的倍数时，$I_n=C_{n/2}+\sigma$，有 n 个操作；当 n 为 4 的倍数时，I_n 是独立的对称元素，且 I_n 和 $C_{n/2}$ 同时存在。

3. 对称元素的组合

（1）两个旋转轴的组合

交角为 $2\pi/2n$ 的两个 C_2 轴相组合，在其交点上必定出现一个垂直于这两个 C_2 轴的 C_n 轴，而垂直于 C_n 轴通过交点的平面内必有 n 个 C_2 轴。反之，由旋转轴 C_n 与

垂直于它的 C_2 轴组合，在垂直于 C_2 轴的平面内必有 n 个 C_2 轴，相邻两个轴间的夹角为 $2\pi/2n$。

（2）两个镜面的组合

两个交角为 $2\pi/2n$ 的镜面，其交线必为 n 次轴。反之，C_n 轴和通过该轴并与它平行的镜面组合，一定存在 n 个镜面，且相邻镜面的夹角为 $2\pi/2n$。

（3）偶次旋转轴、镜面和对称中心之间的组合

一个偶次旋转轴与一个垂直于它的镜面组合，必定在交点上出现对称中心；一个偶次旋转轴与对称中心组合，必有一垂直于这个轴的镜面；对称中心与一镜面组合，必有一垂直于该面的二次旋转轴。

第五讲　群论基础

1. 群（group）

若对称操作 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C},\cdots$ 的集合 $G=\{\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C},\cdots\}$ 同时满足以下四个条件，则 G 形成一个群。

（1）封闭性：$\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}\in G$，则 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{AB}\in G$；

（2）主操作：G 中必有一个 $\boldsymbol{E}$ 使 $\boldsymbol{AE}=\boldsymbol{EA}=\boldsymbol{A}$；

（3）逆操作：$\forall\boldsymbol{A}$ 必有 $\boldsymbol{AA}^{-1}=\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{E}$；

（4）结合律：$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{BC})=(\boldsymbol{AB})\boldsymbol{C}$。

2. 群的阶：群中包含的元素个数。

3. 群的乘法表

群的阶次和群的乘法表大小相同，即 n 阶群的乘法表的大小必为 $n\times n$。根据对称操作对应矩阵的行列式可以把操作分成两类，行列式为 $+1$ 的称为第一类操作，如旋转；行列式为 -1 的称为第二类操作，如镜面和反演。第一类与第一类、第二类与第二类的乘积为第一类操作，第一类与第二类的乘积为第二类操作。注意写乘法表时的先后顺序，先操作行坐标，再操作列坐标。

表 5.1　C_{3v} 的乘法表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3^1	C_3^2
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^2	E	C_3^1
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3^1	C_3^2	E

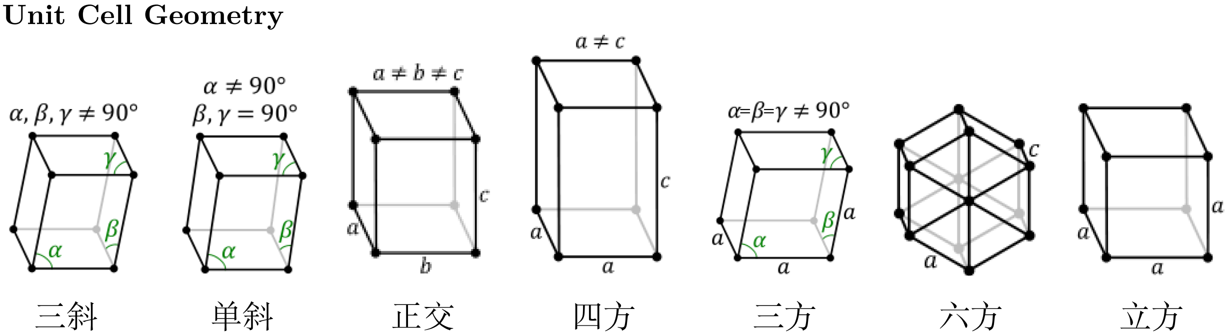
第六讲　晶系

表 6.1　七大晶系

晶系 Crystal System	对称条件 Symmetry Conditions	特点 Characteristics	全对称点群 Holohedral Point Group
三斜 Triclinic	$1(E)$ or $\bar{1}(i)$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$
单斜 Monoclinic	$2(C_2)$ or $\bar{2}(m)$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$	$2/m$
正交 Orthorhombic	$2 \times 2(C_2)$ or $\bar{2}(m)$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	mmm
四方 Tetragonal	$4(C_4)$ or $\bar{4}(S_4^3)$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4/mmm$
三方 Rhombohedral	$3(C_3)$ or $\bar{3}(S_6^5)$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$ or $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$（菱形轴）	$\bar{3}m$
六方 Hexagona	$6(C_6)$ or $\bar{6}(S_3^5)$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$	$6/mmm$
立方 Cubic	$4 \times 3(C_3)$ or $\bar{3}(S_6^5)$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$m3m$

