



蘇州大學

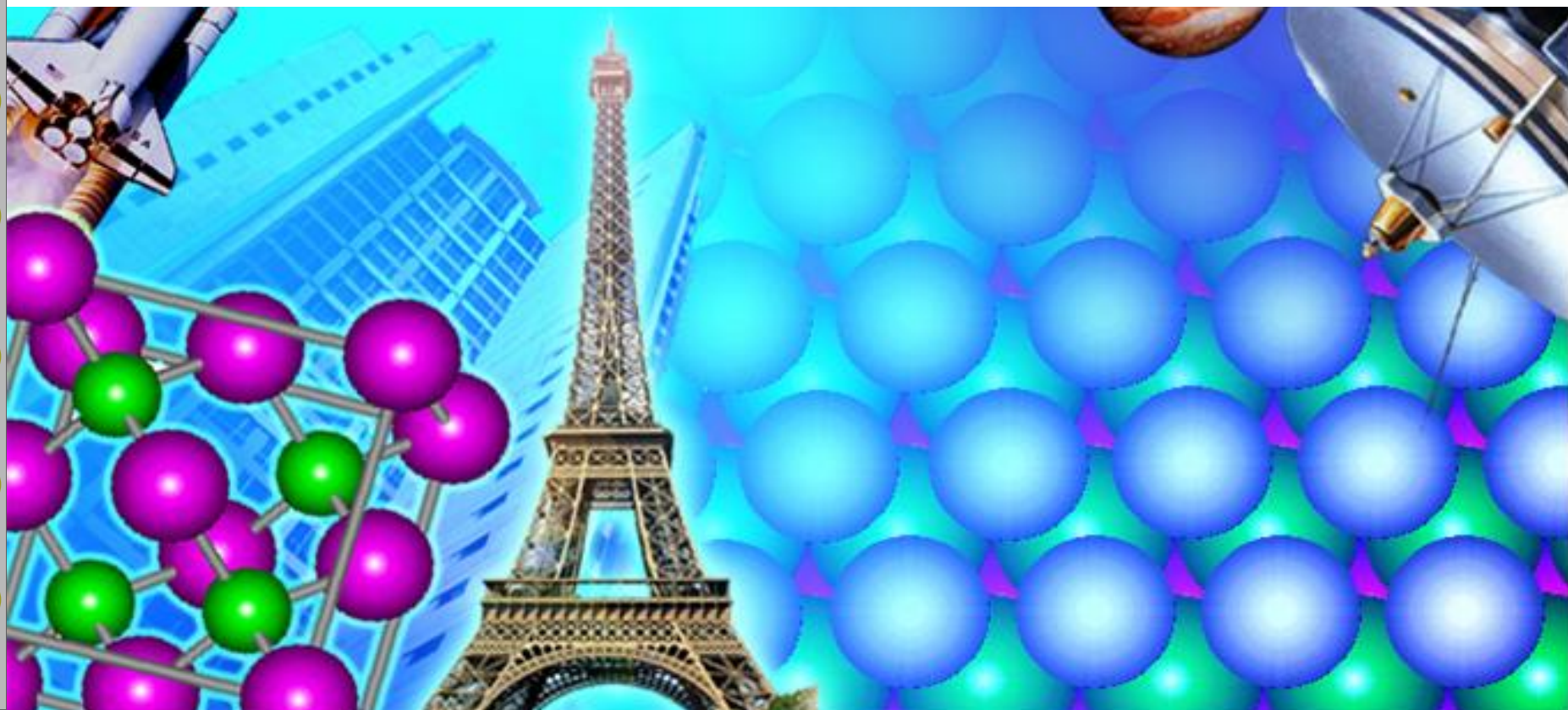
SOOCHOW UNIVERSITY

# 《结构化学》第七章

樊建芬

## 第七章 晶体结构的点阵理论

### Chapt 7 Lattice Theory of Crystal Structure



## § 7.1 晶体的点阵结构与晶体的缺陷

7.1.1 晶体概述 ▶

7.1.2 晶体的点阵结构理论 ▶

## § 7.2 晶体结构的对称性

7.2.1 晶体的宏观对称性 ▶

7.2.2 晶体宏观对称性的分类 ▶

7.2.3 晶体的微观对称性 ▶



## 绚丽多姿的晶体



名称：精古美玉髓  
产地：（美国）加利福尼亚

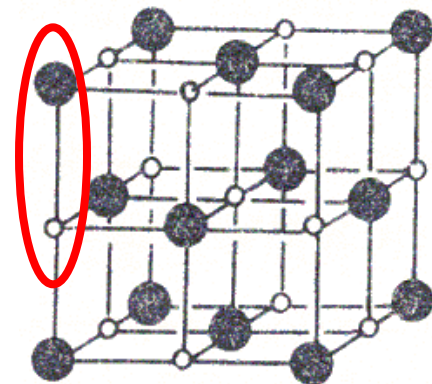


名称：绿帘角闪  
产地：（美国）加利福尼亚





固态物质按其原子（或分子、离子）在空间排列是否长程有序分成**晶态和无定形两类**。



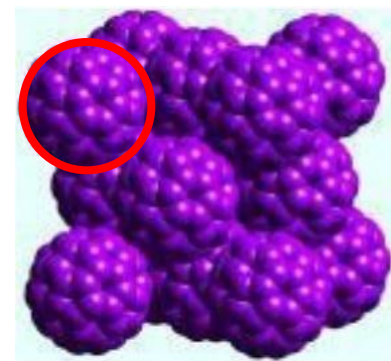
NaCl晶体

## § 7.1 晶体的点阵结构与晶体的缺陷

### 7.1.1 晶体概述

#### 7.1.1.1 晶体及其特性

晶体是由原子(离子、分子)或基团(分子片段)在空间**按一定规律周期重复**地排列构成的固体物质。

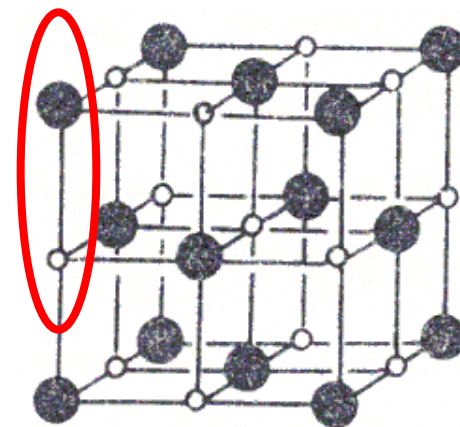
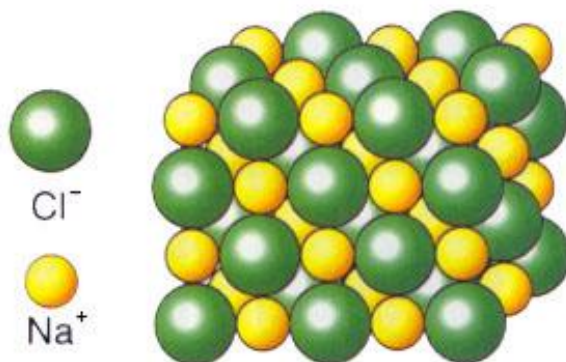
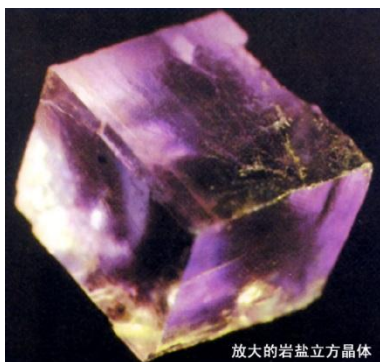
 $C_{60}$ 晶体结构





晶体的内部质点(分子、原子或离子等) 在空间有规则地排列。

### 食盐(NaCl)的晶体结构



理想晶体也可以看成是由一个**基本单位**在空间按一定的规则周期性无限重复构成的。



## 晶体特性：

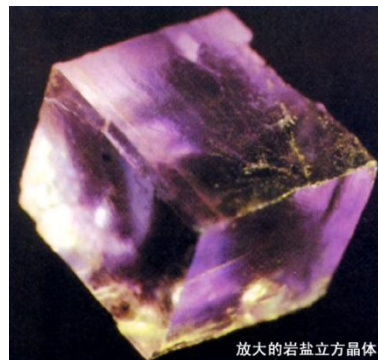
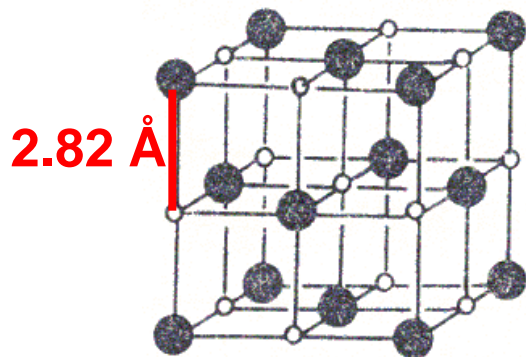
### 1. 自范性：自发地形成多面体外形。

自发形成晶面，晶面相交成为晶棱，晶棱会聚成顶点，由此形成多面体外形。



### 2. 均匀性：晶体各部分的宏观性质完全相同。

晶体中原子周期性排布，由于周期极小，宏观分辨不出微观的不连续性。



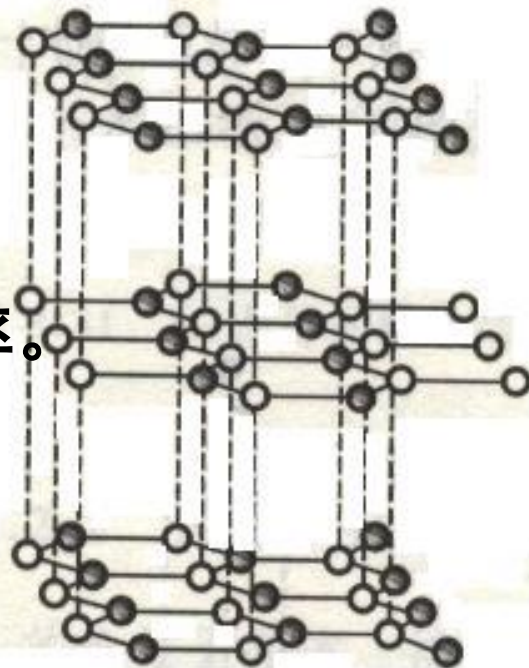


### 3.各向异性：晶体在不同方向的性质可能各不相同。

晶体内部三维的结构基元可能在不同方向上原子、分子的排列与取向不同。

例：石墨晶体，层状结构，

层向的电导率 $\gg$ 与层相垂直方向的电导率。



### 4.确定的熔点：

因为微粒规整排列。

NaCl晶体的熔点为801  $^{\circ}\text{C}$

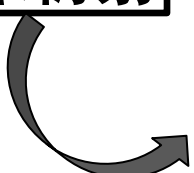


其它：对称性、衍射特性、晶体缺陷等。

当**电磁波**照射到晶体上时，被晶体中原子散射，各散射电磁波之间产生互相干涉现象，称为晶体的**衍射特性**。**可用于晶体结构的测定。**

人们通常利用**光子衍射**、**中子衍射**和**电子衍射**来研究晶体结构。

单晶衍射、**粉末衍射**...

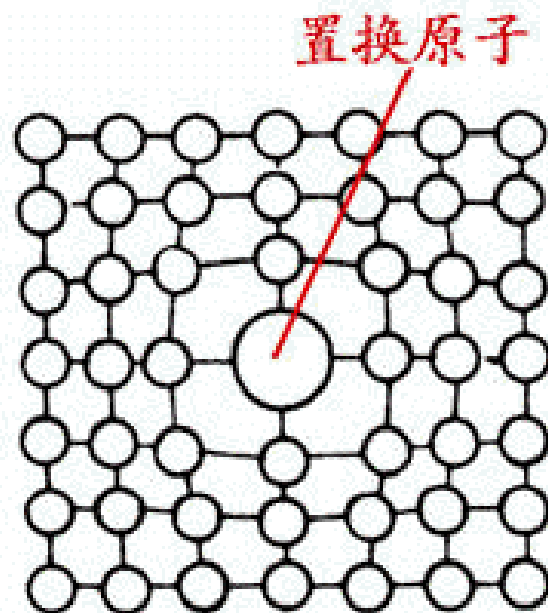
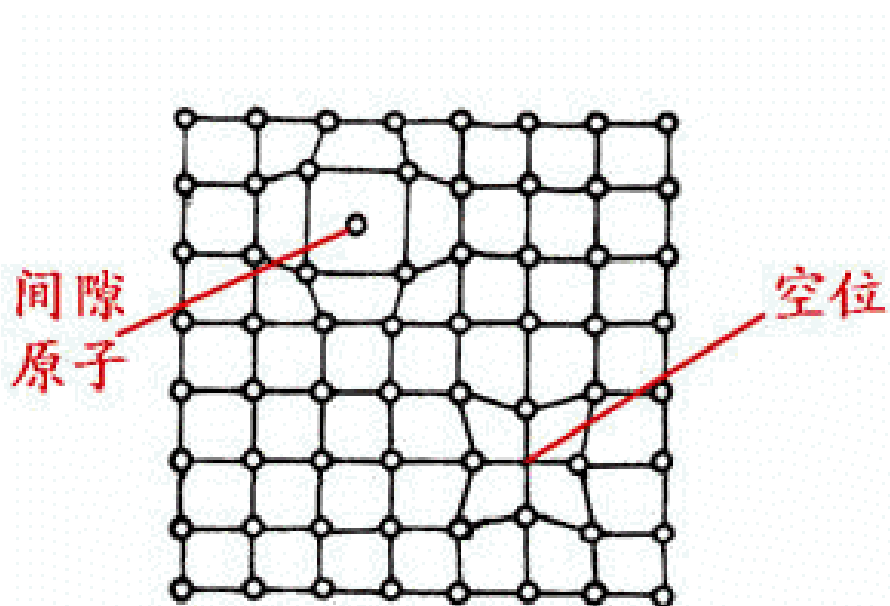


