



1.5 晶体的对称性

对称性的概念：

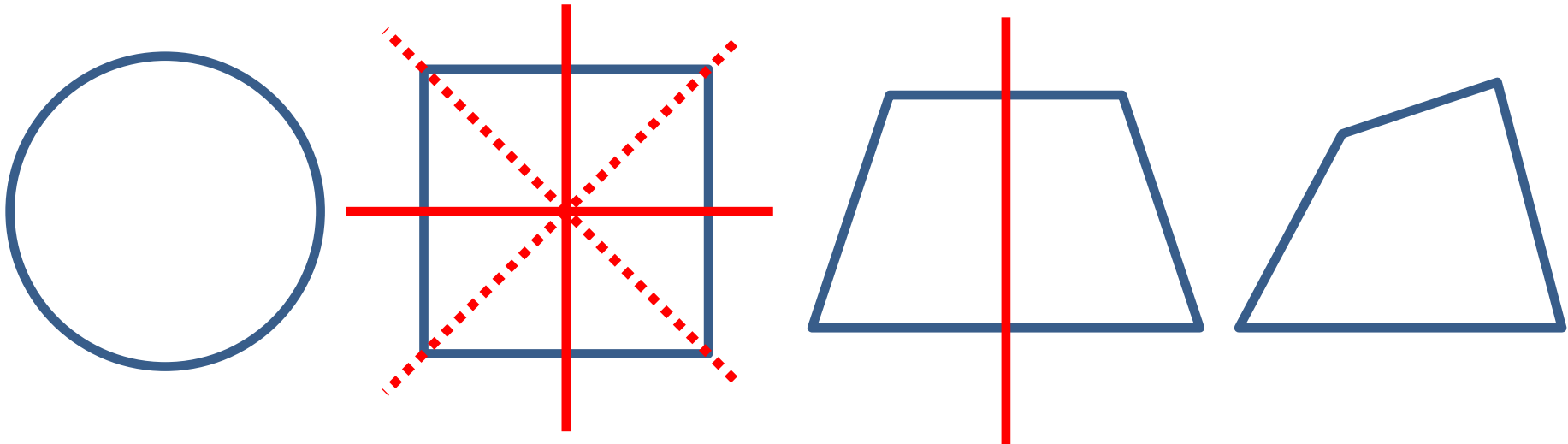
一个物体（或图形）具有对称性，是指该物体（或图形）经过一定的空间操作（线性变换），整个物体（或图形）保持不变的性质。

对称操作：维持整个物体不变而进行的操作称作对称操作。

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。



不同几何形状的对称性



对称操作:

1. 旋转
2. 反射
3. 中心反演



对称操作与线性变换

经过某一对称操作，把晶体中任一点 $X(x, y, z)$ 变为 $X'(x', y', z')$ 可以用线性变换来表示。

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

正交矩阵

$$AA^T = A^T A = E$$

$\{a_{ij}\}$ 矩阵为正交矩阵，保持任意两点间距离不变

一个物体在某一正交变换下不变，称为这个变换为物体的一个对称操作



(1) 旋转对称 (C_n)

若晶体绕某一固定轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以后自身重合，则此轴称为 n 次旋转对称轴。

绕 z 轴旋转 θ 角的正交矩阵

$$A(C_n) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



(2) 中心反演 (C_i)

取中心为原点，经过中心反演后，图形中任一点 (x, y, z)
变为 $(-x, -y, -z)$

中心反演矩阵

$$A(C_i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



(3) 镜像 (m)

如以 $z=0$ 面作为对称面, 镜象是将图形的任何一点 (x, y, z)
变为 $(x, y, -z)$

关于 xy 面的镜像矩阵

$$A(m_z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



(4) 旋转—反演对称 (S_n)

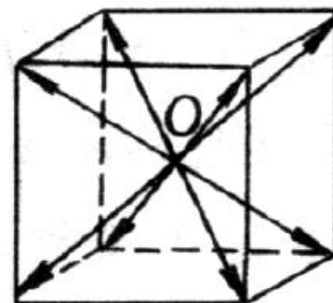
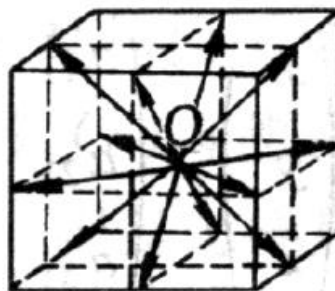
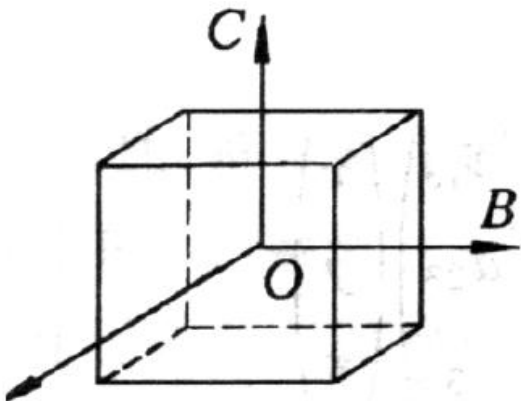
若晶体绕某一固定轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以后，再经过中心反演，晶体自身重合，则此轴称为 n 次旋转—反演对称轴。