晶胞结构

Unit Cell Geometry



第七讲　分子点群

点群: 晶体或分子中所含有的全部宏观对称元素至少交于一点, 这些汇聚于一点的全部对称元素的组合称为点群。

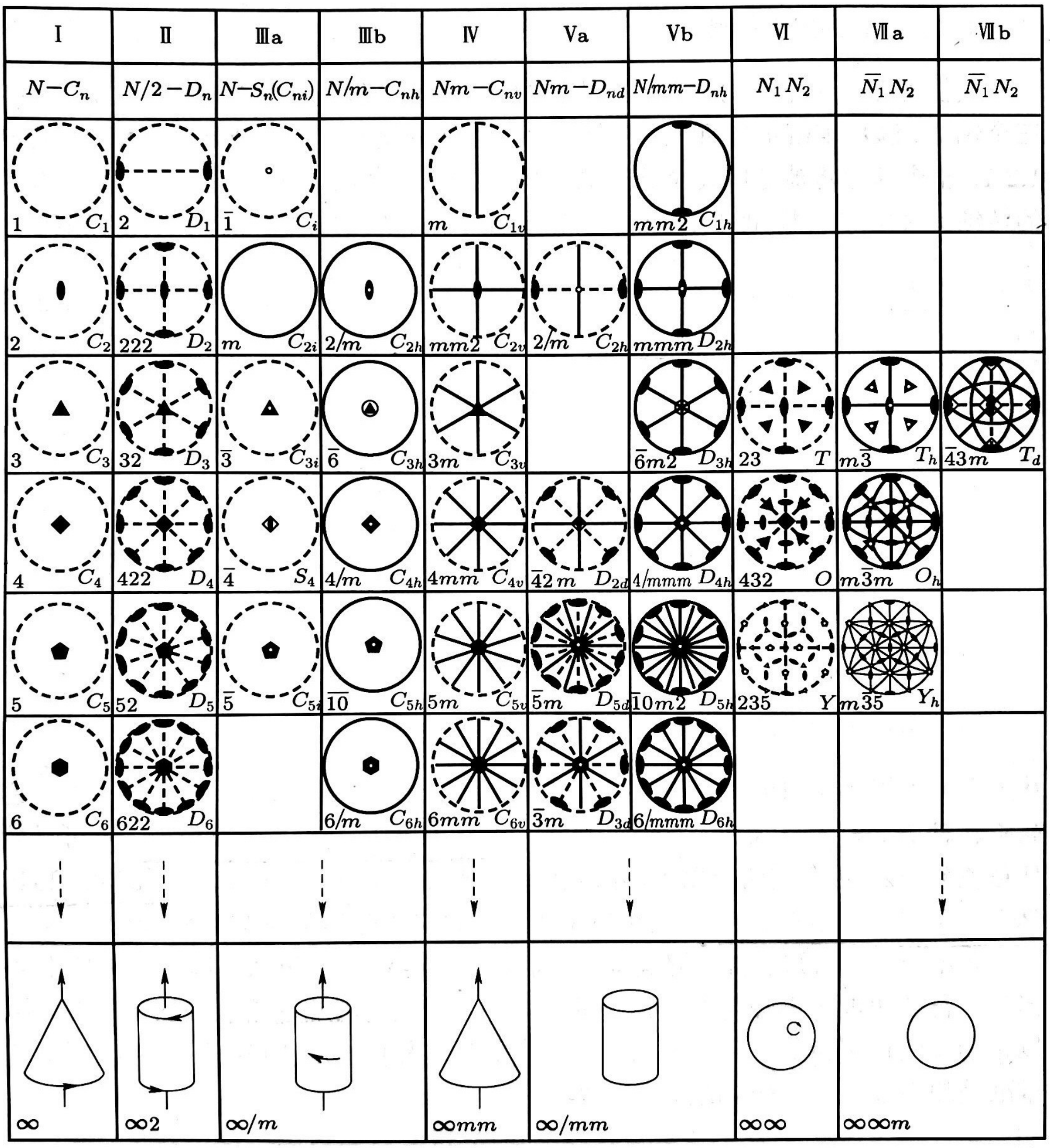


图 7.1　分子点群示意图

1. C_n 点群（循环点群）

只有一个 n 次旋转轴，独立的对称操作有 n 个，阶次为 n。

2. C_{nh} 点群

有一个 n 次旋转轴和垂直于此轴的镜面 σ_h，阶次为 $2n$。当 n 为偶数时，对称元素包括 $C_n, \sigma_h, i(I_n)$；当 n 为奇数时，对称元素包括 C_n, σ_h, I_{2n}。习惯上，C_{1h} 用 C_s 表示。

3. C_{nv} 点群

在 C_n 点群中加入一个通过 C_n 轴的镜面 σ_v，由 C_n 转动必产生 n 个 σ_v，形成 C_{nv} 点群，阶次为 $2n$。对称元素为 C_n 和 n 个 σ_v。

4. C_{ni} 点群和 S_n 点群

分子中只包含一个反轴（或映轴）的点群。当 n 为奇数时，所属点群为 C_{ni}，可看作在 C_n 中加入一个 i（i 在 C_n 轴上）得到，对称元素为 C_n, i, I_n，阶次为 $2n$；当 n 为偶数且不为 4 的倍数时，属于 $C_{\frac{n}{2}h}$ 点群；为 4 的倍数时，分子中只有一个反轴 I_n 或映轴 S_n，属于 S_n 点群，阶次为 n。

5. D_n 点群（二面体点群）

在 C_n 中加入一个垂直于 C_n 的 C_2 轴，则在垂直于 C_n 的轴内必有 n 个 C_2，得到 D_n 点群，对称元素为 C_n 和 nC_2，阶次为 $2n$。

6. D_{nh} 点群

在 D_n 中加入一个垂直于 C_n 的镜面 σ_h，得到 D_{nh} 点群。n 个 C_2 与 σ_h 组合必然产生 n 个 σ_v，当 n 为偶数时，与 σ_h 组合必然产生 i，因此对称元素为 C_n, n 个 C_2, σ_h, I_n, n 个 σ_v, i；当 n 为奇数时，对称元素为 C_n, n 个 C_2, σ_h, I_{2n}, n 个 σ_v。D_{nh} 点群的阶次为 $4n$。

注：没有 D_{nv} 点群，因为 D_{nh} 中的 C_2 和 σ_h 已经组合得到 σ_v 了。

7. D_{nd} 点群

在 D_n 点群中加入一个通过 C_n 又平分两个 C_2 夹角的镜面 σ_d，得到 D_{nd} 点群。当 n 为奇数时，对称元素有 C_n, n 个 C_2, n 个 $\sigma_d, i(I_n)$；当 n 为偶数时，对称元素有 I_{2n}, n 个 C_2, n 个 σ_d。D_{nd} 点群的阶次为 $4n$。

8. T, T_h, T_d 点群

4 个 C_3 轴沿立方体对角线安置，3 个 C_2 分别于 x, y, z 轴重合构成 T 点群，阶次为 12。在 T 点群中加入 σ_h 与 C_2 垂直，得到 T_h 点群，对称元素为 4 个 C_3，3 个 C_2，3 个 σ_h，i（4 个 I_3），阶次为 24。在 T 中加入 σ_d 通过 C_2 轴，平分两个 C_3 的夹角，得到 T_d 点群，对称元素为 4 个 C_3，3 个 I_4，6 个 σ_d，阶次为 24。正四面体构型的分子通常属于 T_d 点群，如 CH_4，P_4 等。

9. O, O_h 点群

3 个互相垂直的 C_4 轴，交点为原点，3 个 C_4 分别与 x, y, z 重合，对角线有 4 个 C_3，构成 O 点群，对称元素为 4 个 C_3，3 个 C_4 和 6 个 C_2，阶次为 24。O 中加入 σ_h 使其与 C_4 垂直，得到 O_h 点群，对称元素为 3 个 C_4，4 个 C_3，6 个 C_2，6 个 σ_d，3 个 σ_h，i（3 个 I_4 和 4 个 I_3），阶次为 48。正八面体和立方体构型的分子通常属于 O_h 点群，如 SF_6，立方烷等。