样品多是多晶体块或单晶粉末，它不仅能测定单晶体，而且也能有效地测定多晶体



## 晶体缺陷

在实际的晶体中，由于晶体形成条件、原子的热运动及其它条件的影响，原子的排列与完整周期性点阵结构的**偏离**就是**晶体中的缺陷**。 点、线、面、体缺陷。



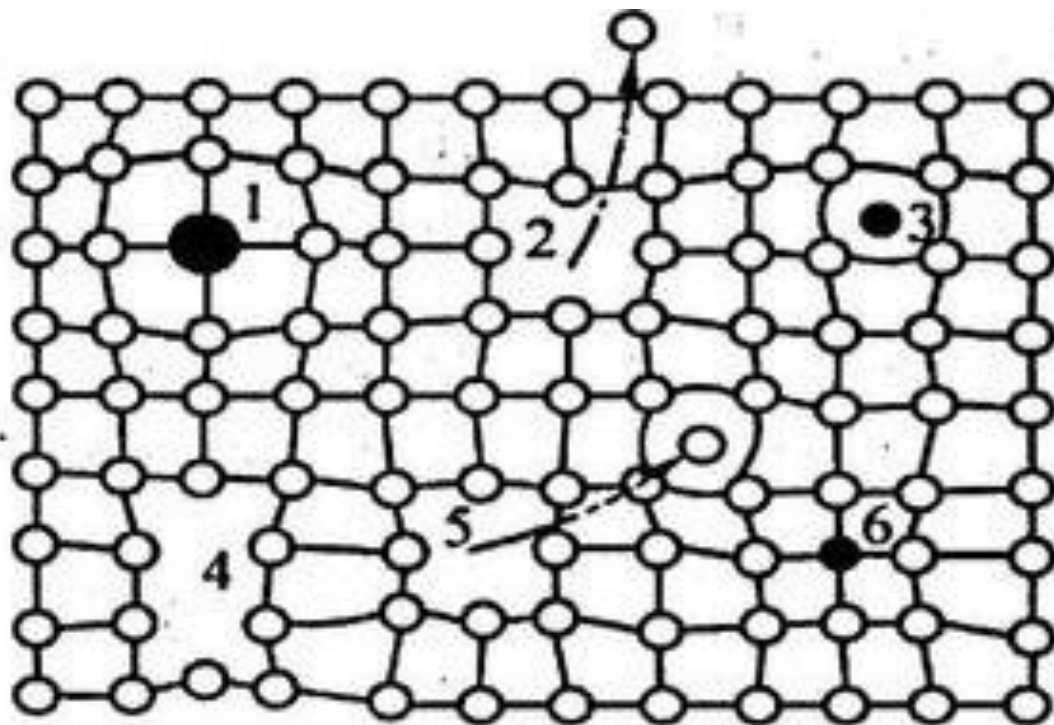
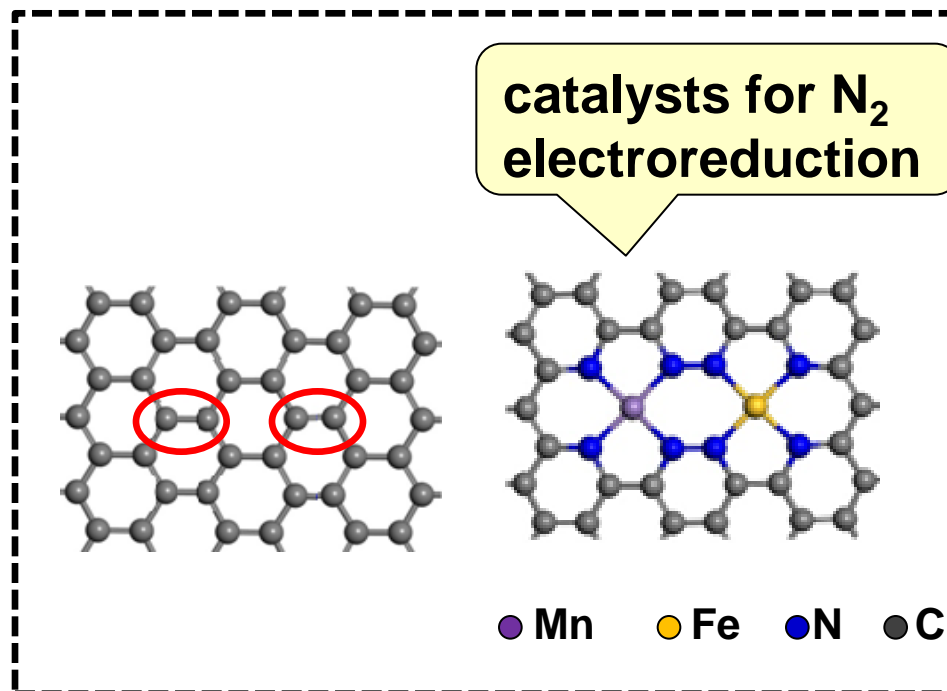
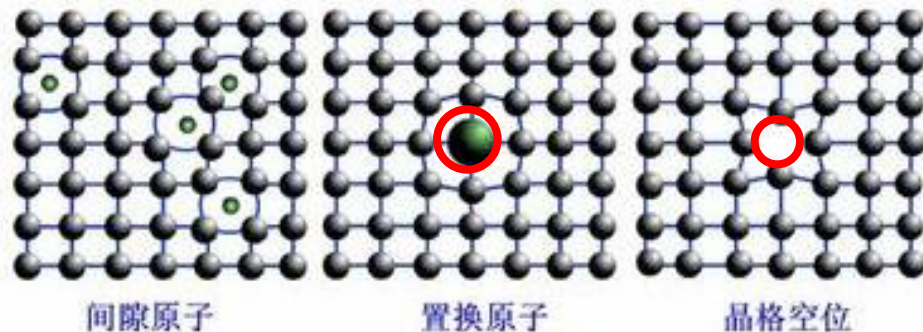


图 1.37 晶体中的各种点缺陷

1—大的置换原子； 2—肖脱基空位； 3—异类  
间隙原子； 4—复合空位； 5—弗兰克尔空位；  
6—小的置换原子



晶体缺陷的存在对晶体的性质会产生明显的影响。**实际晶体或多或少都有缺陷**。适量的某些点缺陷的存在可以大大增强半导体材料的**导电性**和发光材料的**发光性**，起到有益的作用；而位错等缺陷的存在，会使材料易于断裂，比近于没有晶格缺陷的晶体的**抗拉强度**，降低至几十分之一。



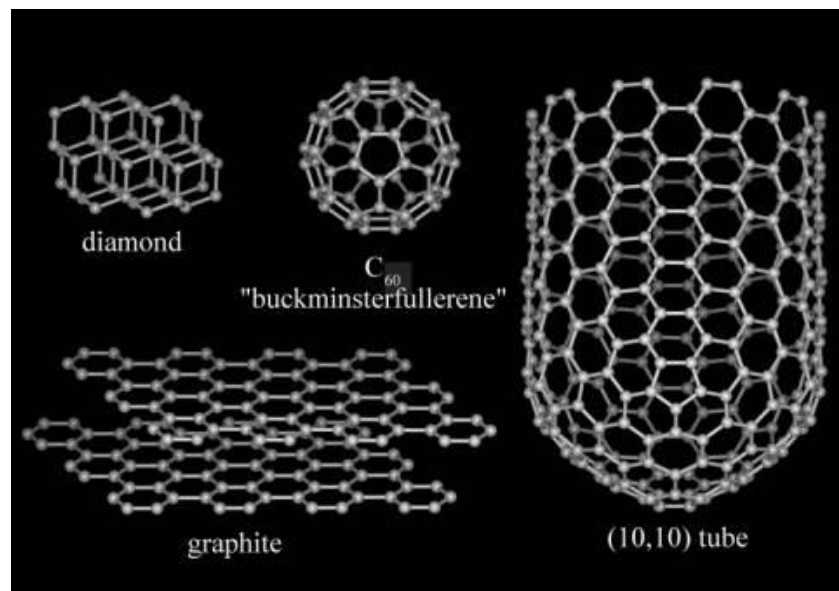


## 7.1.1.2 晶体的同素异构及其应用示例

### (1) 同素异构

同一种原子或基团可能形成不同结构的晶体。

例：金刚石、石墨和 $C_{60}$ 等是碳的同素异构体。



### (2) 人工智能材料

#### 形状记忆合金

50%钛和50%镍形成的合金，称为镍钛诺尔。

这类合金能够记住自己的形状，对它进行变形后，它仍能恢复自己原来的形状。

不同条件下形成的同素异构体，出现了相变和逆相变而使其具有了形状记忆功能。







## 7.1.2 晶体的点阵结构理论



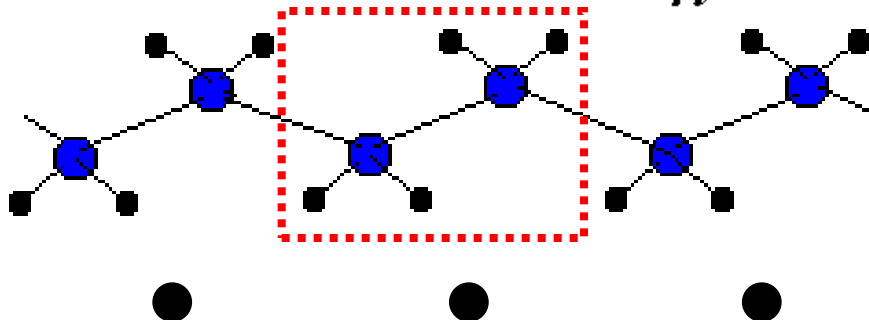
晶体空间结构的数学描述形式

### 7.1.2.1 点阵和结构基元

#### (1) 点阵和平移

将晶体中重复的**结构单元**用一个**点**表示，这些点在空间按周期性排列，就构成一个**点阵**。

例：聚乙烯  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$



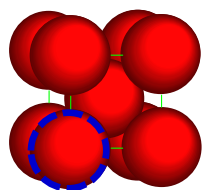


## (2) 结构基元

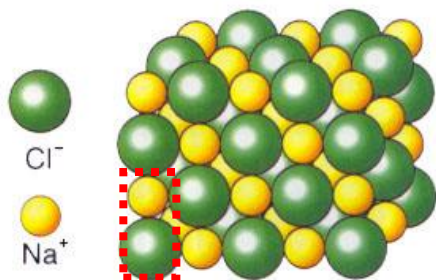
点阵点所代表的具体内容，  
如上例中，点阵点代表 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ 。

晶体中所有基本单位（也称基元，motif）的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。

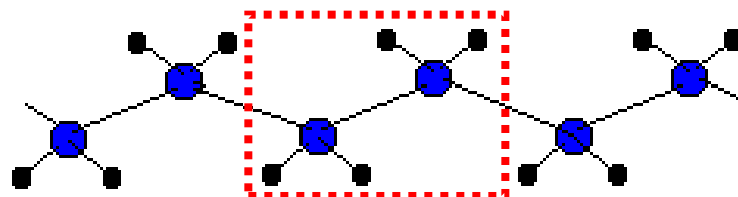
基元可以是单个原子，也可以是一组相同或不同的原子。



$\alpha\text{-Fe}$



NaCl晶体



聚乙烯  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$

晶体结构 = 点阵 + 结构基元

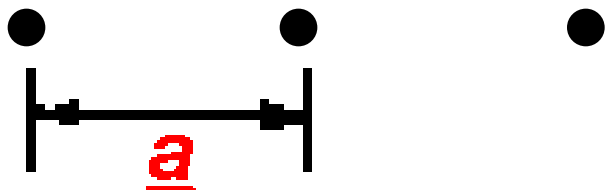
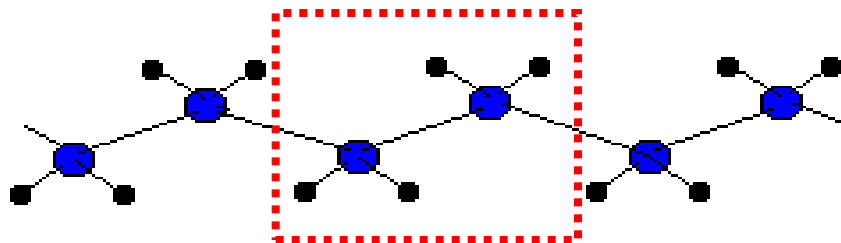
● 的分布 ●



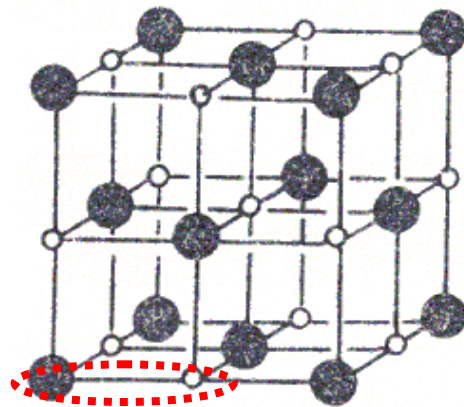
### (3) 直线点阵

例：NaCl晶体中一条晶棱上原子排列：

例：聚乙烯  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$



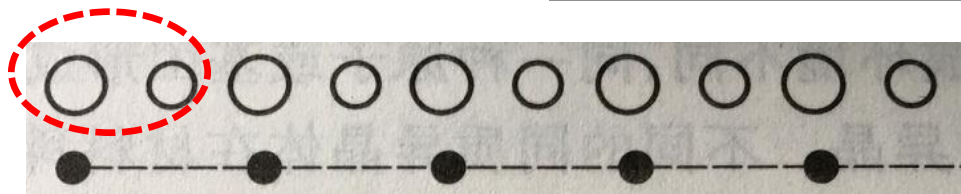
$\underline{a}$  为素向量,  $m\underline{a}$  为复向量 ( $m=1,2,3,\dots$ )