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

(5) 恒等操作 (E) : 保持晶体不动



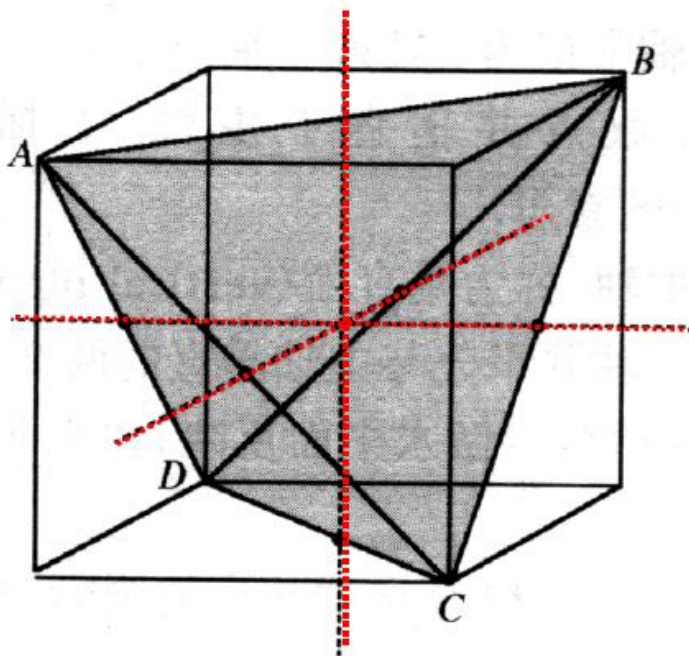
立方体对称性



1. 如(a)图所示3个对称轴，转动 $\pi/2$ ， π ， $3\pi/2$ ，共 9 个对称操作
2. 如(b)图所示6个面对角线，转动 π ，共 6 个对称操作
3. 如(c)图所示4个体对角线，转动 $2\pi/3$ ， $3\pi/4$ ，共 8 个对称操作
4. 恒等操作
5. 以上每个操作都可以再加上中心反演 共 $24 \times 2 = 48$ 个对称操作



正四面体对称性



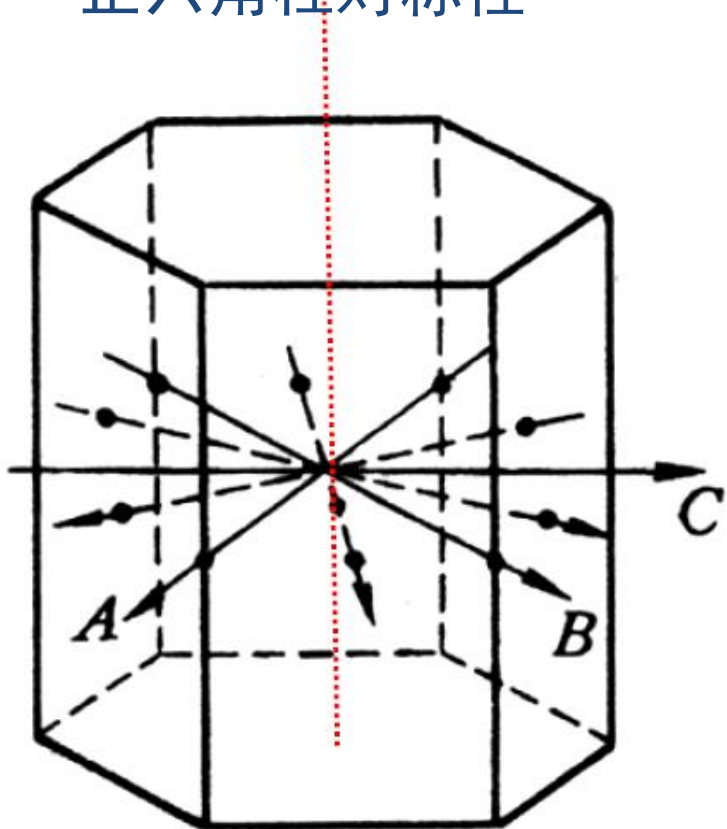
1. 绕立方轴转 π (3个)
2. 绕体对角线转 $2\pi/3$, $4\pi/3$ (8个)
3. 恒等操作
4. 绕立方轴转 $\pi/2$, $3\pi/2$ 再加中心反演 (6个)
5. 绕面对角线转 π , 再加中心反演 (6个)

共24个对称操作

ABCD 组成正四面体



正六角柱对称性



1. 绕中心轴线转动 $\pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3, 5\pi/3$, 共5个对称操作
2. 绕 A, B, C, 轴转动 π , 共三个对称操作
3. 面心连线（虚线），轴转动 π , 共三个对称操作
4. 恒等操作
5. 以上操作加中心反演

共24 个对称操作



对称素

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 重旋转一反演轴，记做 \bar{n} 。

$$\bar{2} = m$$



群 论

数学上看，群代表一组元素的集合

$$G = \{ E, A, B, C, D, \dots \}$$

这些元素被赋予一定的乘法法则，满足下列性质：

1. 若 $A, B \in G$ 则 $AB = C \in G$, 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: $A(BC) = (AB)C$