10. I, I_h 点群

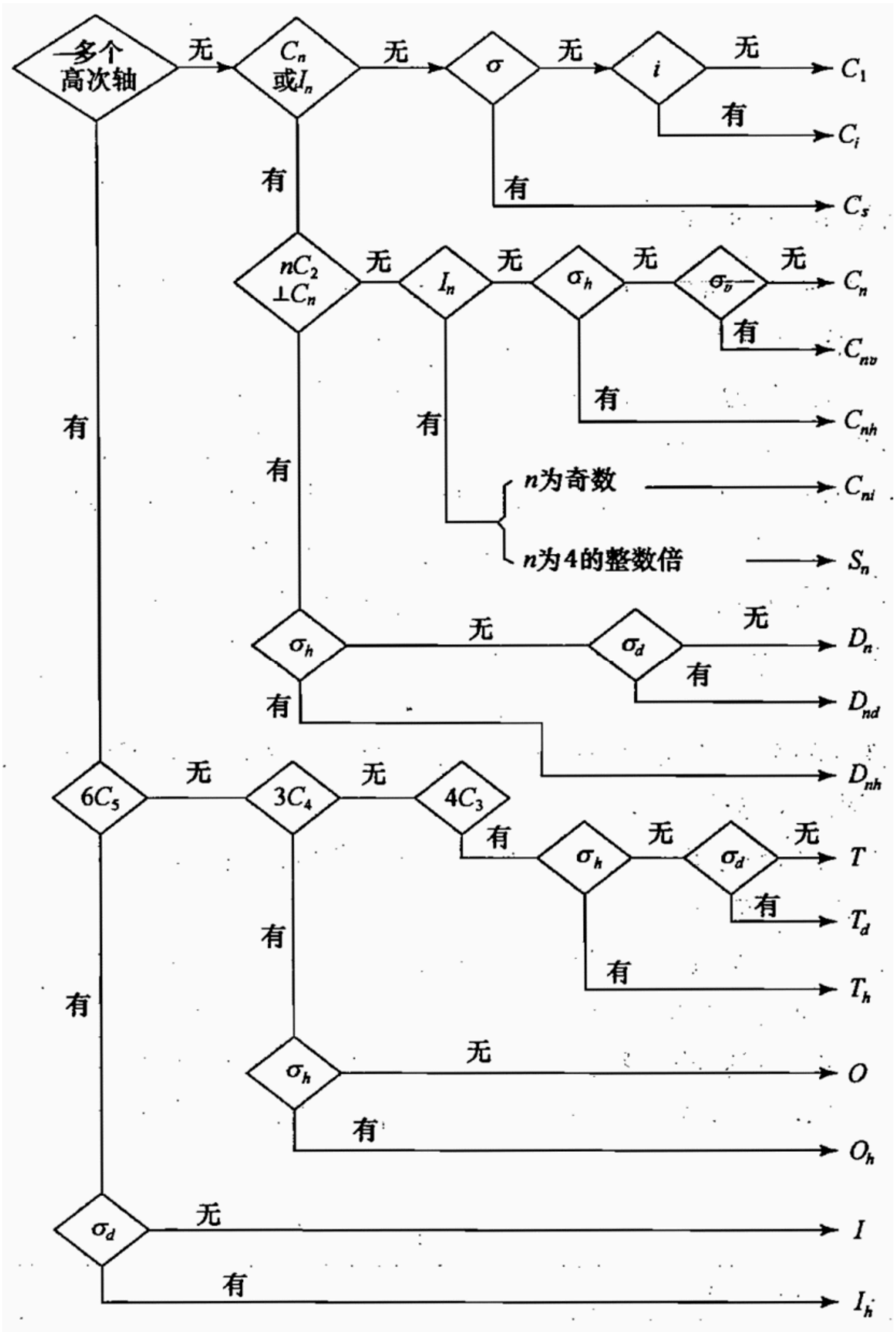
I 和 I_h 点群的特征是有 6 个 C_5 轴。其中 I_h 的对称元素包括 6 个 C_5，10 个 C_3，15 个 C_2，15 个 σ 和 i 等，阶次为 120，如 $\mathrm{B}_{12}H_{12}^{2-}$；而将 I_n 中的第二类操作除去得到 I 点群，阶次为 60。

11. K_h 点群（$O(3)$ 点群）

具有球对称的分子属于 K_h 点群，如稀有气体等单原子分子。K_h 包含无数多个对称元素，阶次为 ∞。

表 7.1　正多面体的形状

	正四面体	正八面体	立方体	正五角十二面体	正三角二十面体
面数	4	8	6	12	20
面的边数	3	3	4	5	3
汇聚于顶点的棱数	3	4	3	3	5
棱数	6	12	12	30	30
顶点数	4	6	8	20	12
二面角	70°32’	109°28’	90°	116°34’	138°12’
点群	T_d	O_h	O_h	I_h	I_h



多个高次轴
无
C_n 或 I_n
无
σ
无
i
无
C_1
有
C_i
有
C_s
有
$nC_2 \perp C_n$
无
I_n
无
σ_h
无
σ_v
无
C_n
有
C_{nv}
有
C_{nh}
有
n为奇数
C_{ni}
n为4的整数倍
S_n
有
σ_h
无
σ_d
无
D_n
有
D_{nd}
有
D_{nh}
有
$6C_5$
无
$3C_4$
无
$4C_3$
有
σ_h
无
σ_d
无
T
有
T_d
有
T_h
有
σ_h
无
O
有
O_h
有
σ_d
无
I
有
I_h

图 7.2　分子点群的判别

第八讲　晶体点群

表 8.1　国际记号中 3 个位置代表的方向

晶系	第 1 个位置	第 2 个位置	第 3 个位置
三斜	–	–	–
单斜	c 或 b	–	–
正交	a	b	c
四方	c	a	$a+b$
三方（菱面体）	$a+b+c$	$a-b$	–
三方（六方）	c	a	–
六方	c	a	$2a+b$
立方	a	$a+b+c$	$a+b$

表 8.2　32 个点群的国际符号和 Schoenflies 符号，加粗的为 Laue 群 *

Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic
			International notation			
1	2	222	4	3	6	23
	m	$mm2$	$\bar{4}$		$\bar{6}$	
$\mathbf{\bar{1}}$	$\boldsymbol{2/m}$	$\boldsymbol{mmm}$	$\boldsymbol{4/m}$	$\mathbf{\bar{3}}$	$\boldsymbol{6/m}$	$\boldsymbol{m\bar{3}}$
			422	32	622	432
			$4mm$	$3m$	$6mm$	
			$\bar{4}2m$		$\bar{6}m2$	$\bar{4}3m$
			$\boldsymbol{4/mmm}$	$\boldsymbol{\bar{3}m}$	$\boldsymbol{6/mmm}$	$\boldsymbol{m\bar{3}m}$
			Schoenflies notation			
C_1	C_2	D_2	C_4	C_3	C_6	T
	C_s	C_{2v}	S_4		C_{3h}	
$\boldsymbol{C_i}$	$\boldsymbol{C_{2h}}$	$\boldsymbol{D_{2h}}$	$\boldsymbol{C_{4h}}$	$\boldsymbol{S_6}$	$\boldsymbol{C_{6h}}$	$\boldsymbol{T_h}$
			D_4	D_3	D_6	O
			C_{4v}	C_{3v}	C_{6v}	
			D_{2d}		D_{3h}	T_d
			$\boldsymbol{D_{4h}}$	$\boldsymbol{D_{3d}}$	$\boldsymbol{D_{6h}}$	$\boldsymbol{O_h}$

* Laue 群：32 个点群中具有反演中心的 11 个点群可用来描述 X 射线衍射中所显示的对称图象，称为 Laue 群。

表 8.3　32 个点群的符号和对称元素

点群编号	对称元素总和	完整形式的国际符号	简化形式的国际符号	圣佛利斯符号
1	L^1	1	1	C_1
2	C	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_i
3	L^2	2	2	C_2
4	P	m	m	C_s
5	L^2PC	$\frac{2}{m}$	$2/m$	C_{2h}
6	$3L^2$	222	222	D_2
7	$L^2 2P$	$mm2$	$mm2(mm)$	C_{2v}
8	$3L^2 3PC$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	mmm	D_{2h}
9	L^4	4	4	C_4
10	L_i^4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
11	L^4PC	$\frac{4}{m}$	$4/m$	C_{4h}
12	$L^4 4L^2$	422	$422(42)$	D_4
13	$L^4 4P$	$4mm$	$4mm(4m)$	C_{4v}
14	$L_i^4 2L^2 2P$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	D_{2d}
15	$L^4 4L^2 5PC$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$4/mmm$	D_{4h}
16	L^3	3	3	C_3
17	L^3C	$\bar{3}$	$\bar{3}$	C_{3i}
18	$L^3 3L^2$	32	32	D_3
19	$L^3 3P$	$3m$	$3m$	C_{3v}
20	$L^3 3L^2 3PC$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{3}m$	D_{3d}
21	L^6	6	6	C_6
22	L_i^6	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
23	L^6PC	$\frac{6}{m}$	$6/m$	C_{6h}
24	$L^6 6L^2$	622	622	D_6
25	$L^6 6P$	$6mm$	$6mm(6m)$	C_{6v}
26	$L_i^6 3L^2 3P$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	D_{3h}
27	$L^6 6L^2 7PC$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$6/mmm$	D_{6h}
28	$3L^2 4L^3$	23	23	T
29	$3L^2 4L^3 3PC$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	$m3$	T_h
30	$3L^4 4L^3 6L^2$	432	$432(43)$	O
31	$3L_i^4 4L^3 6P$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d
32	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$m3m$	O_h