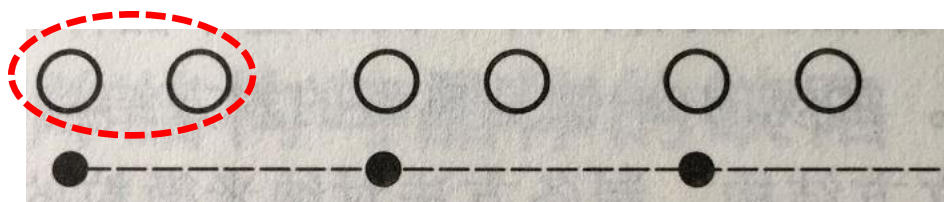
NaCl晶体

任意两个点相连可得一向量，  
按此向量平移能使它复原。  
即点阵具有平移操作对称性。

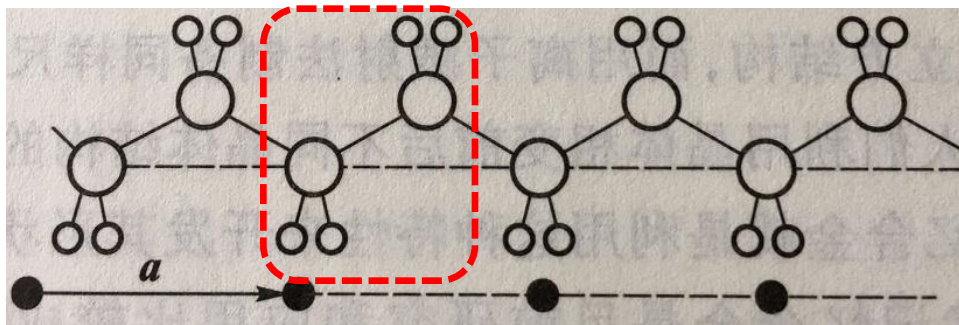
平移群:  $T = m\underline{a}$



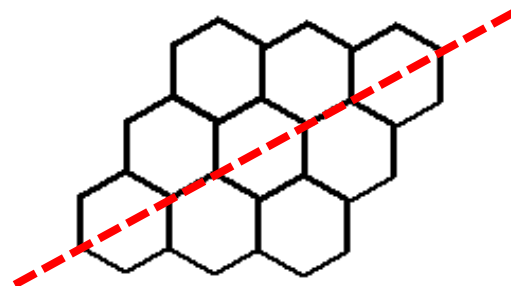
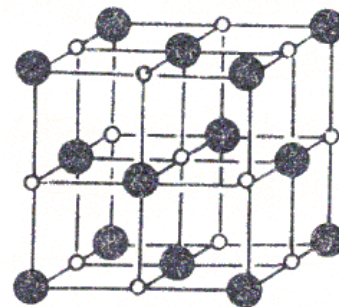
NaCl晶体的晶棱



石墨某方向上C原子的排列



聚乙烯长链  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$



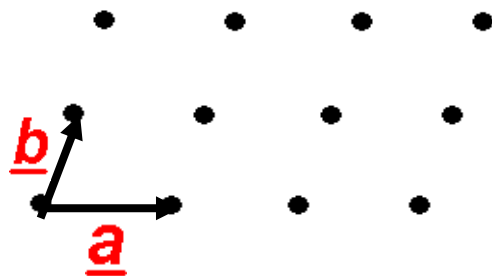
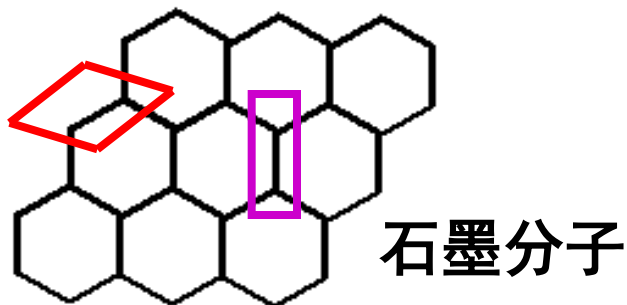
以上三种情况都抽象出来了一维点阵，但是其中的“点阵点”代表的结构基元内容不一样。共同之处都存在一维平移操作。



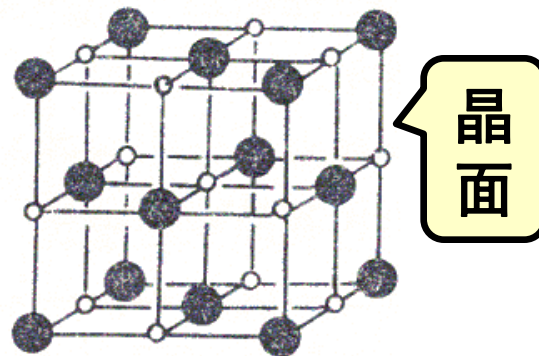


## (4)平面点阵

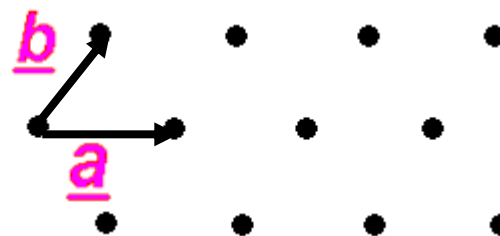
平面构型的晶体分子  
或晶体的某个晶面，ect.



NaCl  
晶胞



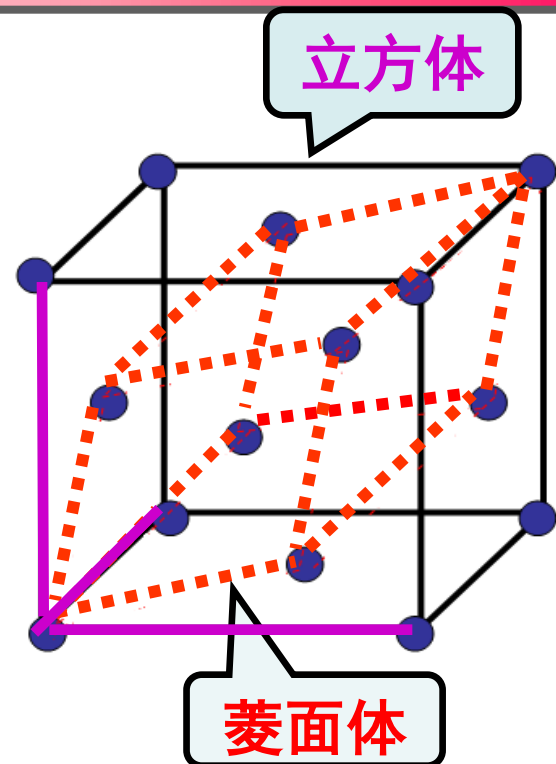
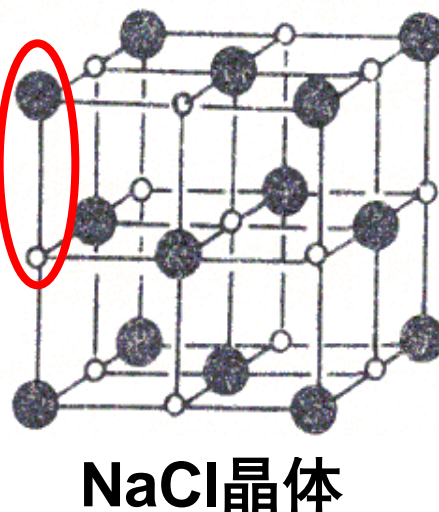
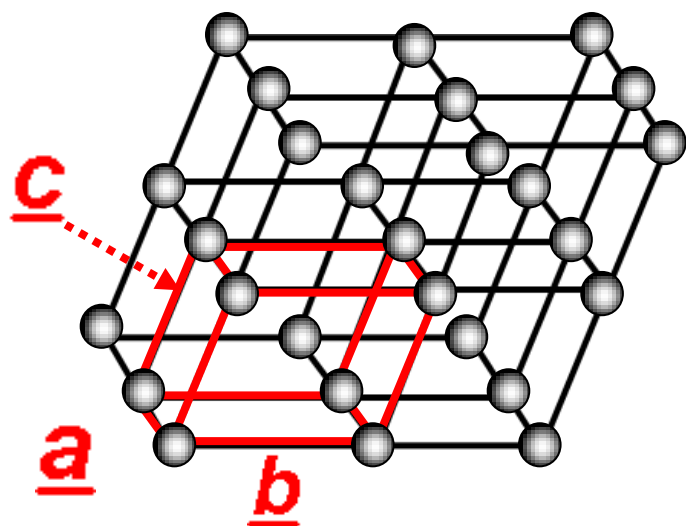
石墨分子，选取不同的结构单元，  
可能导致不一样的点阵结构，  
应如何选呢？



平移群:  $T = m\underline{a} + n\underline{b} \quad \begin{cases} m=1,2,3\dots \\ n=1,2,3\dots \end{cases}$



## (5)空间点阵 —— 三维晶体结构



平移群:  $T = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}$

$$m = 1, 2, 3 \dots$$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

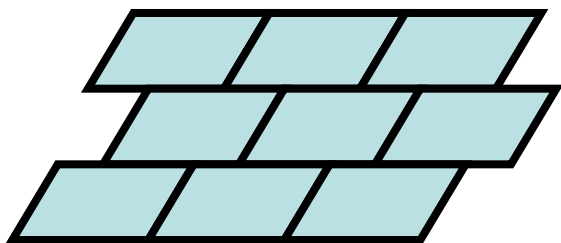
$$p = 1, 2, 3 \dots$$

选择不同的素向量，  
六面体形状不同。  
那么如何选？

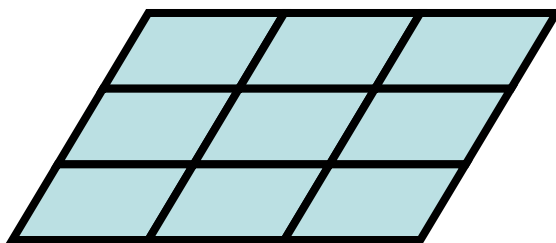


## 7.1.2.2 晶胞及晶胞二要素

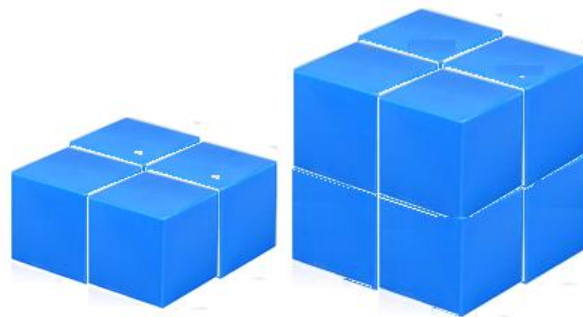
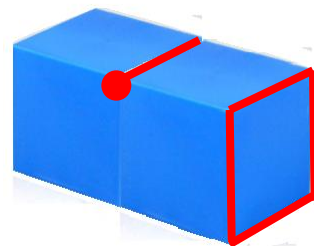
(1) 晶胞：晶体结构的基本重复单位。  
六面体，并置堆砌构成晶体。



非并置堆砌



并置堆砌



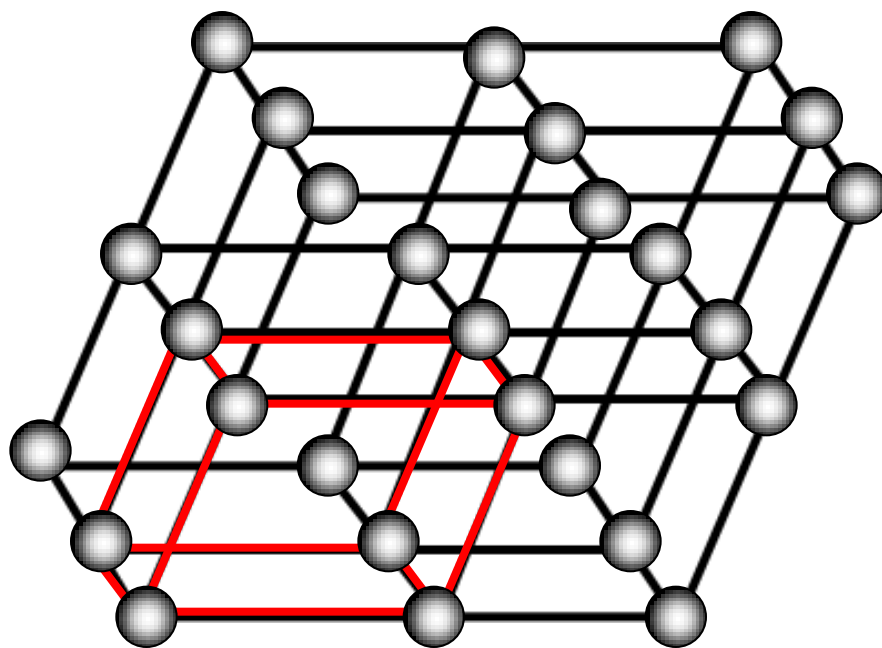
顶点：8个晶胞共享  
边：4个晶胞共享  
面：两个晶胞共享

晶胞

{ 素晶胞：含结构基元(点阵点)：1个  
复晶胞：含结构基元(点阵点)： $\geq 2$ 个



## 晶胞内点阵点数目计算



### 点阵点分摊

顶点..... $1/8$

棱上点..... $1/4$

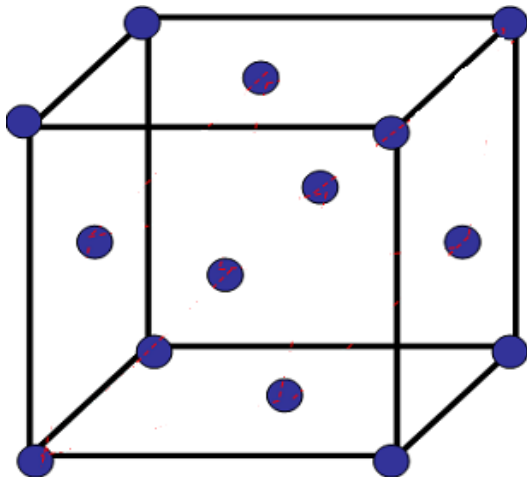
面上点..... $1/2$

体内点..... $1$



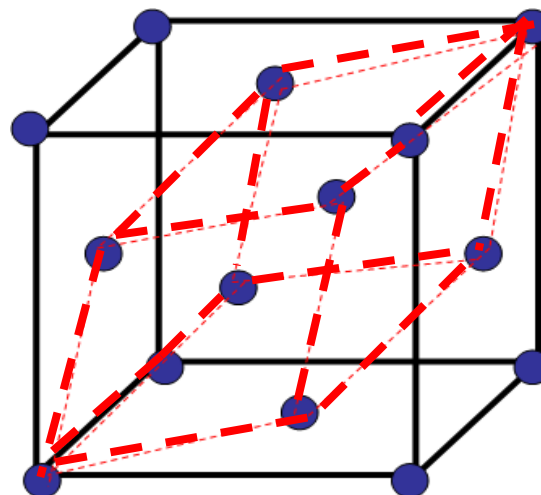


例:立方面心点阵



$$\text{点阵点} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

立方体： 复晶胞



$$\text{点阵点} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

菱面体： 素晶胞

同一晶体，选择素向量不同，可得到不同形状的晶胞。



**正当晶胞** —— 对称性高、含结构基元少的晶胞

晶轴的夹角  
优先考虑 $90^\circ$ 、 $60^\circ$  ...