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。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。



群的几个例子

- 全体整数的加法构成一个群
- 全体非零实数的乘法构成一个群
- 晶体的平移操作
- 晶体的全部对称操作

$$C = B A$$

操作 C 等价于先对物体进行 A 操作，再做 B 操作。



晶体点群

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操作数目，可以证明不论任何晶体，它的宏观对称元素只可能有以下10种对称素：

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

作业：证明晶体中不可能存在 5 重对称轴。

由以上10种对称素组成的对称操作群，一般称为点群



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), $\sigma(m)$ 和 S_4 ($\bar{4}$)

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° ， 45° ， 60° ， 90° 。可以证明总共只能有32种不同的组合方式，称为32 种点群。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—反演轴；

D_n ： n 次旋转轴加上一个与之垂直的 n 个二次轴

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。



C_1 : 晶体无任何对称性

C_2, C_3, C_4, C_6 : n 重转动轴

D_2, D_3, D_4, D_6 : n 重转动轴加上一个与之垂直的 n 个二次轴

$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$: n 重转动轴加上与转动轴垂直的反映面

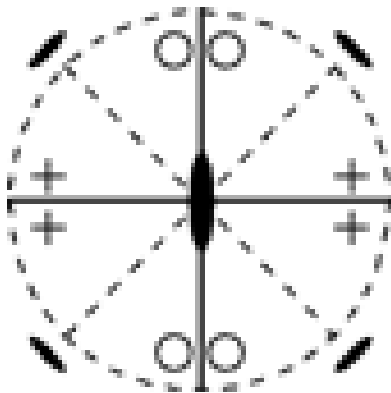
$C_{1h} = C_s$ (一个对称面)

$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$: n 重转动轴加上与 n 个与含转动轴的反映面

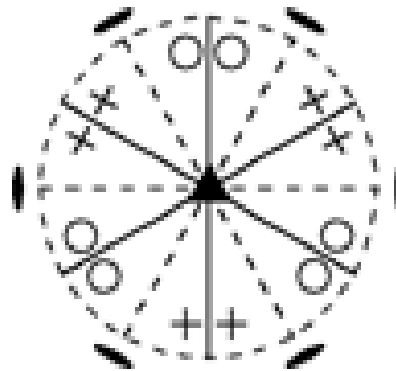


D_{2h} , D_{3h} , D_{4h} , D_{6h} : D群加上与转动轴垂直的反映面

D_{2d} , D_{3d} : D群加上垂直于主轴的两个二次轴的平分面镜面



D_{2d}



D_{3d}

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	$C_{2n}(=S_2)$ $C_{4n}(=S_4)$	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

续 表

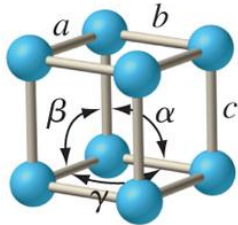
符号	符号的意义	对称类型	数目
T_d	d 的意义与前相同	T_d	1
O	代表 3 个互相垂直的四重旋转轴及 6 个二重、4 个三重的转轴	O, O_h	2
共 计			32



1.4 7大晶系

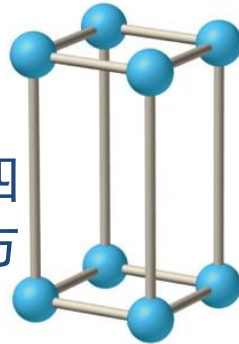
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

立方



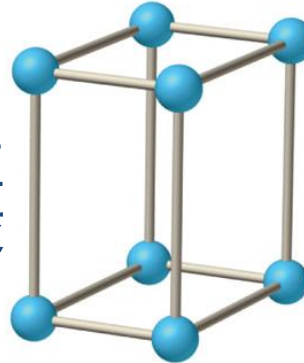
Simple cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

四方



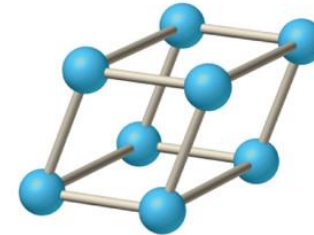
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

正交



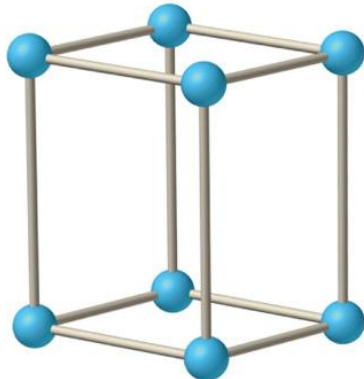
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

三角



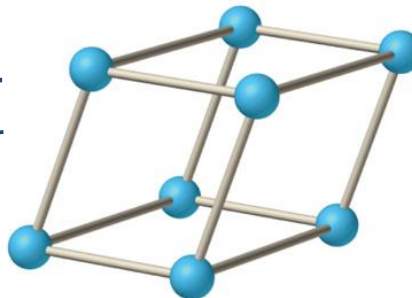
Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