* 全对称点群：每个晶系中阶次最高的点群，包含最多的对称元素。七大晶系的全对称点群分别为 $\bar{1}, 2/m, mmm, 4/mmm, \bar{3}m, 6/mmm, m3m$。

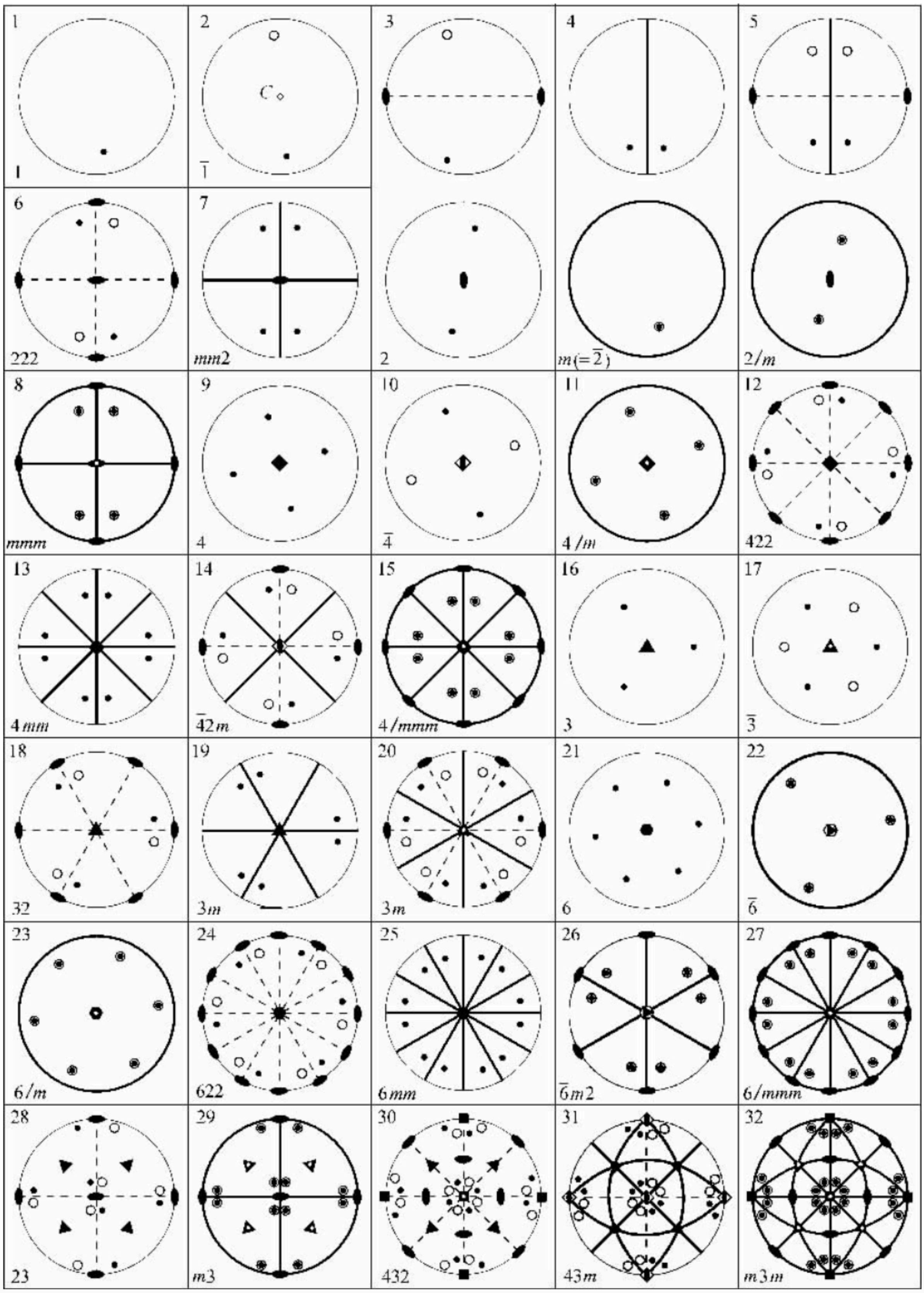


图 8.1　32 个点群的极射赤面投影
(http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/symm2/pntgrp1.htm)

第九讲　Bravais 格子

对空间格子的简单格子（P）进行有心化可以得到 A（B、C）、I 和 F 格子，将四种基本的格子与七大晶系相乘再删去重复的格子得到共 14 种 Bravais 格子。一般情况下，不存在某种格子的原因有两种：可以化简成更简单的格子和晶系的特征对称性被破坏。

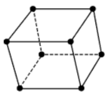
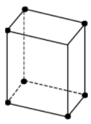
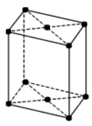
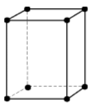
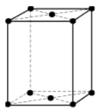
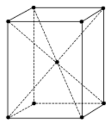
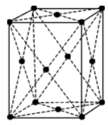
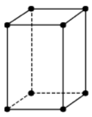
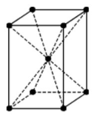
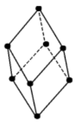
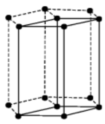
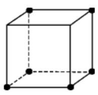
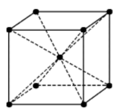
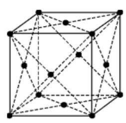
	原始格子（P）	底心格子（C）	体心格子（I）	面心格子（F）
三斜晶系		$C=P$	$I=P$	$F=P$
单斜晶系			$I=C$	$F=C$
斜方晶系				
四方晶系		$C=P$		$F=I$
三方晶系		与本晶系对称不符	$I=R$	$F=R$
六方晶系		不符合六方对称	与空间格子的条件不符	与空间格子的条件不符
等轴晶系		与本晶系对称不符		

图 9.1　14 **种** Bravais **格子**

第十讲　非点对称操作

在点对称操作的基础上加上平移操作得到非点对称操作。

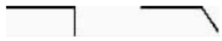
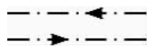
对称元素类型	书写记号	图示记号	
对称心	$\bar{1}$	O	
对称面	m	垂直纸面	在纸面内
			
滑移面	a,b,c	在纸面内滑移	 箭头表示滑移方向
		离开纸面滑移	
	n		
	d		
旋转轴	2 3 4 6		
螺旋轴	2_1 3_1　3_2 4_1　4_2　4_3 6_1　6_2　6_3　6_4　6_5		
倒转轴	$\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$		