优选素晶胞  
其次复晶胞

### Notes:

- ① 优先考虑对称性;
- ② 对称性相同时, 优先选择素晶胞

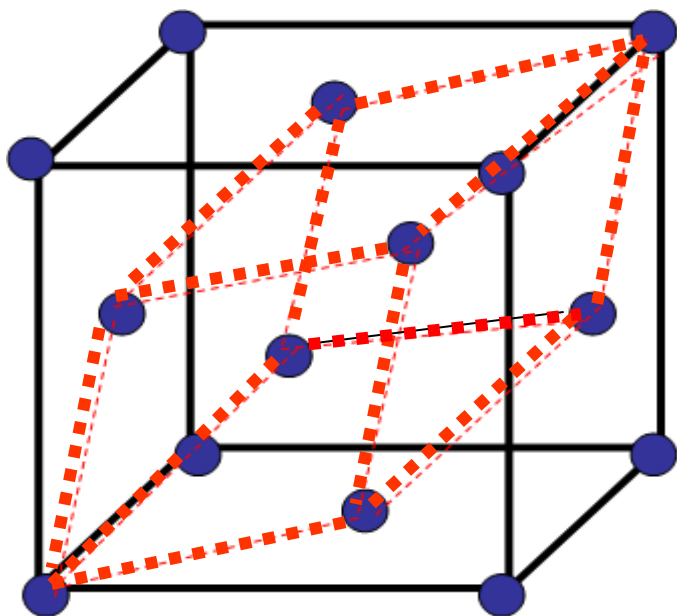
晶胞 { **素晶胞**: 含结构基元(点阵点)1个  
**复晶胞**: 含结构基元(点阵点)  $\geq 2$ 个

**正当晶胞**: 对称性高、含结构基元少的晶胞.  
可能是素晶胞, 也可能是复晶胞。



例1：立方面心点阵

P185 图7.22



对称性高

立方体：  
复晶胞

正当晶胞

$$\text{点阵点} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

菱面体：  
素晶胞

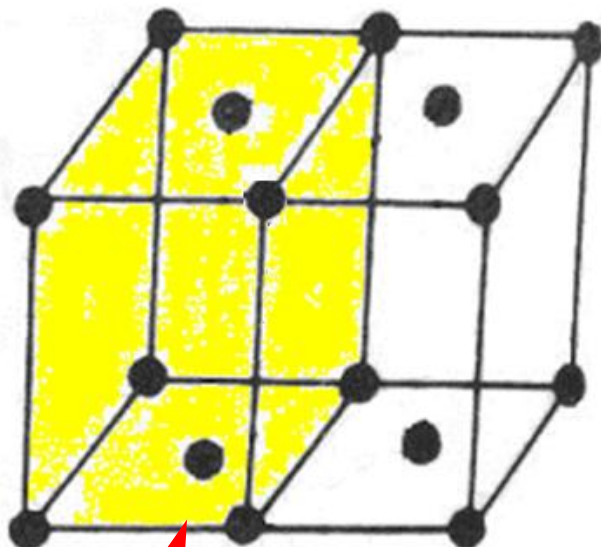
×

$$\text{点阵点} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$



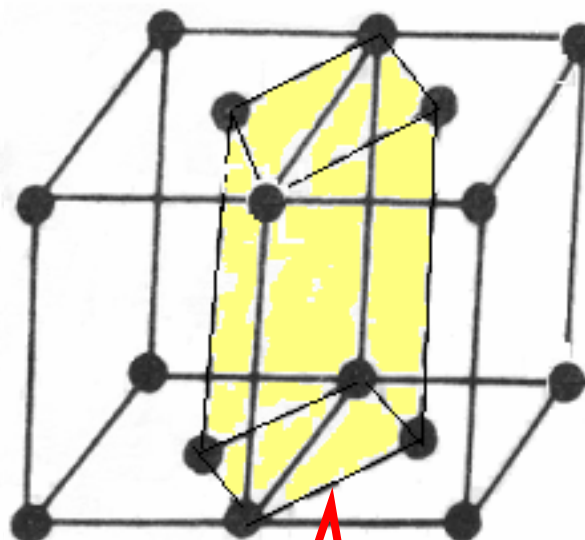
例2：底心四方点阵

P185 图7.22



底心四方  
复晶胞

×



简单四方  
素晶胞

正当晶胞

对称性相同

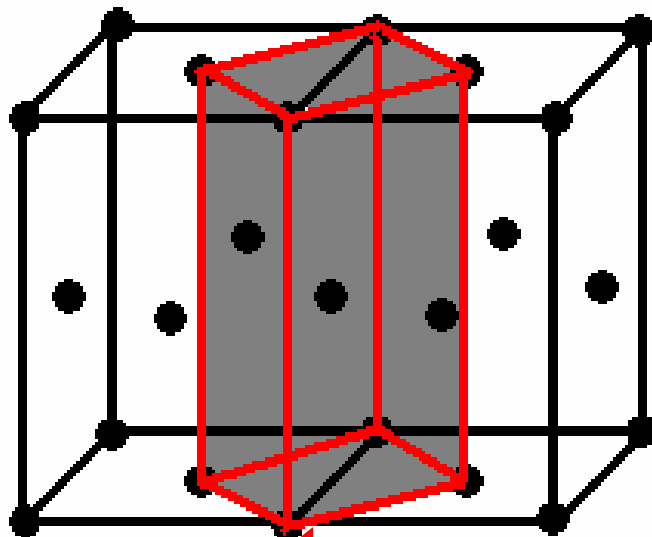
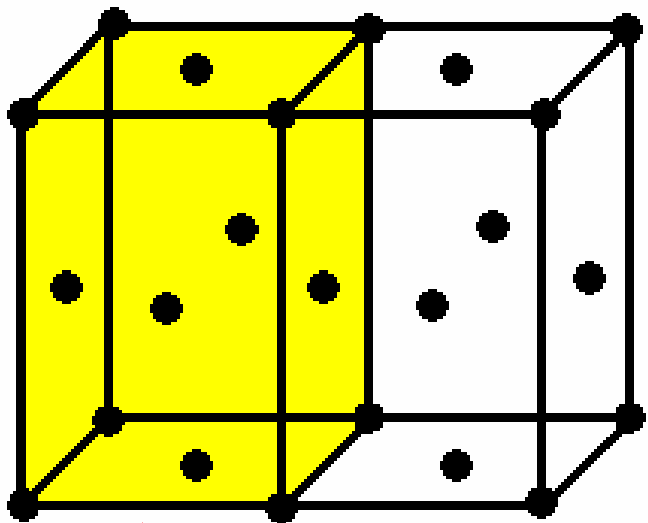






例3：四方面心点阵

图7.22



×

四方面心  
复晶胞

对称性相同

四方体心  
复晶胞

正当晶胞

含点阵点4个

含点阵点2个

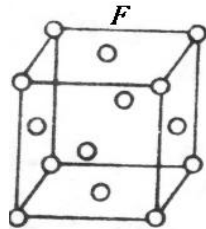
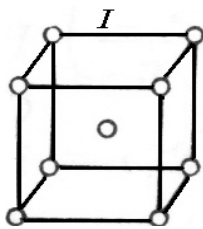
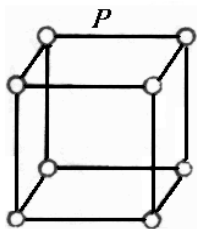


对称性高、  
含结构基元少的晶胞

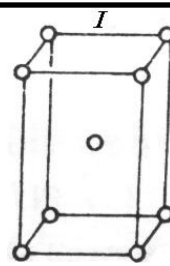
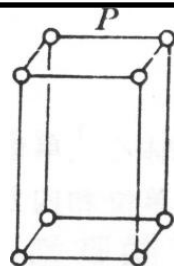
正当晶胞的选择

晶胞：7种形状14种型式

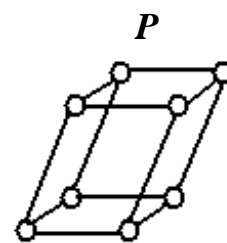
立方、三方、六方、四方、正交、单斜、三斜



立方晶胞



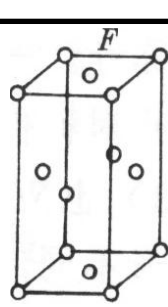
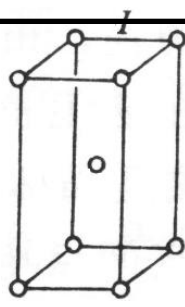
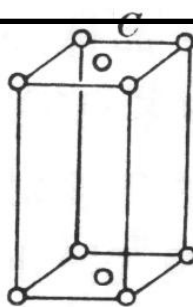
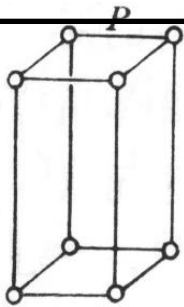
四方晶胞



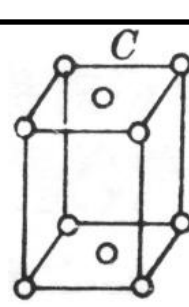
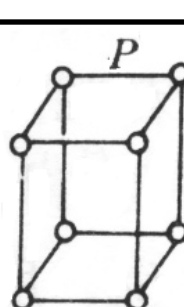
三斜晶胞



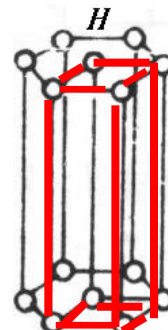
三方晶胞



正交晶胞



单斜晶胞



六方晶胞



## (2)晶胞的二个基本要素

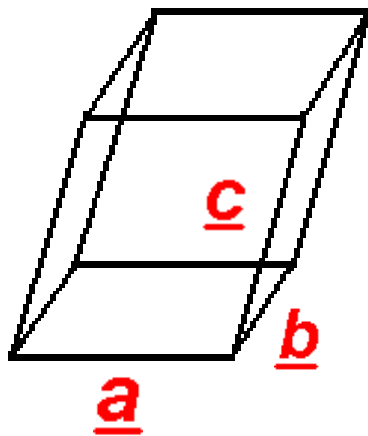
### ①晶胞参数 → 晶胞形状

$$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$$

$$\alpha = \underline{b} \wedge \underline{c}$$

$$\beta = \underline{a} \wedge \underline{c}$$

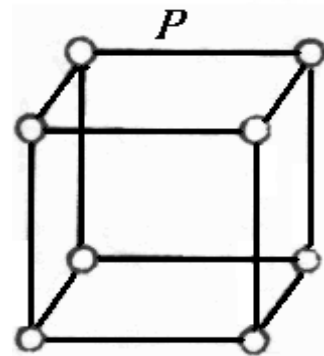
$$\gamma = \underline{a} \wedge \underline{b}$$



### 立方晶胞

$$a=b=c$$

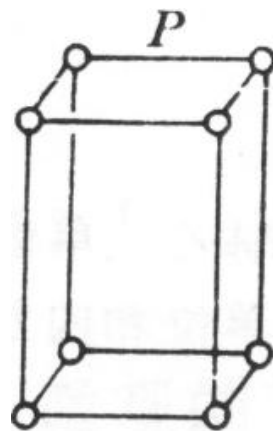
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



### 四方晶胞

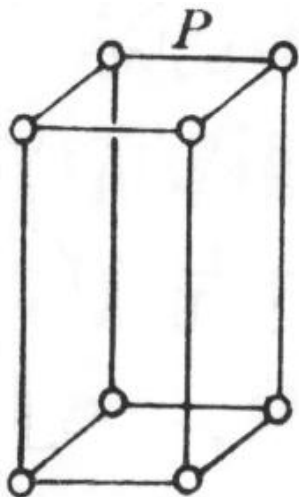
$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$