单斜



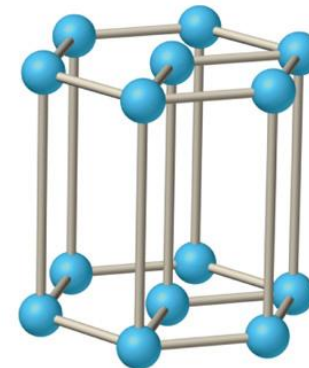
Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^\circ$

三斜



Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

六角

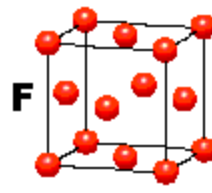
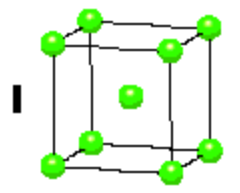
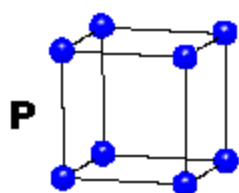


Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

立方

CUBIC

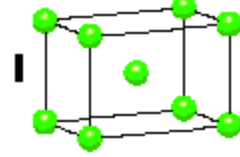
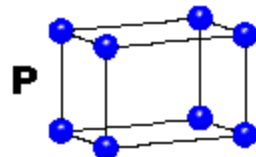
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



四方

TETRAGONAL

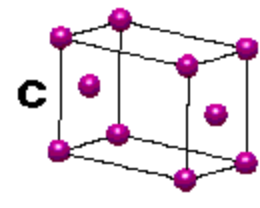
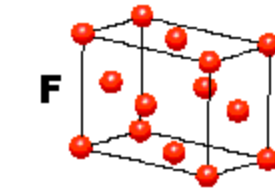
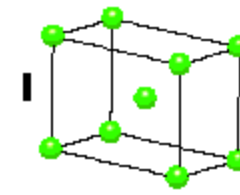
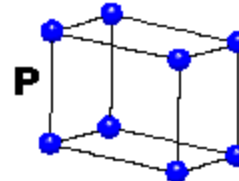
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



正交

ORTHORHOMBIC

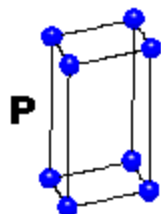
$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



六角

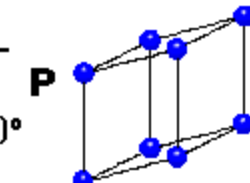
HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

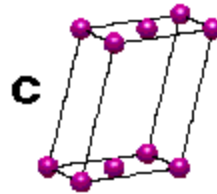
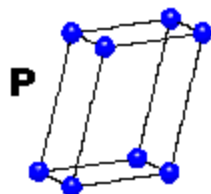


三角

单斜

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



三斜

TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices



对称性的重要性

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2个参量表示。立方晶系只需要一个参量表示。

举例：介电常数，电极化

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	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	C_2 、 C_s 、 C_{2h}	P、C
正交	三个 C_2 或 C_s	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	D_2 、 C_{2v} 、 D_{2h}	P、C、I、F
三方	唯一 C_3 或 S_6	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	C_3 、 S_6 、 D_3 C_{3v} 、 D_{3d}	P
四方	唯一 C_4 或 S_4	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	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	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	C_6 、 C_{3h} 、 C_{6h} 、 D_6 、 C_{6v} 、 D_{3h} 、 D_{6h}	H
立方	四个 C_3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	T 、 T_h 、 T_d O 、 O_h	P、I、F



立方晶系连续畸变 得到七个晶系

立方晶系
到三斜晶
系的逐步
变化:

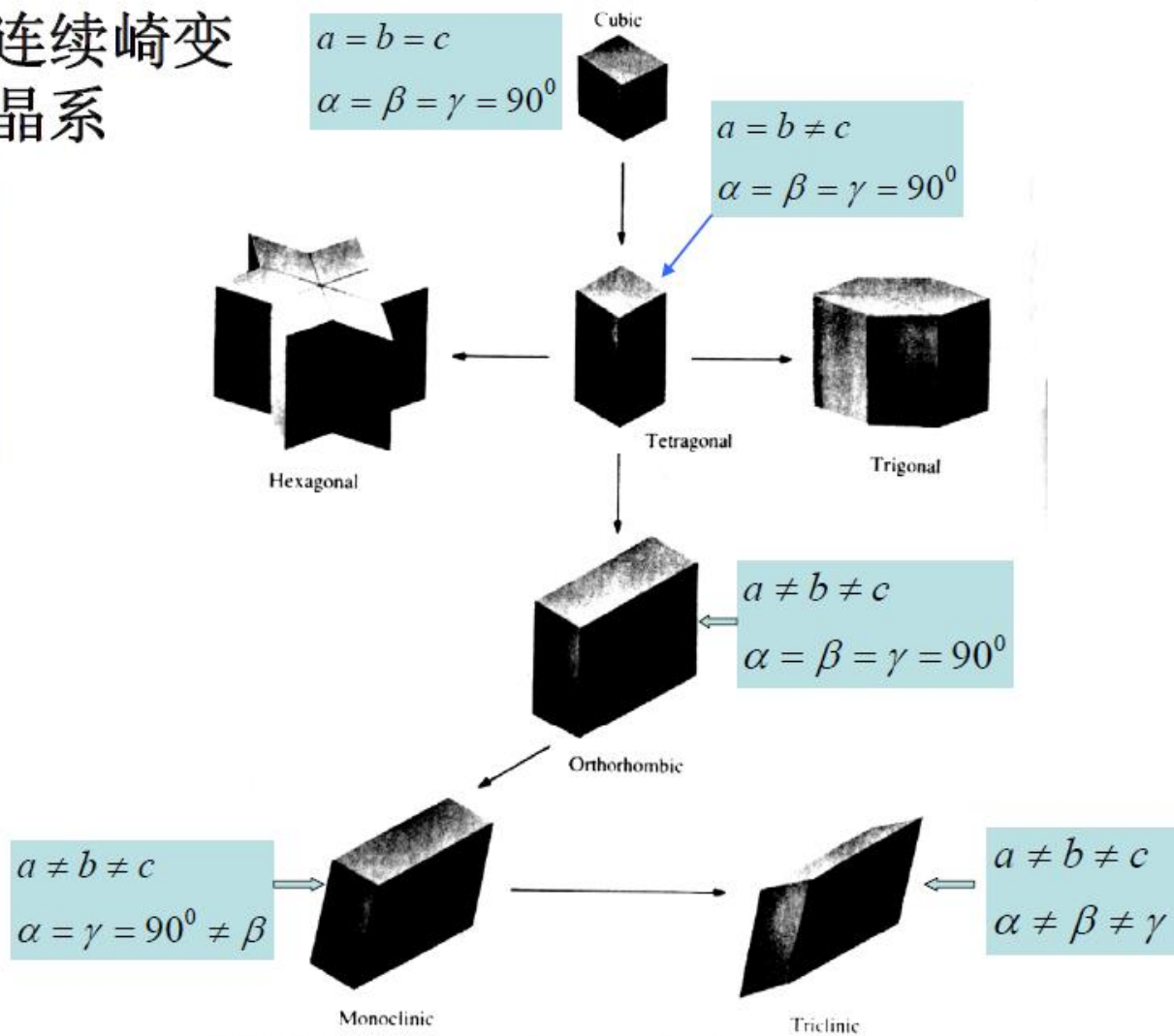


Figure 1-22 The seven crystal systems in three dimensions, obtained by successive distortions of a cube. After A. Nussbaum, *Semiconductor Device Physics* (Prentice-Hall, 1962).



空间群

空间群：晶格的全部对称操作构成空间群，包括平移，转动，反演，镜面。

空间群分为两类：

1. 简单空间群（点空间群）
2. 复杂空间群（非点空间群）

点空间群=平移群+点群操作 ($R | t_{l1,l2,l3}$)

简单晶格具有的空间群 （73 种点空间群）



2. 复杂空间群（非点空间群）

复式晶格中如有性质相同的原子，它们的空间群有时可以是复杂的空间群。如金刚石结构

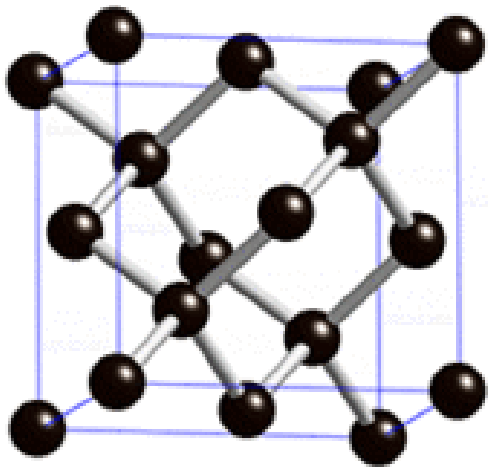
非点空间群操作 $(\mathbf{R}|\mathbf{t})$

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{R}} + \mathbf{t}_{l1,l2,l3} \quad \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{R}} \text{ 滑移}$$