图 10.1　晶体中可能存在的对称操作

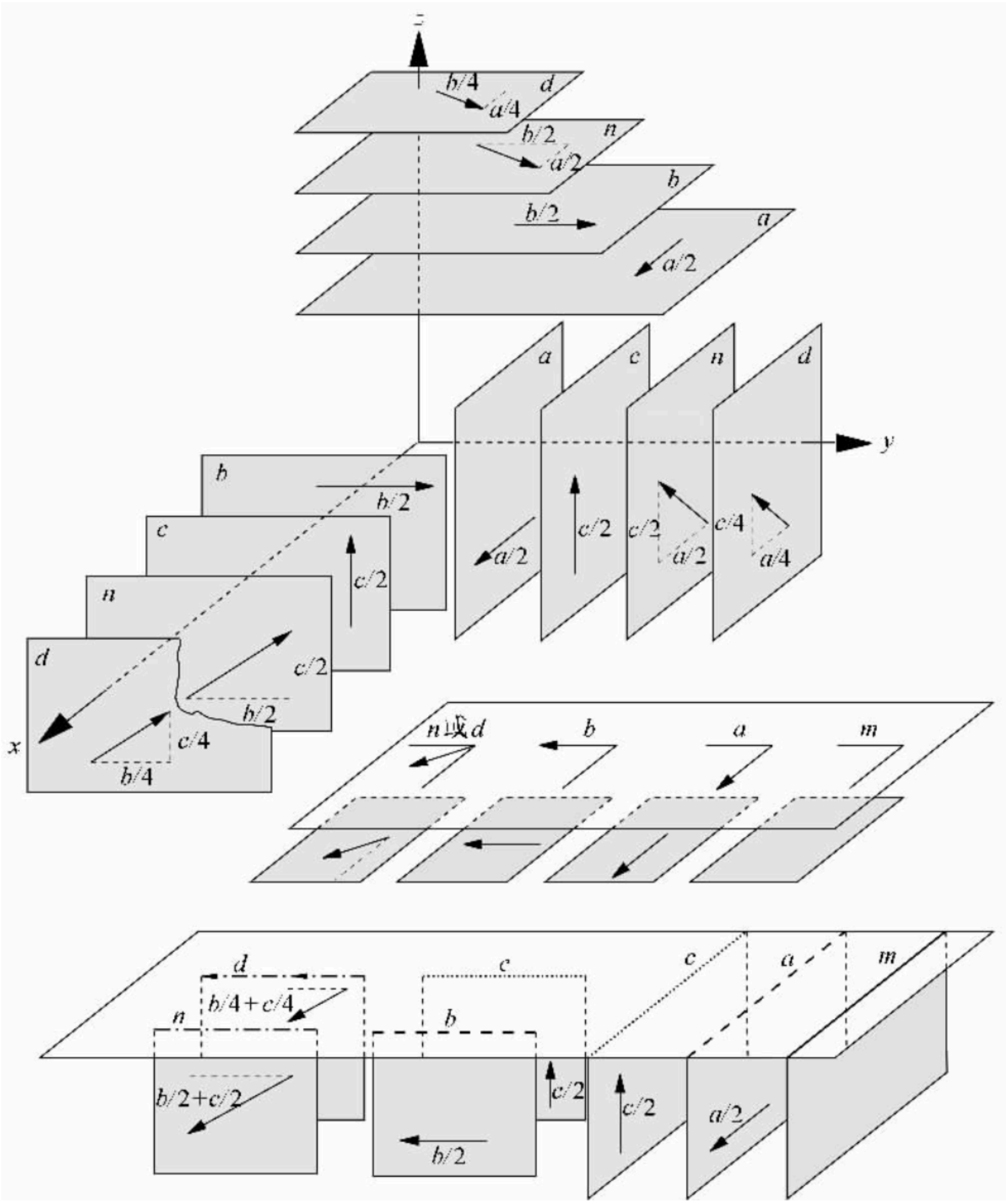


图 10.2　各种滑移面示意图

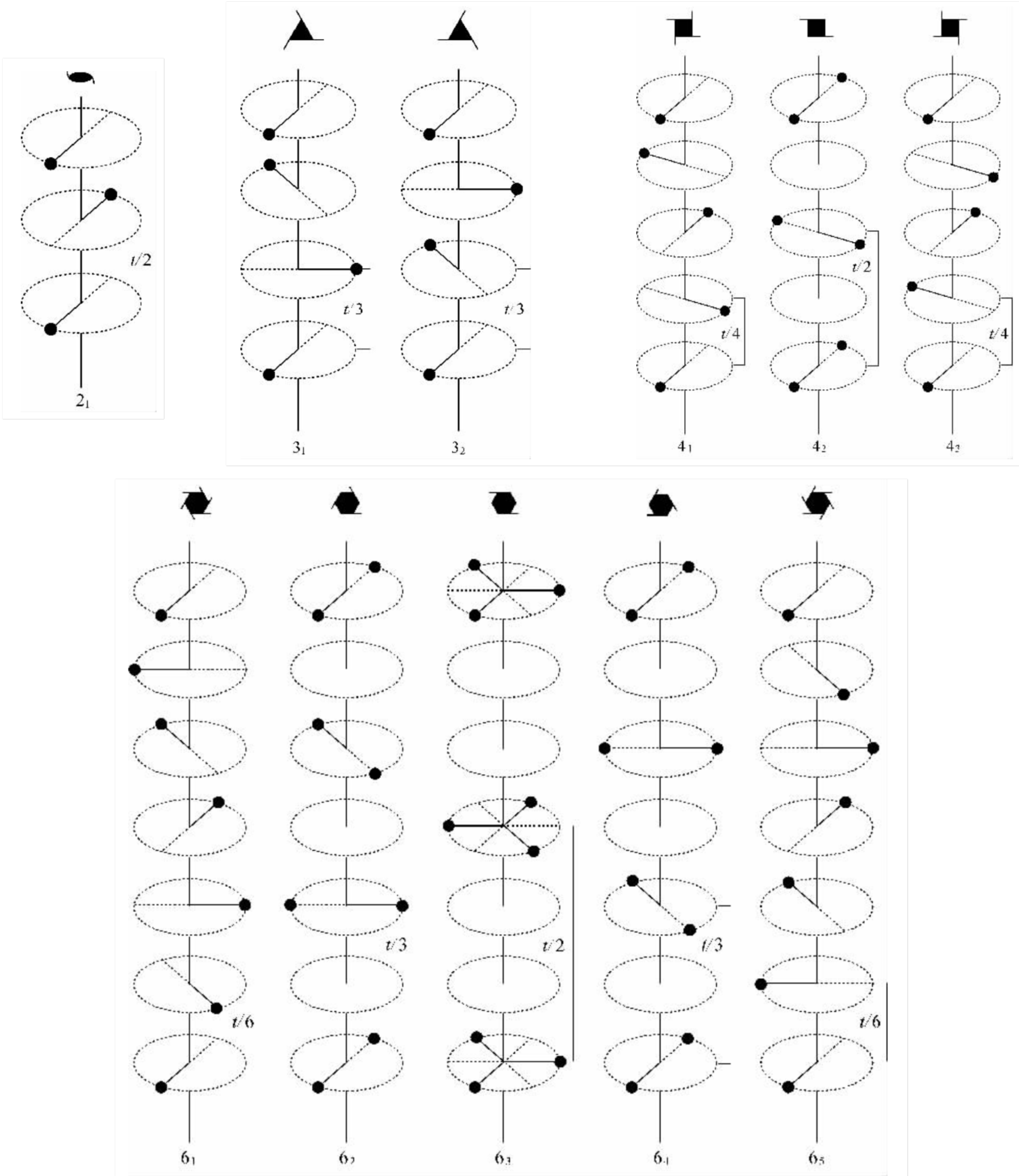


图 10.3　各种螺旋轴示意图

第十一讲　三维空间群

将 32 种点群和 14 种 Bravais 格子组合可以得到 73 种点式空间群，在点式空间群上继续添加平移操作最终可以得到 230 种空间群。

空间群网址：http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm

三 斜	1， $\bar{1}$	P	P1， P$\bar{1}$
单 斜	2， m， 2/m	P B	P2， Pm， P2/m B2， Bm， B2/m
正 交	222， mm2， mmm	P C I F	P222， Pmm2， Pmmm C222， Cmm2， Cmmm， Amm2 I222， Imm2， Immm F222， Fmm2， Fmmm
四 方	4， 4/m， 4mm， 422， $\bar{4}$， $\bar{4}$2m， 4/mmm	P I	P4， P4/m， P4mm， P4/mmm， P422， P$\bar{4}$， P$\bar{4}$2m， P$\bar{4}$m2 I4， I4/m， I4mm， I4/mmm， I422， I$\bar{4}$， I$\bar{4}$2m， I$\bar{4}$m2
三 方	3， 3m， 32， $\bar{3}$， $\bar{3}$m	P R	P3， P3m1， P312， P$\bar{3}$， P$\bar{3}$1m， P31m， P321， P$\bar{3}$m1 R3， R3m， R32， R$\bar{3}$， R$\bar{3}$m
六 方	6， 6/m， 6mm， 622， $\bar{6}$， $\bar{6}$2m， 6/mmm	P	P6， P6/m， P6mm， P6/mmm， P622， P$\bar{6}$， P$\bar{6}$m2， P$\bar{6}$2m
立 方	23， m3， $\bar{4}$3m， 432， m3m	P I F	P23， Pm3， P$\bar{4}$3m， P432， Pm3m I23， Im3， I$\bar{4}$3m， I432， Im3m F23， Fm3， F$\bar{4}$3m， F432， Fm3m

图 11.1　73 种点式空间群

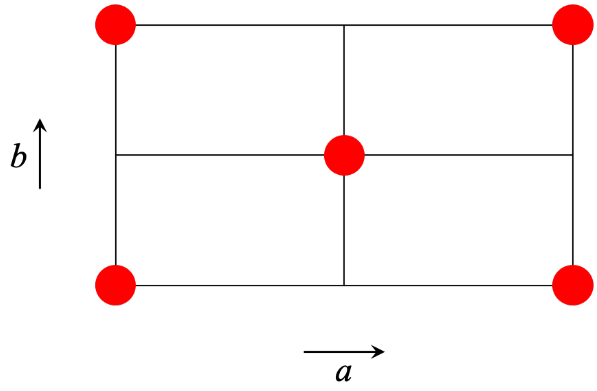
序　号	点　群	空　间　群
1	1	$P1$
2	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
3～5	2	$P2$，$P2_1$，$C2$
6～9	m	Pm，Pc，Cm，Cc
10～15	$2/m$	$P2/m$，$P2_1/m$，$C2/m$，$P2/c$，$P2_1/c$，$C2/c$
16～24	222	$P222$，$P222_1$，$P2_12_12$，$P2_12_12_1$，$C222_1$，$C222$，$F222$，$I222$，$I2_12_12_1$
25～46	$mm2$	$Pmm2$，$Pmc2_1$，$Pcc2$，$Pma2$，$Pca2_1$，$Pnc2$，$Pmn2_1$，$Pba2$，$Pna2_1$，$Pnn2$，$Cmm2$，$Cmc2_1$，$Ccc2$，$Amm2$，$Abm2$，$Ama2$，$Aba2$，$Fmm2$，$Fdd2$，$Imm2$，$Iba2$，$Ima2$
47～74	mmm	$Pmmm$，$Pnnn$，$Pccm$，$Pban$，$Pmma$，$Pnna$，$Pmna$，$Pcca$，$Pbam$，$Pccn$，$Pbcm$，$Pnnm$，$Pmmn$，$Pbcn$，$Pbca$，$Pnma$，$Cmcm$，$Cmca$，$Cmmm$，$Cccm$，$Cmma$，$Ccca$，$Fmmm$，$Fddd$，$Immm$，$Ibam$，$Ibca$，$Imma$
75～80	4	$P4$，$P4_1$，$P4_2$，$P4_3$，$I4$，$I4_1$