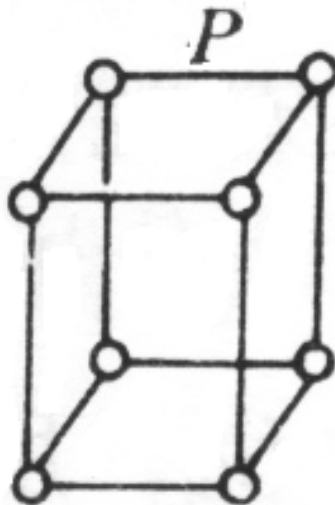
正交晶胞



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

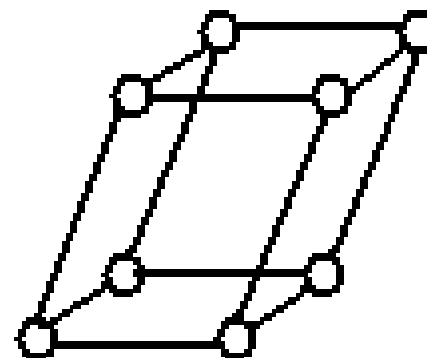
单斜晶胞



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

三斜晶胞

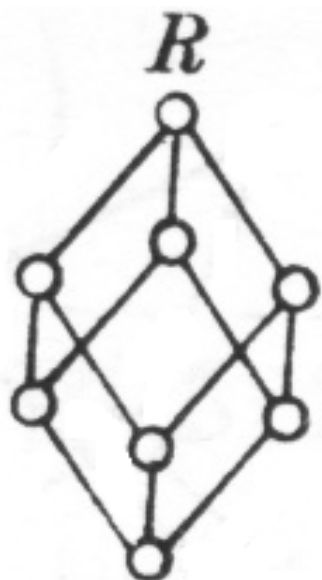


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



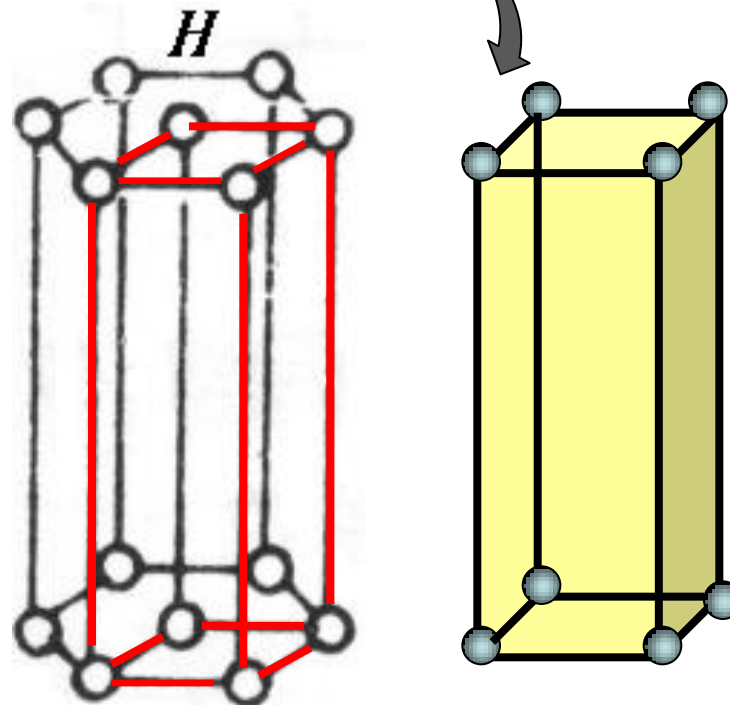
## 三方晶胞



$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$$

## 六方晶胞



$$a=b \neq c$$

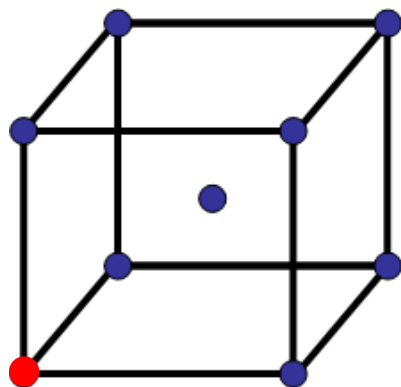
$$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$





## ②晶胞内各原子的位置 ← 分数坐标

例1：某种金属，  
立方体心晶胞

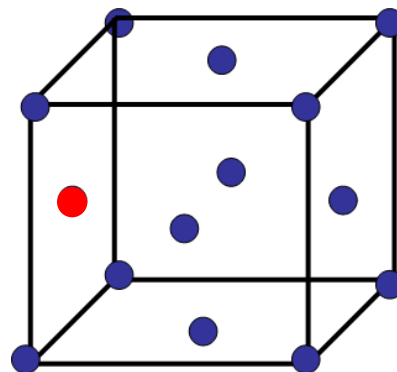


含原子数为： $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

$(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

(顶点1, 体心1)

例2：某种金属，  
立方面心晶胞



含原子数为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$(0,0,0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

(顶点1)  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

(面心3)



例3. 某化合物属立方晶系，含Hg、Cs和Cl三种元素，  
Hg位于体心，Cs位于顶点，Cl则位于面心。

各原子的分数坐标为：

Hg:  $(1/2, 1/2, 1/2)$  ,

Cl:  $(1/2, 1/2, 0)$   $(0, 1/2, 1/2)$   $(1/2, 0, 1/2)$  ,

Cs:  $(0, 0, 0)$

晶体的化学式为HgCsCl<sub>3</sub>

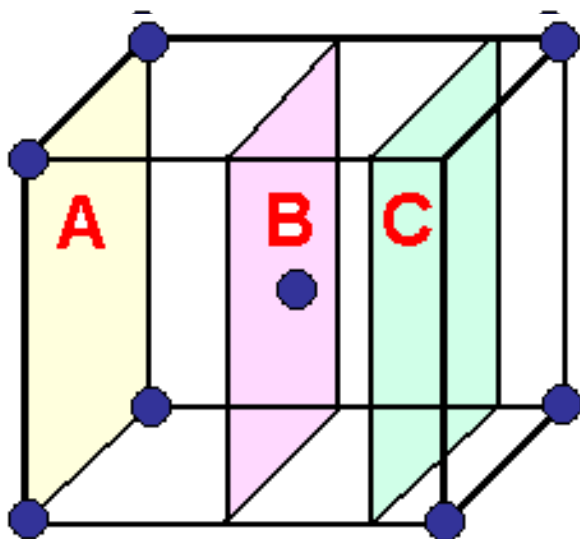


### 7.1.2.3 晶面和晶面指标

结构基元

(1) **晶面** ← 点阵点构成的平面

例1：体心立方点阵



A、B是晶面

C不是晶面



## (2) 晶面指标 (Miller指标)

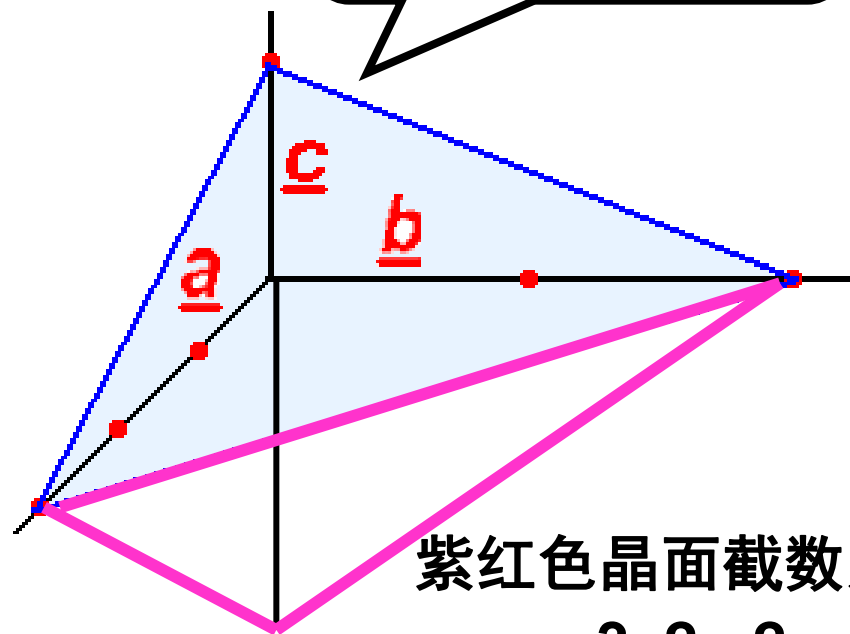
晶面在三个晶轴上的  
倒易截数的互质比

设：晶面在三个晶轴上的  
截距分别为  $h'a$ ,  $k'b$ ,  $l'c$

截数 —  $h'$ ,  $k'$ ,  $l'$

倒易截数 —  $\frac{1}{h'}, \frac{1}{k'}, \frac{1}{l'}$

蓝色晶面截数为：  
3, 2, 1



紫红色晶面截数为：  
3, 2, -2



$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h^* : k^* : l^* \text{ (互质比)}$$

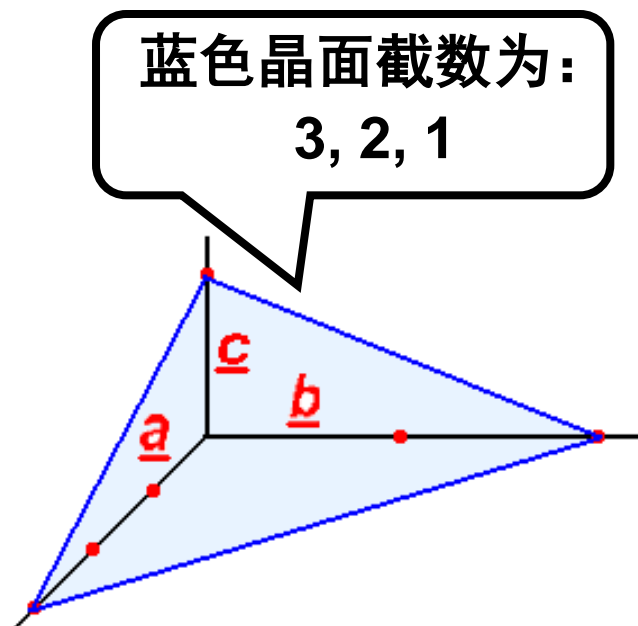
$(h^* k^* l^*)$  —— Miller指标

例1：上图，晶面截数 3, 2, 1

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1} = 2 : 3 : 6$$

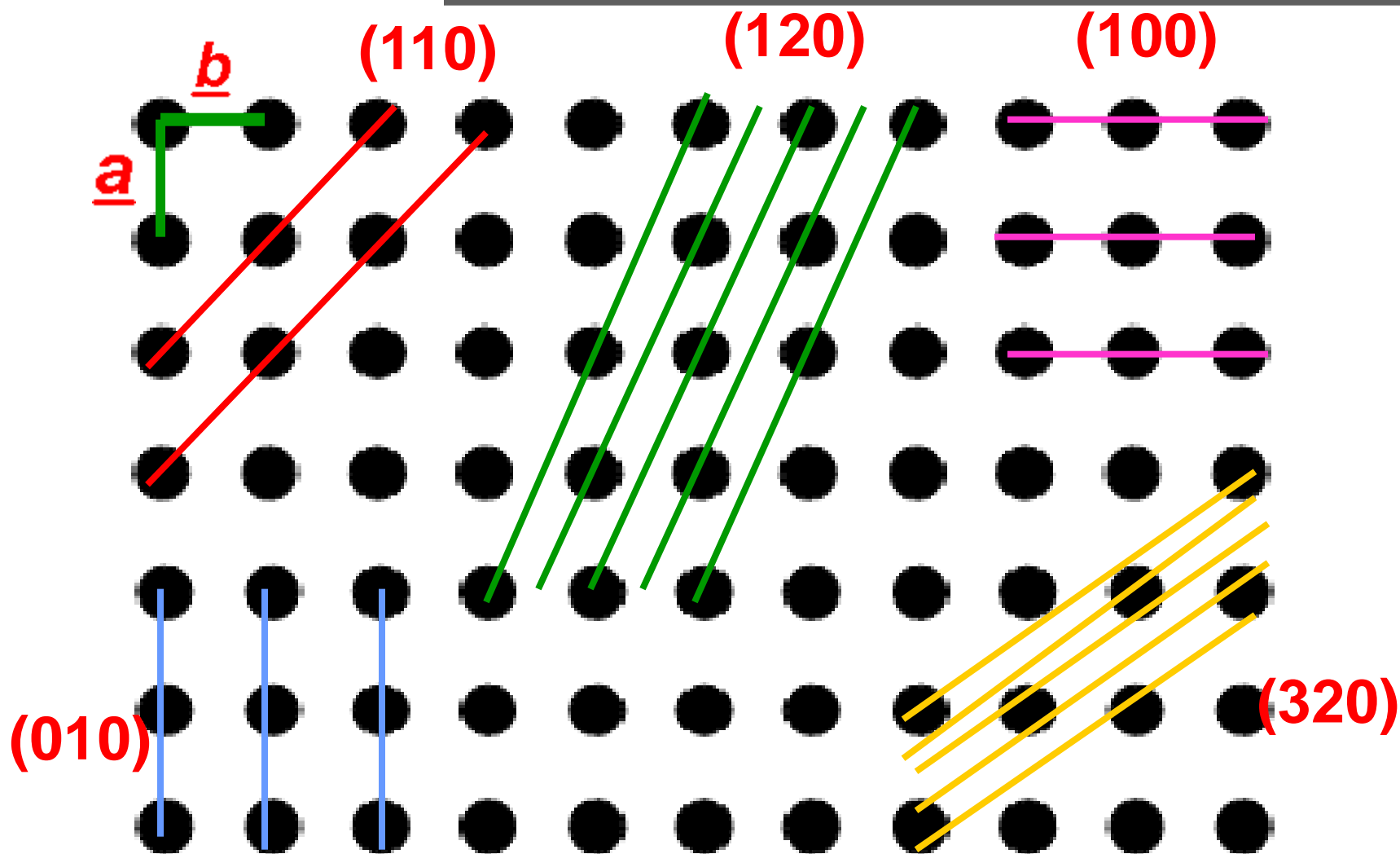
该蓝色晶面指标为 (236)