不同的空间群总共有230种

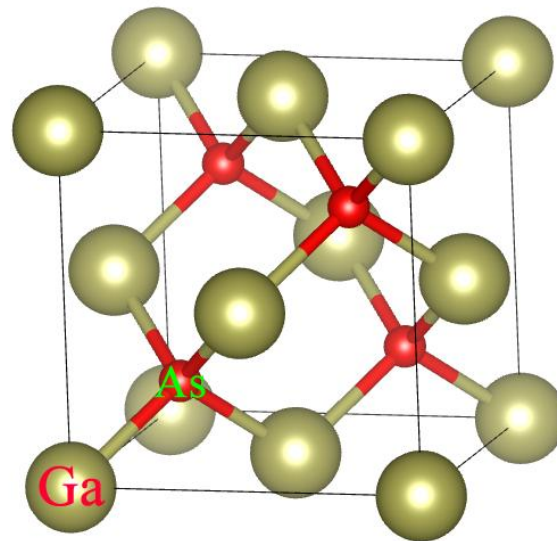


闪锌矿结构



金刚石结构

C, Si, Ge 等IV族元素



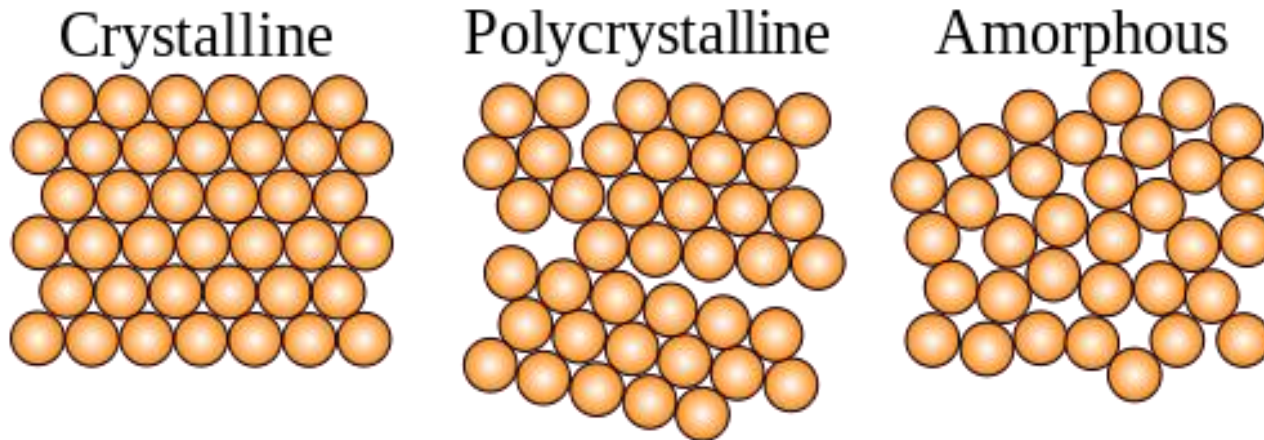
闪锌矿结构

InAs, GaAs, InP 等III-V族
元素化合物



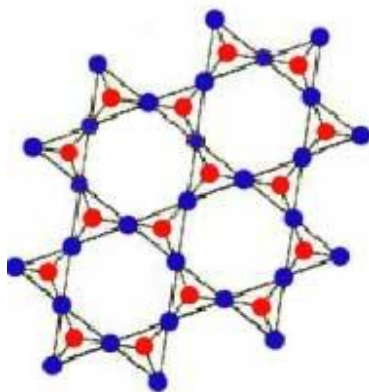
1.6 非晶与准晶

- 晶体：周期性排列，长程序
- 非晶：不具有周期性，无长程序，但有短程序



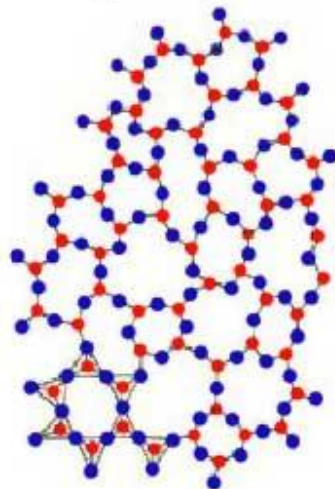


Crystalline SiO_2
(Quartz)



水晶

Amorphous SiO_2
(Glass)