81～82	$\bar{4}$	$P\bar{4}$，$I\bar{4}$
83～88	$4/m$	$P4/m$，$P4_2/m$，$P4/n$，$P4_2/n$，$I4/m$，$I4_1/a$
89～98	422	$P422$，$P42_12$，$P4_122$，$P4_12_12$，$P4_222$，$P4_22_12$，$P4_322$，$P4_32_12$，$I422$，$I4_122$
99～110	$4mm$	$P4mm$，$P4bm$，$P4_2cm$，$P4_2nm$，$P4cc$，$P4nc$，$P4_2mc$，$P4_2bc$，$I4mm$，$I4cm$，$I4_1md$，$I4_1cd$
111～122	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$，$P\bar{4}2c$，$P\bar{4}2_1m$，$P\bar{4}2_1c$，$P\bar{4}m2$，$P\bar{4}c2$，$P\bar{4}b2$，$P\bar{4}n2$，$I\bar{4}m2$，$I\bar{4}c2$，$I\bar{4}2m$，$I\bar{4}2d$
123～142	$4/mmm$	$P4/mmm$，$P4/mcc$，$P4/nbm$，$P4/nnc$，$P4/mbm$，$P4/mnc$，$P4/nmm$，$P4/ncc$，$P4_2/mmc$，$P4_2/mcm$，$P4_2/nbc$，$P4_2/nnm$，$P4_2/mbc$，$P4_2/mnm$，$P4_2/nmc$，$P4_2/ncm$，$I4/mmm$，$I4/mcm$，$I4_1/amd$，$I4_1/acd$
143～146	3	$P3$，$P3_1$，$P3_2$，$R3$
147～148	$\bar{3}$	$P\bar{3}$，$R\bar{3}$
149～155	32	$P312$，$P321$，$P3_112$，$P3_121$，$P3_212$，$P3_221$，$R32$
156～161	$3m$	$P3m1$，$P31m$，$P3c1$，$P31c$，$R3m$，$R3c$
162～167	$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m$，$P\bar{3}1c$，$P\bar{3}m1$，$P\bar{3}c1$，$R\bar{3}m$，$R\bar{3}c$
168～173	6	$P6$，$P6_1$，$P6_5$，$P6_2$，$P6_4$，$P6_3$
174	$\bar{6}$	$P\bar{6}$
175～176	$6/m$	$P6/m$，$P6_3/m$
177～182	622	$P622$，$P6_122$，$P6_522$，$P6_222$，$P6_422$，$P6_322$
183～186	$6mm$	$P6mm$，$P6cc$，$P6_3cm$，$P6_3mc$
187～190	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$，$P\bar{6}c2$，$P\bar{6}2m$，$P\bar{6}2c$
191～194	$6/mmm$	$P6/mmm$，$P6/mcc$，$P6_3/mcm$，$P6_3/mmc$
195～199	23	$P23$，$F23$，$I23$，$P2_13$，$I2_13$
200～206	$m3$	$Pm3$，$Pn3$，$Fm3$，$Fd3$，$Im3$，$Pa3$，$Ia3$
207～214	432	$P432$，$P4_232$，$F432$，$F4_132$，$I432$，$P4_332$，$P4_132$，$I4_132$
215～220	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$，$F\bar{4}3m$，$I\bar{4}3m$，$P\bar{4}3n$，$F\bar{4}3c$，$I\bar{4}3d$
221～230	$m3m$	$Pm3m$，$Pn3n$，$Pm3n$，$Pn3m$，$Fm3m$，$Fm3c$，$Fd3m$，$Fd3c$，$Im3m$，$Ia3d$