$(h^* k^* l^*)$   $\longrightarrow$  一组平行的晶面



晶面截数：6, 4, 2  
晶面指标：(236)

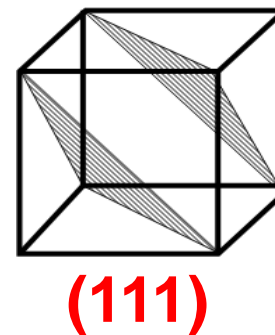
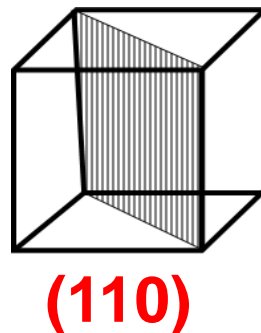
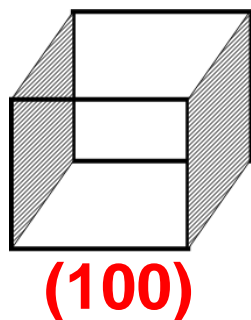
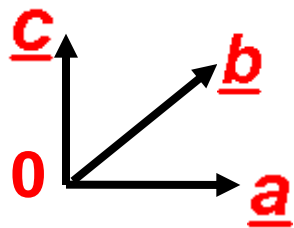




晶面指标数字↑，晶面距↓



## 例2：立方晶体的几组晶面指标




### Notes:

①  $(h^*k^*l^*)$

$h^*=0 \rightarrow$  晶面平行于  $\underline{a}$

$k^*=0 \rightarrow$  晶面平行于  $\underline{b}$

$l^*=0 \rightarrow$  晶面平行于  $\underline{c}$

② 截数为负时，加 “-”， 例  $(2\bar{3}\bar{3})$  



### ③( $h^*k^*l^*$ )---等间距平行晶面

**晶面间距 ( $d$ )** —晶面( $h^*k^*l^*$ )中相邻的两个平面的间距。

当晶胞常数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 已知时, 即可用下列公式算出:

$$d = V[h^{*2}b^2c^2 \sin^2 \alpha + k^{*2}a^2c^2 \sin^2 \beta + l^{*2}a^2b^2 \sin^2 \gamma$$

$$+ 2\hbar k^* abc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$+ 2\hbar l^* a^2 bc (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$+ 2\hbar l^* ab^2 c (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta)]^{-1/2}$$

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)^{1/2}$$



正交晶系:

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^*}{a}\right)^2 + \left(\frac{k^*}{b}\right)^2 + \left(\frac{l^*}{c}\right)^2}}$$

四方晶系:

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^{*2}+k^{*2}}{a^2}\right) + \left(\frac{l^*}{c}\right)^2}}$$

立方晶系:

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{\sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}}$$

例: 某正交晶系晶胞参数为  $a=5 \text{ \AA}$ ,  $b=10 \text{ \AA}$ ,  $c=15 \text{ \AA}$

$$\begin{aligned} d_{123} &= \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{5}\right)^2 + \left(\frac{2}{10}\right)^2 + \left(\frac{3}{15}\right)^2}} \\ &= 2.88 (\text{\AA}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{236} &= \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2}{5}\right)^2 + \left(\frac{3}{10}\right)^2 + \left(\frac{6}{15}\right)^2}} \\ &= 1.56 (\text{\AA}) \end{aligned}$$



## § 7.2 晶体结构的对称性

晶体的对称性不同于分子的对称性。

### 7.2.1 晶体的宏观对称性 → 晶胞形状

晶体的宏观对称性又称为点对称性。因为宏观对称操作中空间至少有一点不动(点对称操作)。

#### 7.2.1.1 晶体宏观对称元素、对称操作

① 旋转轴  $n$

旋转轴  $L(2\pi/n)$

顺时/逆时转

② 反映面  $m$

反映  $M$

③ 对称中心  $i$

倒反  $I$

复合操作，没有先后顺序

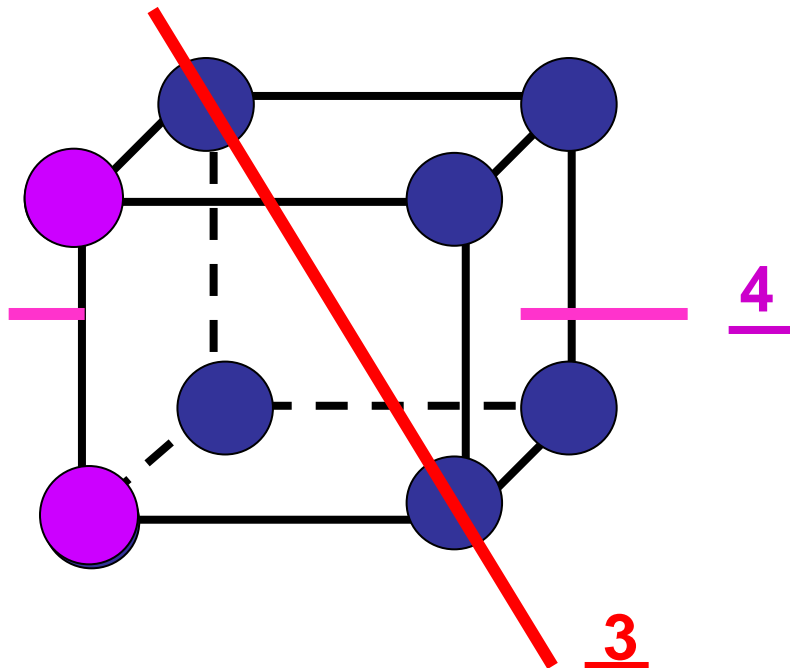
④ 反轴  $\bar{n}$

旋转倒反  $L(2\pi/n) I$



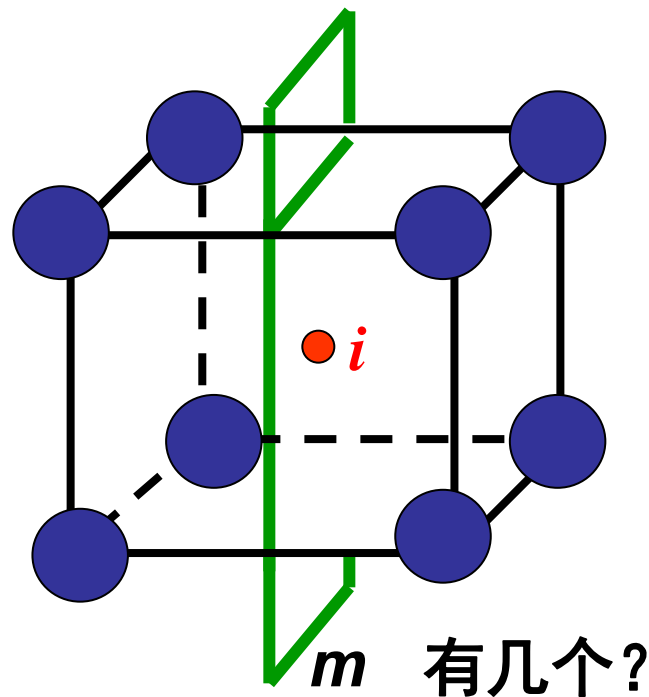


例：简单立方P格子



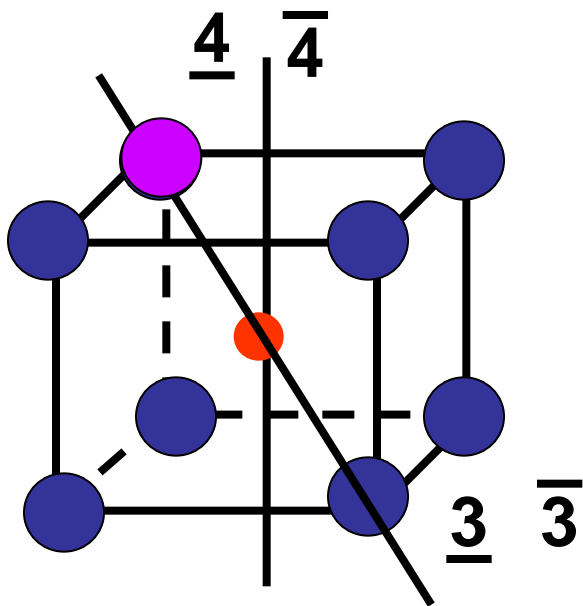
顺时/逆时转

4个3、  
3个4

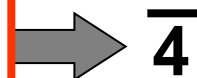




$\bar{n}$  : 直线+点



穿过体心的  
直线+体心



$\bar{4}$

常见的反轴有:  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$

可以独立存在



理想晶体只有4次反轴。

不能独立存在

$$\bar{1} = I L \left( \frac{2\pi}{1} \right) = I$$

$$\bar{2} = I L \left( \frac{2\pi}{2} \right) = M$$

$$(\bar{3})^2 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 = \underline{3}$$

$$(\bar{3})^3 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{3} \right) \right)^3 = I$$

$$(\bar{6})^2 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{6} \right) \right)^2 = \underline{3}$$

$$(\bar{6})^3 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{6} \right) \right)^3 = M$$

独立存在

$$\bar{4} = I L \left( \frac{2\pi}{4} \right) = L \left( \frac{3\pi}{2} \right) M$$

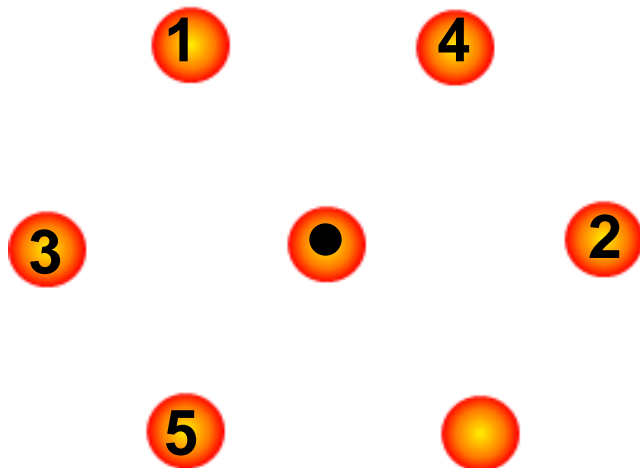
$$(\bar{4})^2 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{4} \right) \right)^2 = \underline{2}$$

$$(\bar{4})^3 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{4} \right) \right)^3 = L \left( \frac{\pi}{2} \right) M$$



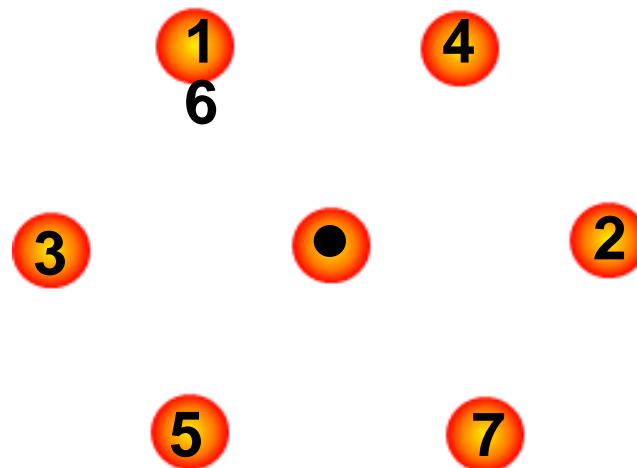
$$(\bar{3})^2 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 = \underline{3} \quad (\bar{3})^3 = \left( I L \left( \frac{2\pi}{3} \right) \right)^3 = I$$

假设  $\underline{3}$  及  $I$  经过  
中心的那个原子



经过  $(\bar{3})^2$

1号→5号, 相当于  $\underline{3}$

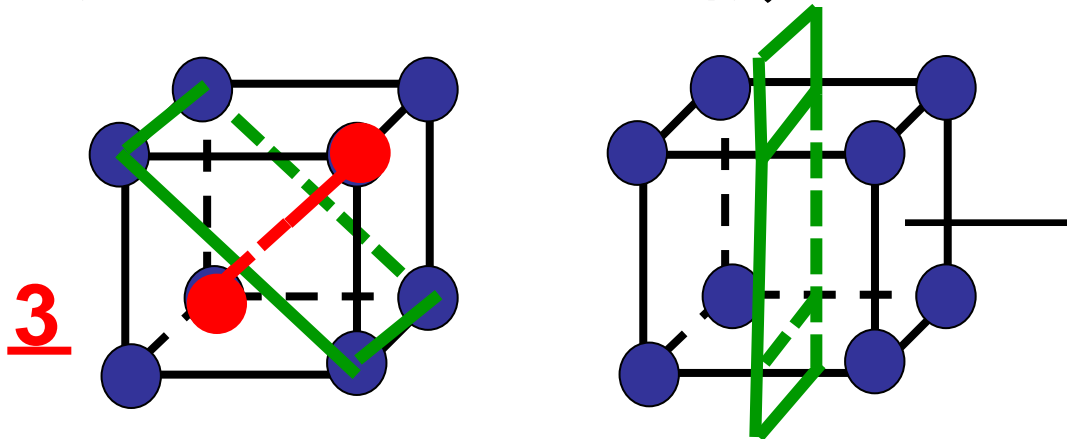


经过  $(\bar{3})^3$

1号→7号, 相当于  $I$

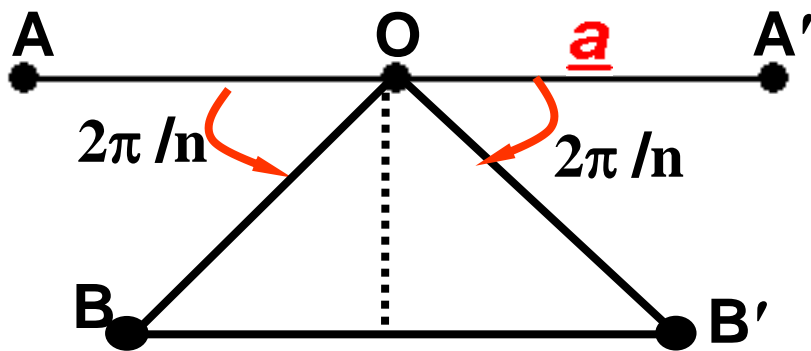
晶体的点阵结构使得**晶体的宏观对称性受到限制**：

- (1) 任何对称轴必与一组直线点阵对应，与一组平面点阵垂直；  
任何对称面必与一组平面点阵平行，而与一组直线点阵垂直。



- (2) 晶体中的对称轴的轴次仅限于 $n=1$ 、2、3、4和6  
可以独立存在的宏观对称元素 **(四类八个)**：

$i$	$m$	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	$\bar{4}$
		旋转轴					反轴



n (过O)

$$BB' = m \underline{a}$$

$$ma = 2|OB| \cos(2\pi/n) = 2a \cos(2\pi/n)$$

$$m/2 = \cos(2\pi/n)$$

$$|m/2| \leq 1$$

$$m = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$n = 1, 2, 3, 4, 6$$

P182 表7.3

实际晶体上可以存在的**旋转轴**只有**五种(1, 2, 3, 4, 6次)**。  
五次和高于六次的旋转轴都不存在，  
此定律为**晶体的对称定律**。





$$m=2, 1, 0, -1, -2$$

$$m/2 = \cos(2\pi/n)$$

P182 表7.3

m	$\cos(2\pi/n)$	$2\pi/n$	n
2	1	$2\pi$	1
1	1/2	$2\pi/6$	6
0	0	$2\pi/4$	4
-1	-1/2	$2\pi/3$	3
-2	-1	$2\pi/2$	2