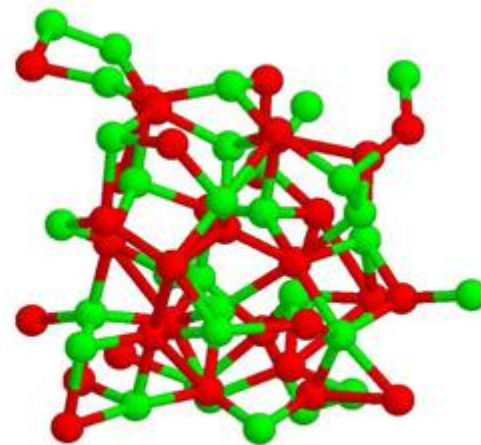


玻璃

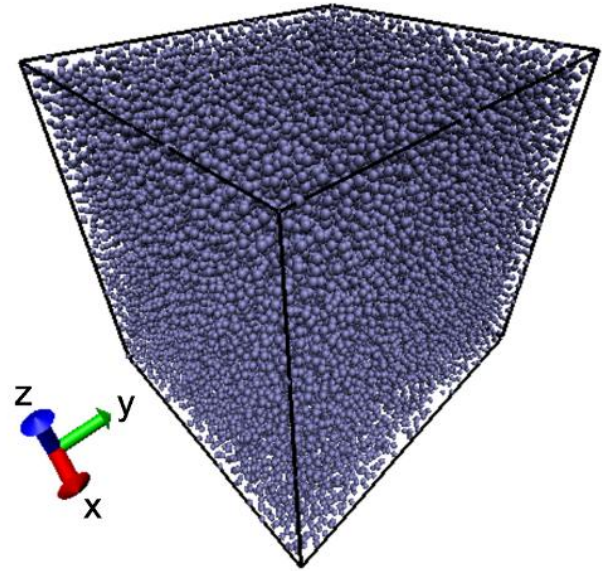
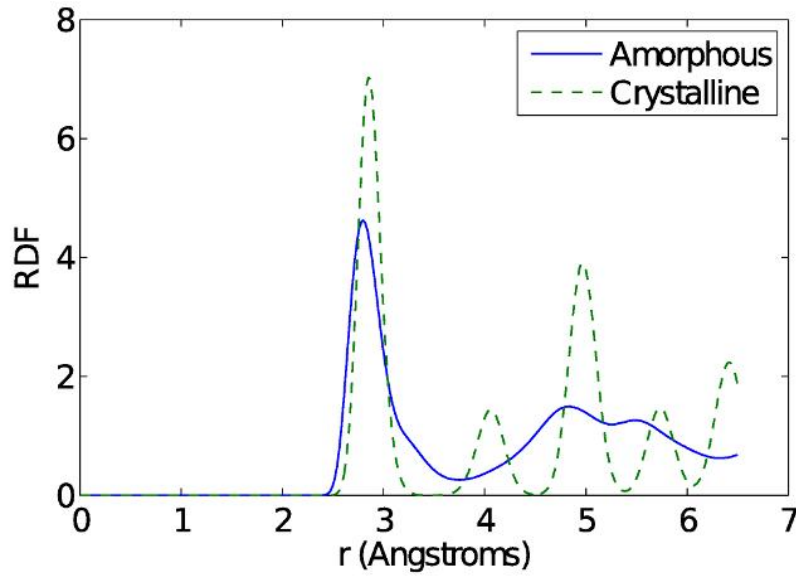
● Si ● O