图 11.2　230 种空间群

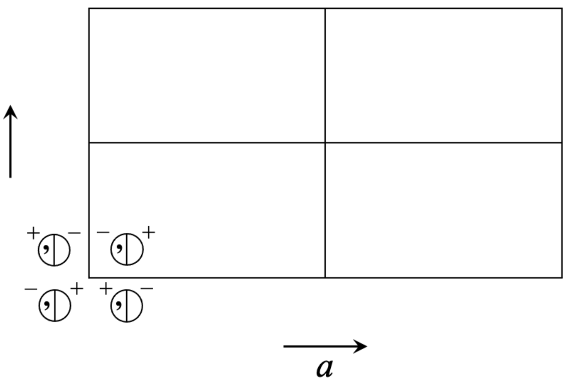
点式空间群图式的画法——以 $Cmmm$ 为例：

（1）判断所属点群为 mmm，对应晶系为正交晶系，做出格子的俯视图应为长方形。

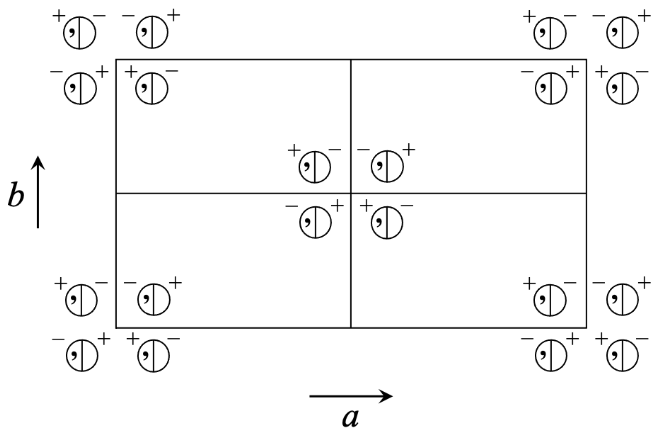
（2）判断 Bravais 格子为 C 格子，因此最终作图应该包括如下五个位置的部分。



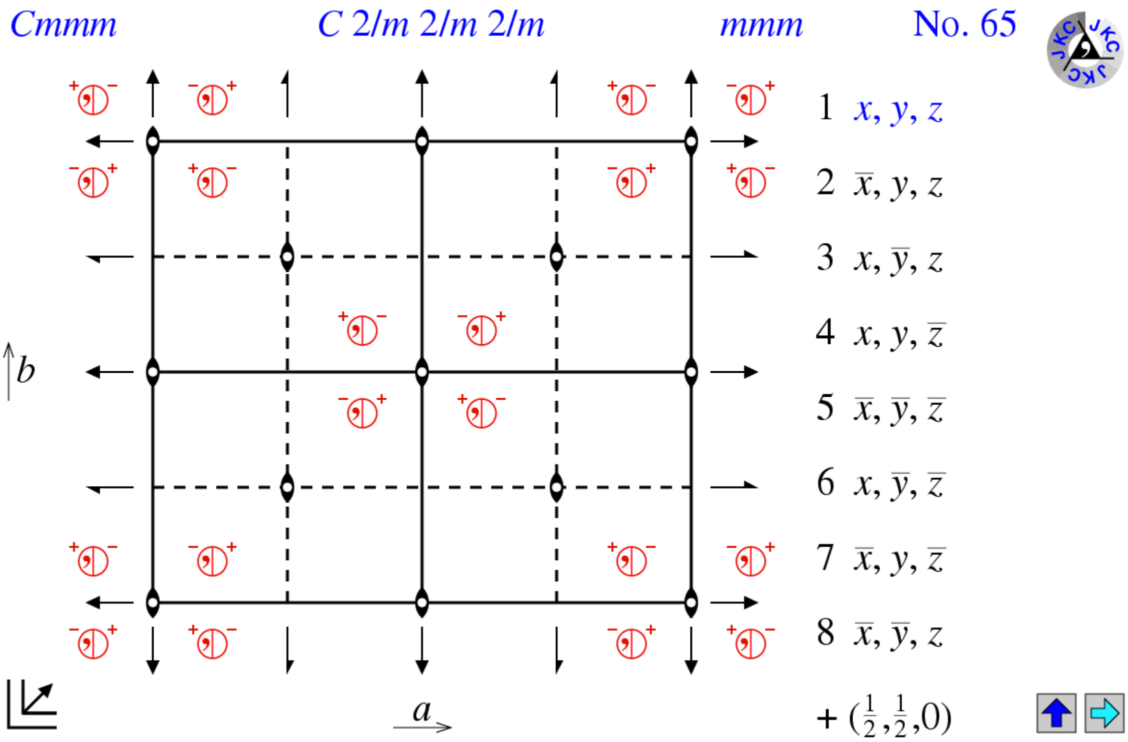
（3）根据 mmm 点群的极射赤面投影，做出一个位置的点，注意正负号和逗号的对应关系。



（4）做出其他位置的点。



（5）寻找对称操作，先找点群内部具有的，再找不同组的点之间的对称元素，注意表示符号，不在 0 高度的要标出位置，不要忘记在纸面内的对称面和滑移面。此外，还可以根据空间群的图示得到其一般等效位置的坐标。



非点式空间群数量繁多且规律性相较点式空间群更差，掌握课程 PPT 中的内容即可，主要思想是在对应的点式空间群基础上在对应方向加上平移对称性将部分点平移从而得到螺旋轴和滑移面。