## 7.2.2 晶体宏观对称性的分类

### 7.2.2.1 宏观对称元素的组合和32个点群

晶体中**可能**存在的宏观对称元素**只有8种**：

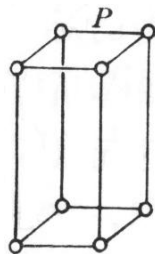
$i$   $m$  1 2 3 4 6  $\bar{4}$

一种晶体可能存在**1种或多种 ( $\leq 8$ ) 宏观对称元素**，相互组合，可形成**32种晶体学点群**。同样采用熊夫里符号表示，参见P183-184.

Notes: 晶体点群

例：晶态苯的

正交结构  $D_{2h}$



符号相似  
层次不同

分子点群

苯分子

$D_{6h}$



# 晶系的划分及32个晶体学点群（部分）

晶系	特征对称元素	晶胞类型	点群			对称元素 <sup>①</sup>
			序号	熊夫里斯记号	国际记号	
立方	4个 $\underline{3}$ 在立方体的体对角线方向	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	28	$T$	$\underline{2} \underline{3}$	$4 \underline{3}, 3 \underline{2}$
			29	$T_h$	$\frac{2}{m} \underline{3}$	$4 \underline{3}, 3 \underline{2}, 3m, i$
			30	$O$	$\underline{4} \underline{3} \underline{2}$	$4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6 \underline{2}$
			31	$T_d$	$\bar{4} \underline{3} m$	$4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6m$
			32	$O_h$	$\frac{4}{m} \underline{3} \frac{2}{m}$	$4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6 \underline{2}, 9m, i$
正交	二个互相垂直的 $m$ 或三个互相垂直的 $\underline{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6	$D_2$	$\underline{2} \underline{2} \underline{2}$	$3 \underline{2}$
			7	$C_{2v}$	$mm\underline{2}$	$\underline{2}, 2m$
			8	$D_{2h}$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$3 \underline{2}, 3m, i$
四方	$\underline{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9	$C_4$	$\underline{4}$	$\frac{\underline{4}}{4}$
			10	$S_4$	$\bar{4}$	$\frac{\bar{4}}{4}$
			11	$C_{4h}$	$\frac{\underline{4}}{m}$	$\underline{4}, m, i$
			12	$D_4$	$\underline{4} \underline{2} \underline{2}$	$\underline{4}, \underline{4}, \underline{2}$
			13	$C_{4v}$	$\underline{4} m m$	$\underline{4}, \underline{4} m$
			14	$D_{2d}$	$\bar{4} \underline{2} m$	$\bar{4}, \underline{2}, \underline{2}, 2m$
			15	$D_{4h}$	$\frac{\underline{4}}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\underline{4}, \underline{4} \underline{2}, 5m, i$

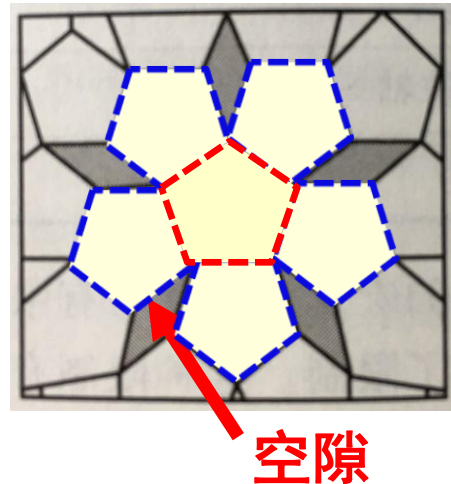


例如：二茂铁分子存在 $C_5$ 轴，



但是**晶体中没有五重旋转轴**

**平面正五边形**（或 $n \geq 7$ 的正多边形）**不能并置铺满二维平面**而不留任何空隙，因此，以正五边形为基础的二维点阵是不存在的。



1982, Daniel Shechtman

2011诺贝尔化学奖

**准晶体**的结构特征是介于晶体与玻璃态非晶体之间，不具备完全的周期性（具有准周期性）。

X-Ray测试，显示可能存在五次、八次、十次、十二次旋转轴。

( $Al_{62}Si_3Cu_{20}Co_{15}$ 准晶体)

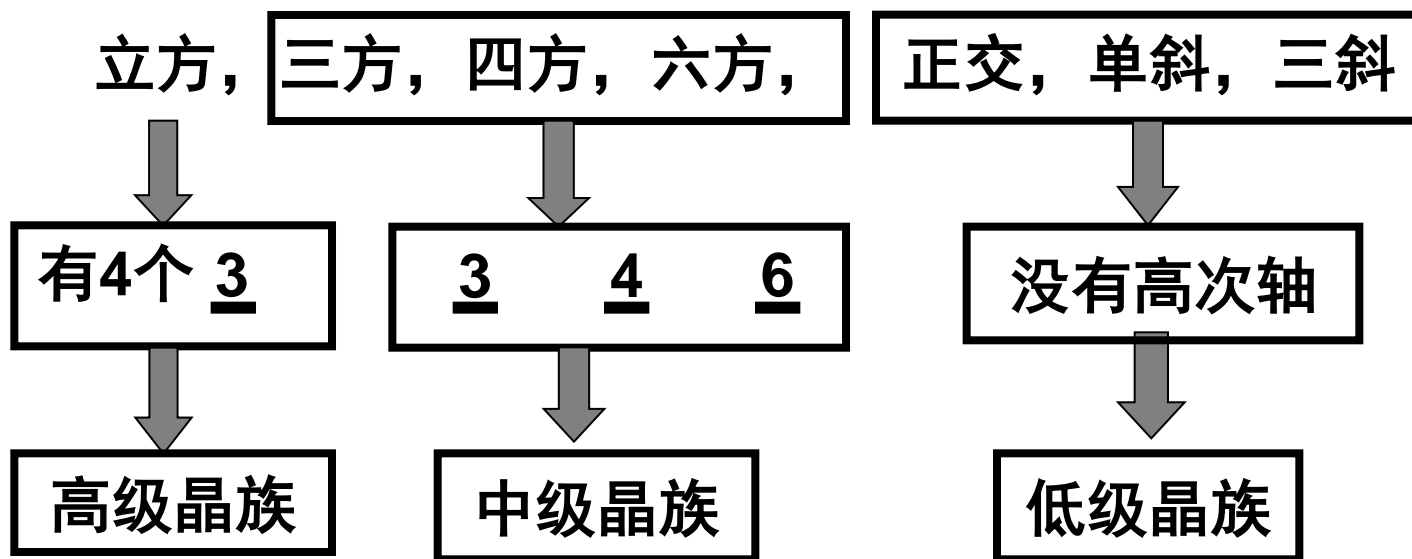


## 7.2.2.2 特征对称元素与7个晶系

32个晶体学点群正好对应于7个晶系：

立方，三方，四方，六方，正交，单斜，三斜。

同一晶系具有相同的特征对称元素。





### 7.2.2.3 十四种空间点阵

空间正当格子只有七种形状  
(对应于七个晶系) 十四种型式。

布拉维(Bravais A) 1885 布拉维空间格子。

立方晶系：简单立方 $P$ 、体心立方 $I$ 、面心立方 $F$  ▶

四方晶系：简单四方 $P$ 、体心四方 $I$  ▶

正交晶系： $P$ 、 $I$ 、 $F$ 、 $C$  ▶

单斜晶系： $P$ 、 $C$  ▶

三斜素格子： $P$  ▶

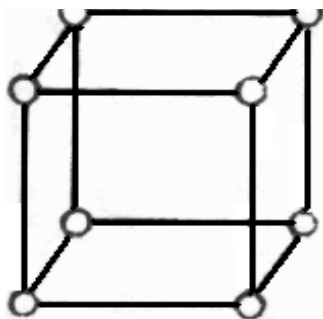
三方、六方素格子，分别记为 $R$ 、 $H$  ▶



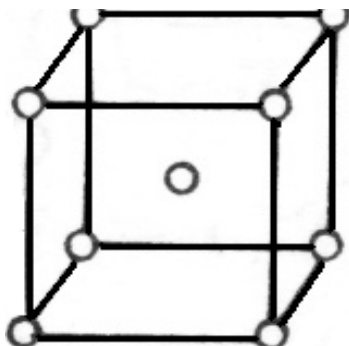
## 立方晶系

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

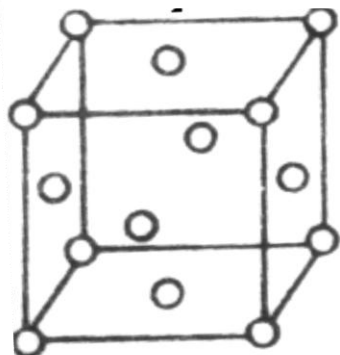
简单立方 *P*



体心立方 *I*

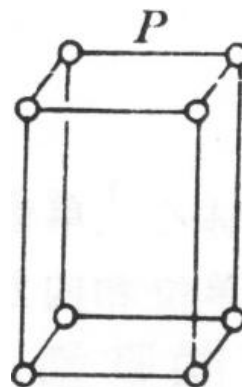


面心立方 *F*

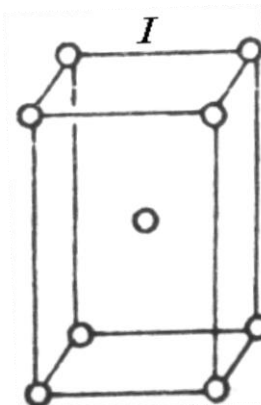


## 四方晶系

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



简单四方 *P*



体心四方 *I*



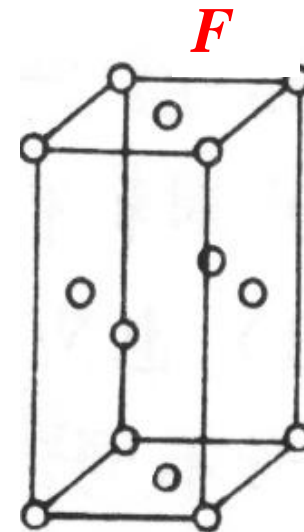
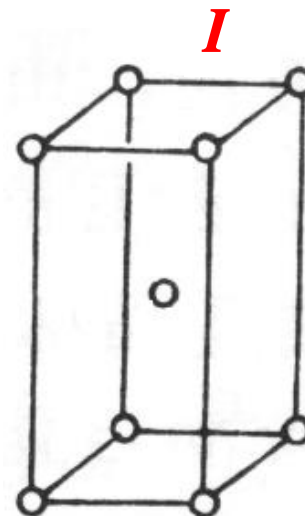
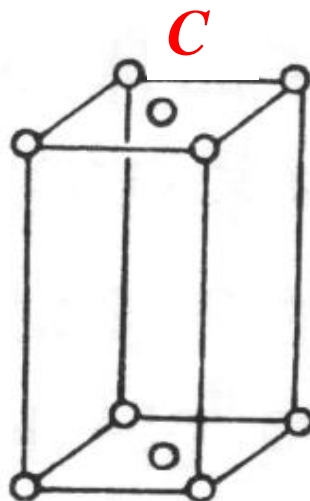
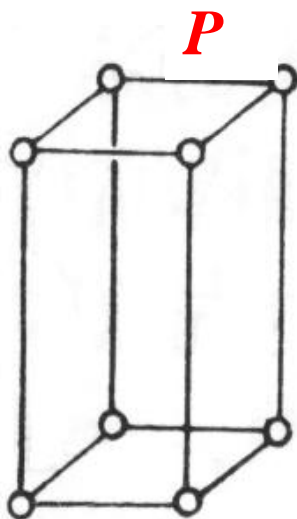