(a) Crystalline InP



(b) Amorphous InP



$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

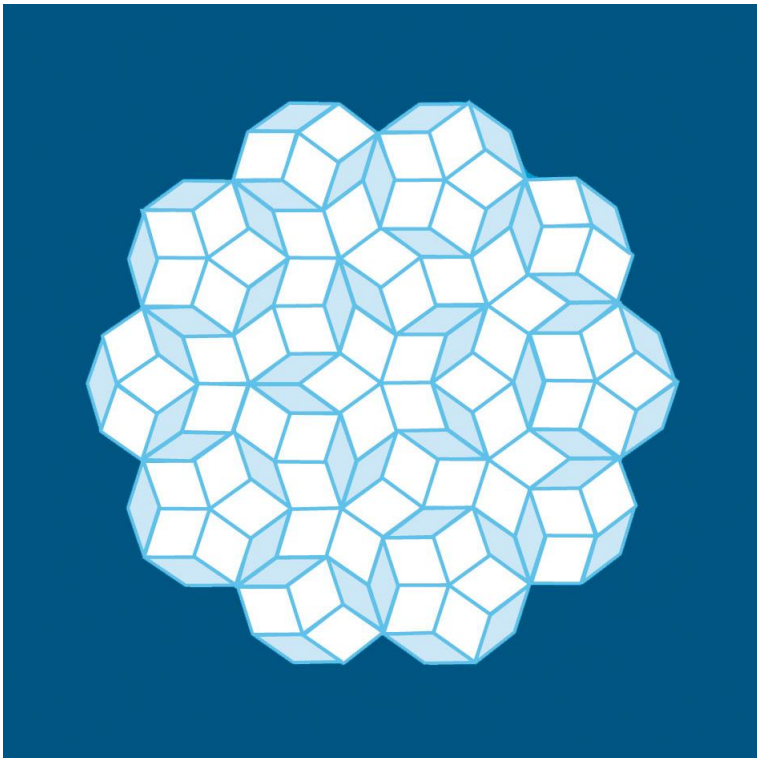
晶体与非晶材料径向分布函数(RDF)对比



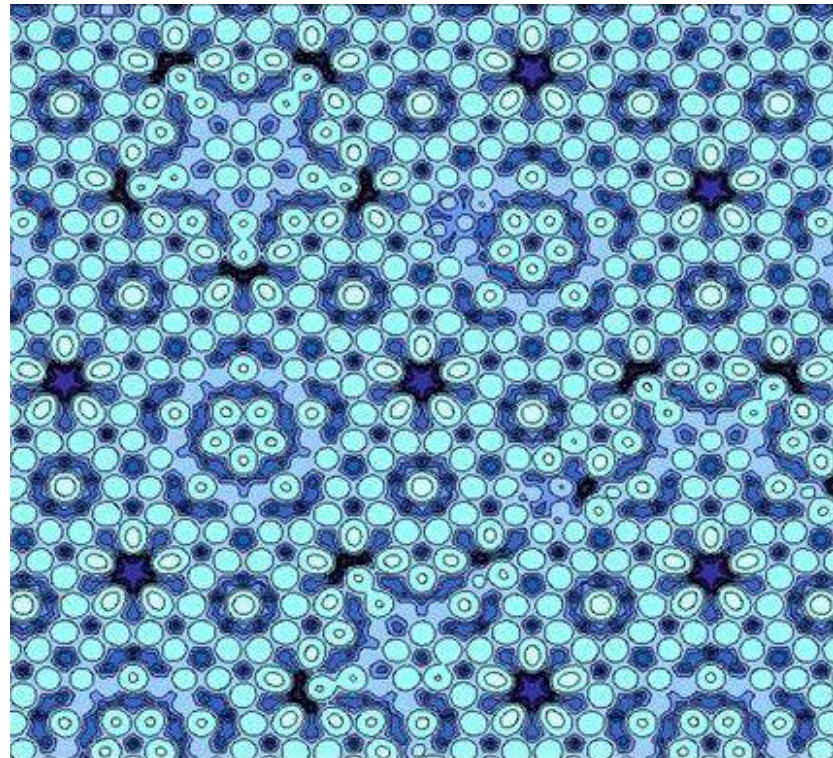
准晶

- 1982年，以色列科学家Shechtman在急冷 Al_6Mn 合金中发现五次对称衍射图，与传统的晶体材料衍射图样完全不同（晶体中只存在2，3，4，6次转动轴）。
- 开始被认为是孪晶，但后来认识到是一种新的固体形式
- 2011年10月5日，诺贝尔化学奖授予了Shechtman，表彰他上个世纪80年代发现了准晶，拓展了整个晶体学界的知识域

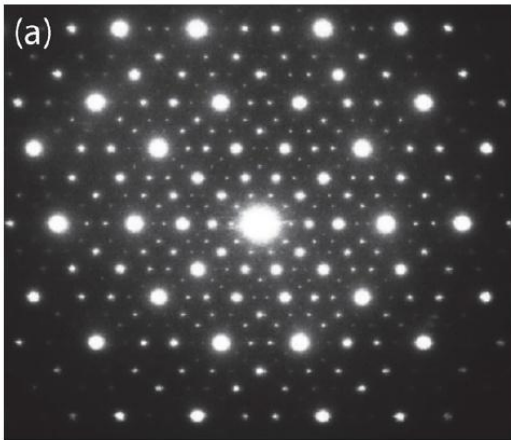
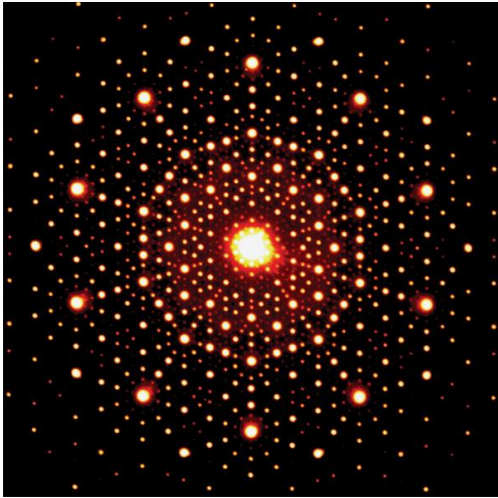
准晶是一种介于晶体和非晶体之间的固体。准晶体具有与晶体相似的长程有序的原子排列；但是准晶体不具备晶体的平移对称性。根据晶体局限定理（crystallographic restriction theorem），普通晶体只能具有二次、三次、四次或六次旋转对称性，但是准晶的布拉格衍射图具有其他的对称性，例如五次对称性或者更高的如六次以上的对称性



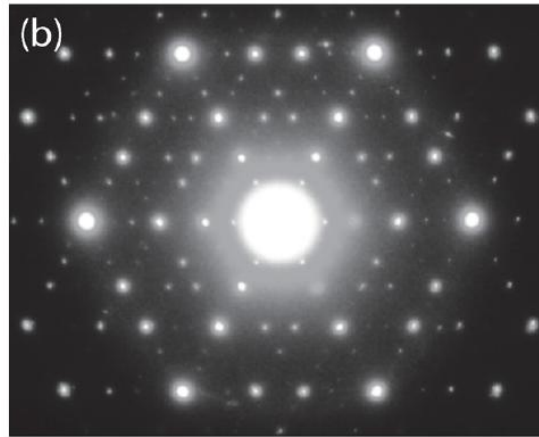
二维空间的Penrose拼图



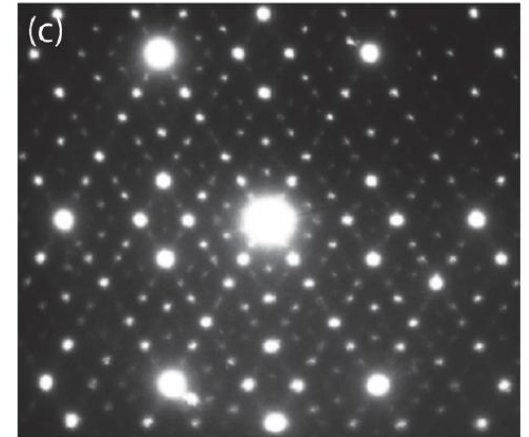
银铝合金准晶的原子模型



5重轴



3重轴



2重轴



作业 1

1. 写出体心立方和面心立方晶格的原胞基矢
2. 画出立方晶格的 (100) , (110) , (111) , $(-1, 11)$ 和 (211) 面。
3. 利用对称性推导立方晶格的介电常数张量形式
4. 证明晶体中不存在5重对称轴

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	$C_{2v} (= S_4)$ $C_{4v} (= S_6)$	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

续 表

符号	符号的意义	对称类型	数目
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