第十二讲　二维空间群

5 种二维空间点阵：斜方、长方、有心长方、四方、六方。

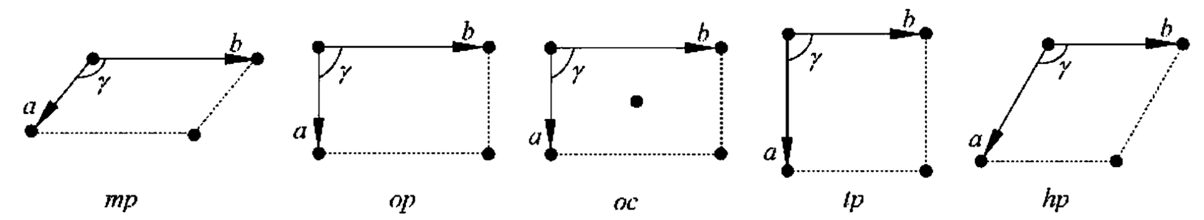


图 12.1　5 种二维空间点阵

晶系和点阵符号	点群符号	二维空间群国际符号：完全的	二维空间群国际符号：简短的	二维空间群序号
单斜 p	1	$p1$	$p1$	1
	2	$p211$	$p2$	2
正交 p，c	m	$p1m1$	pm	3
		$p1g1$	pg	4
		$c1m1$	cm	5
	$2mm$	$p2mm$	pmm	6
		$p2mg$	pmg	7
		$p2gg$	pgg	8
		$c2mm$	cmm	9
四方 p	4	$p4$	$p4$	10
	$4mm$	$p4mm$	$p4m$	11
		$p4gm$	$p4g$	12
六方 p	3	$p3$	$p3$	13
	$3m$	$p3m1$	$p3m1$	14
		$p31m$	$p31m$	15
	6	$p6$	$p6$	16
	$6mm$	$p6mm$	$p6m$	17

图 12.2　17 种二维空间群

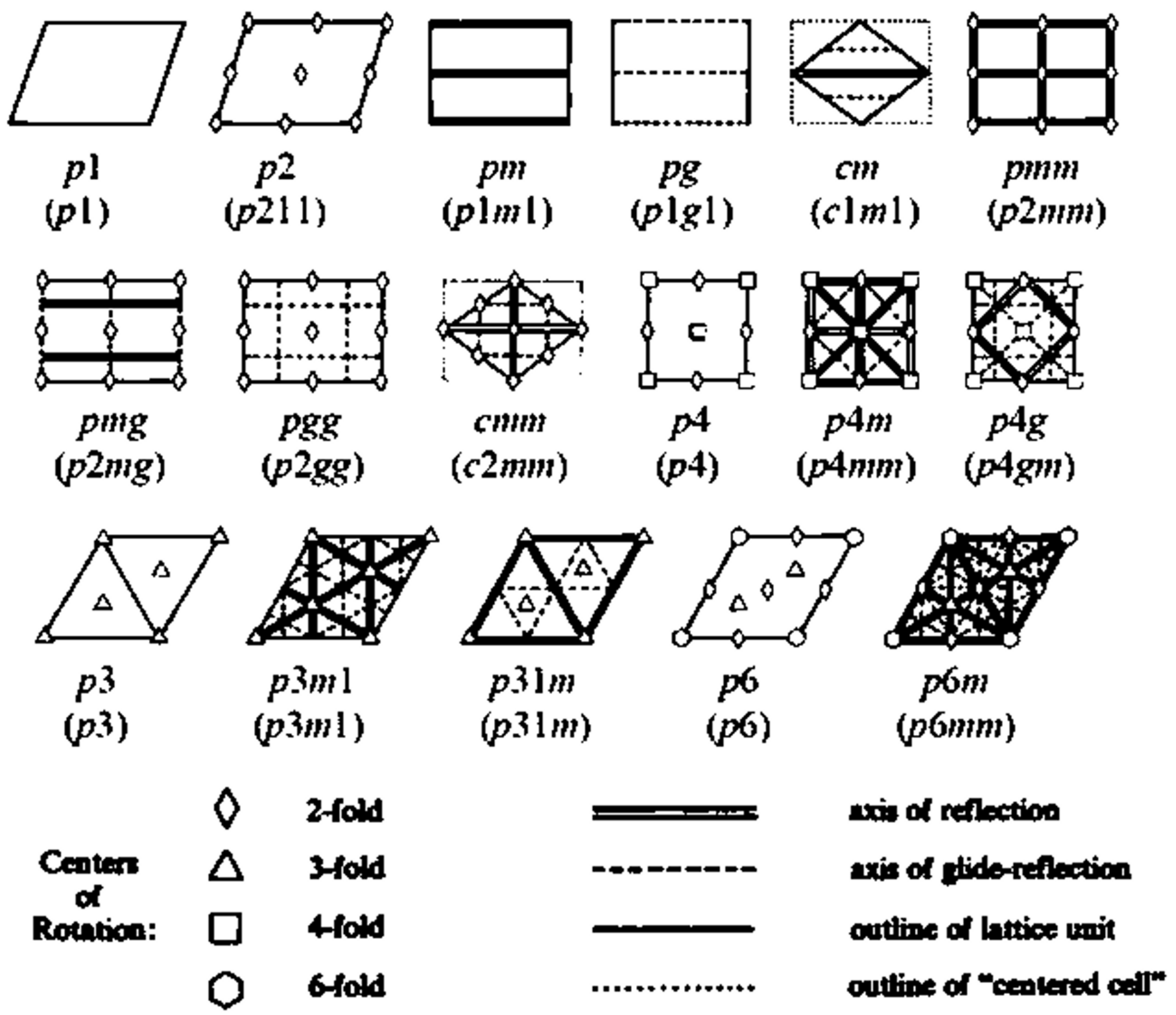


图 12.3　17 种二维空间群的对称性

第十三讲　国际空间群表

1. 空间群国际符号

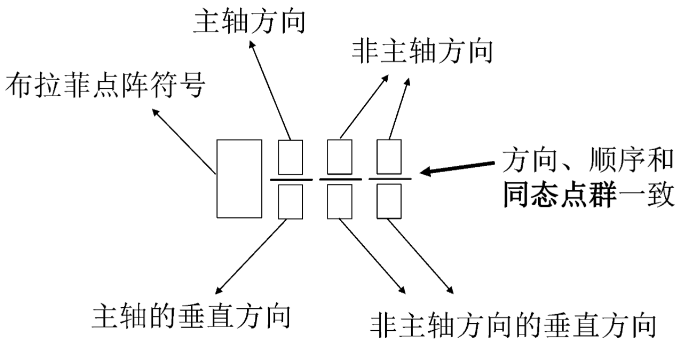


图 13.1　国际符号各个位置的含义

2. 空间群国际符号的作用：确定晶系、对称要素、同态点群、Bravias 点阵、点式/非点式空间群和一般等效点系等。

$$\text{等效位置数} \times \text{位置对称性点群的阶} = \text{空间群点群的阶}$$

3. Wyckoff 位置：表示晶胞中等价原子的对称性，包括多重度（multiplicity）、字母（Wyckoff letter）、位置的对称性（site symmetry）和位置的分数坐标。字母从下向上排列，最上面的一行对应一般位置，多重度最大，位置的分数坐标也最多。

（1）等价点系：晶胞中相同原子的数目。

（2）一般位置等价点系：不在对称要素上的点及其在布拉菲格子格点上的等价点。

（3）特殊位置等价点系：对称要素上的点及其在布拉菲格子格点上的等价点。

4. Seitz 算符

空间群的操作可以用算符 $\{R|\tau\}$ 表示，即

$$\boldsymbol{r}' = \{R|\tau\}\boldsymbol{r} = R\boldsymbol{r} + \tau, \tag{13.1}$$

其中，R 为旋转、镜面、反演等基本操作，τ 为平移操作，当 $\tau = 0$ 时对应点式操作，$\neq 0$ 是对应非点式操作。

注意：对于几个对称操作不交于一点的情况，要额外考虑平移分量。对于不经过原点的操作，要先将坐标系平移到使操作过原点，再乘对应的矩阵，最后不要忘记将坐标系再平移会原位置。