正交晶系

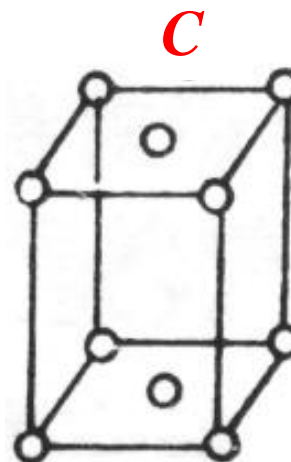
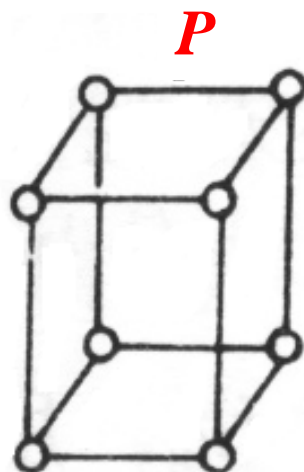
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$





## 单斜晶系

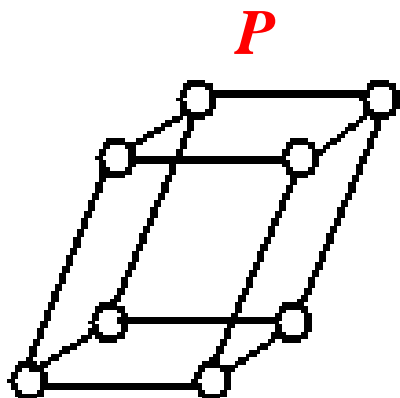


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ,$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

## 三斜晶系



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

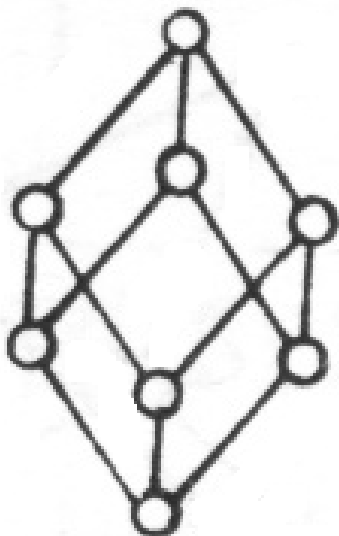


## 三方晶系

$$a=b=c$$

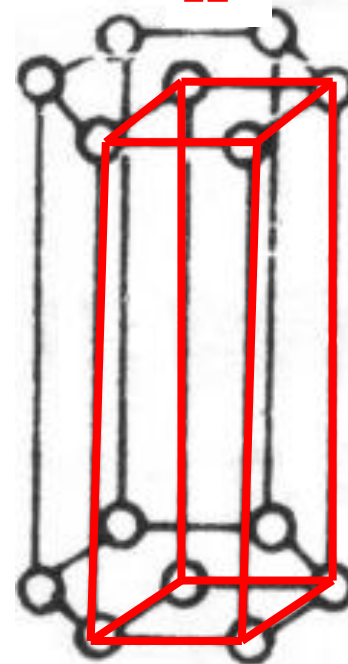
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

*R*



## 六方晶系

*H*



$$a = b \neq c$$

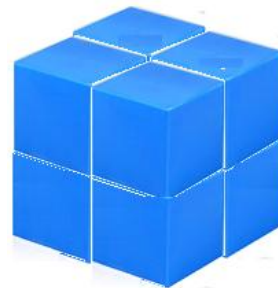
$$\alpha = \beta = 90^\circ,$$

$$\gamma = 120^\circ$$






## 7.2.3 晶体的微观对称性

### 7.2.3.1 晶体的微观对称性和对称操作



晶体的微观对称性：晶体内部点阵结构的对称性。

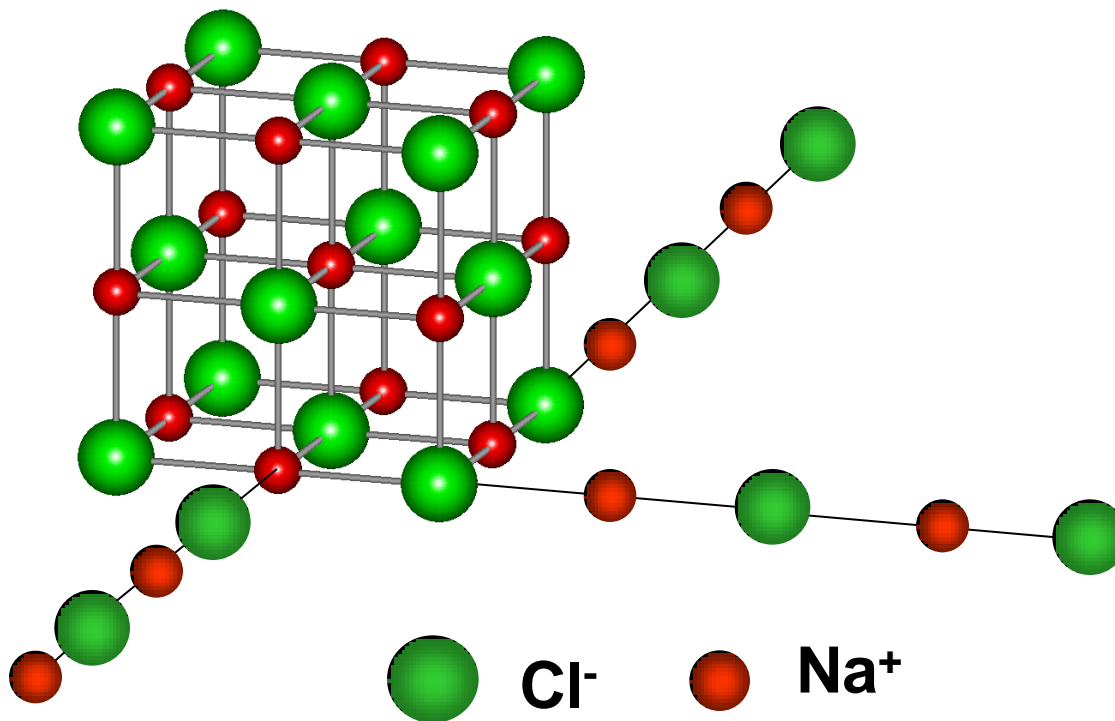
晶体的微观结构对称性在宏观对称元素的基础上，**还增加了**下列三种：平移轴、螺旋轴、滑移面。

范畴		对 称 元 素	对 称 操 作
微 晶 体 观	宏 观 <b>晶胞</b>	镜面(反映面) 旋转轴 对称中心 反轴	反映 旋转 倒反(反演) 旋转倒反
		平移轴  螺旋轴  滑移面 	平移 旋转+平移(螺旋旋转) 反映+平移(滑移反映)



平移轴 ← 晶体中微粒周期性排列 ▶

NaCl  
晶体



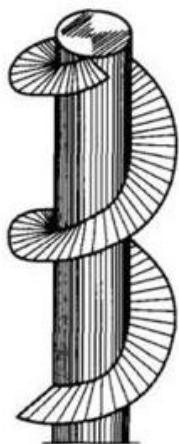


## 螺旋轴— $n_s$

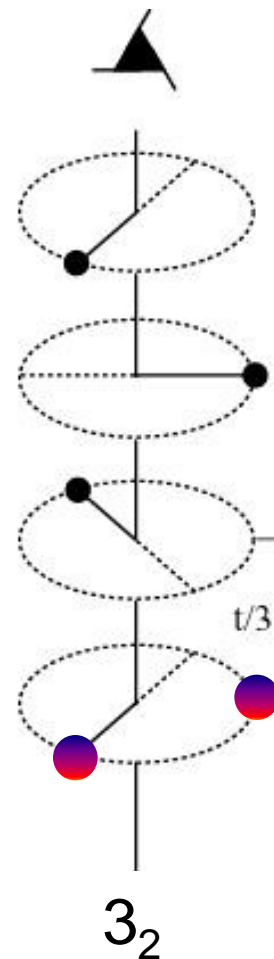
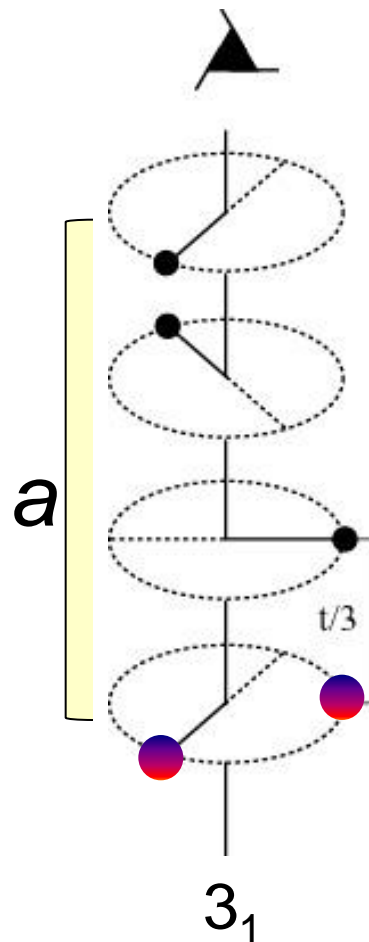
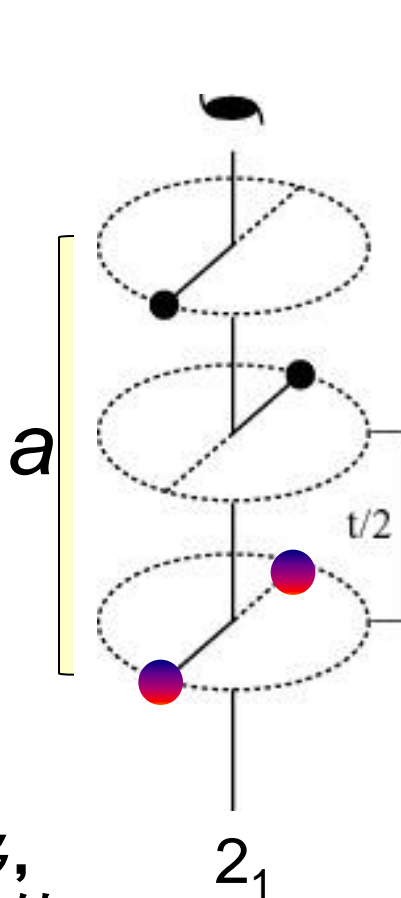
$$n_s = \underbrace{L(2\pi / n)}_{\text{旋转}} \cdot \underbrace{T(sa / n)}_{\text{平移}}$$

$2_1$	$3_1$	$4_1$	$6_1$
	$3_2$	$4_2$	$6_2$
		$4_3$	$6_3$
			$6_4$
			$6_5$

共11种



可以先绕轴旋转后平移，  
也可以先平移后绕轴旋转

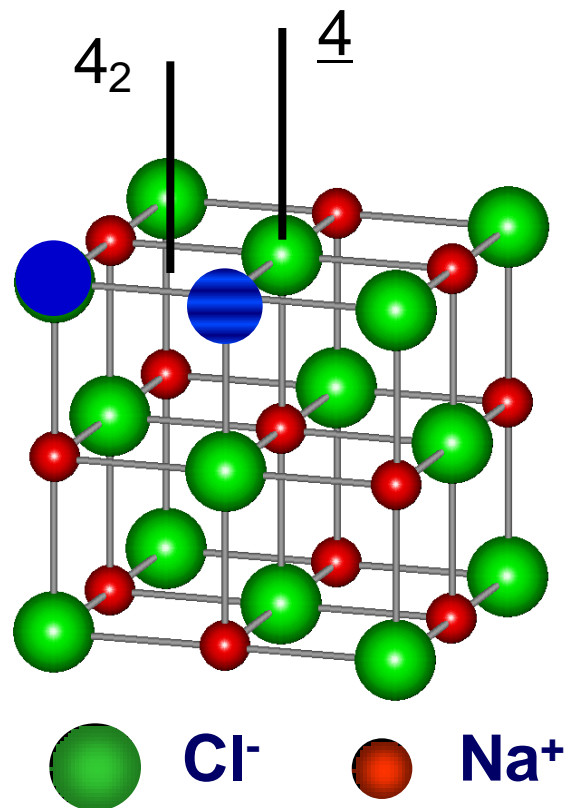




微观对称性中的**螺旋轴**与宏观对称性中的**旋转轴**有一定的对应关系。

若晶体宏观上有  $\underline{n}$ ，  
则微观上与  $\underline{n}$  平行的方向上必有一个或几个螺旋轴。

### NaCl晶体



$$n_s = L(2\pi / n) \cdot T(sa / n)$$





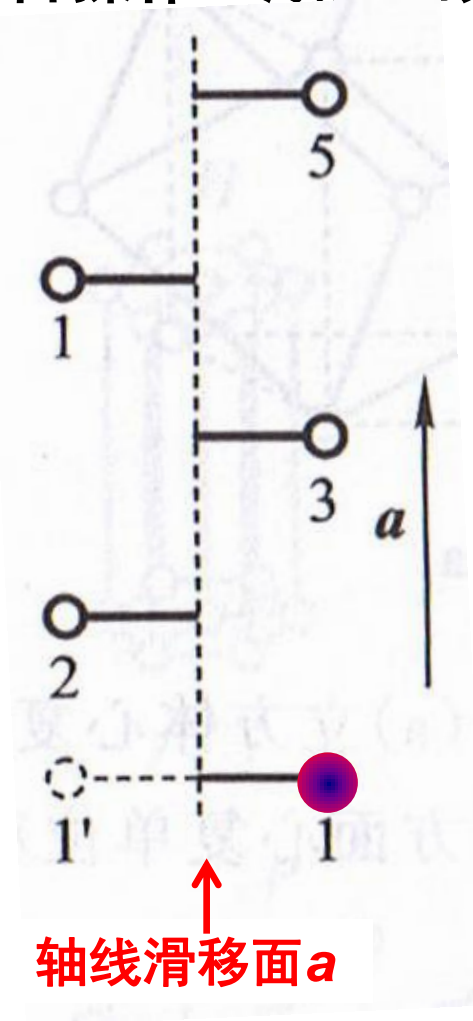
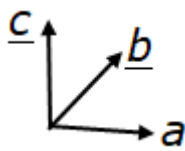
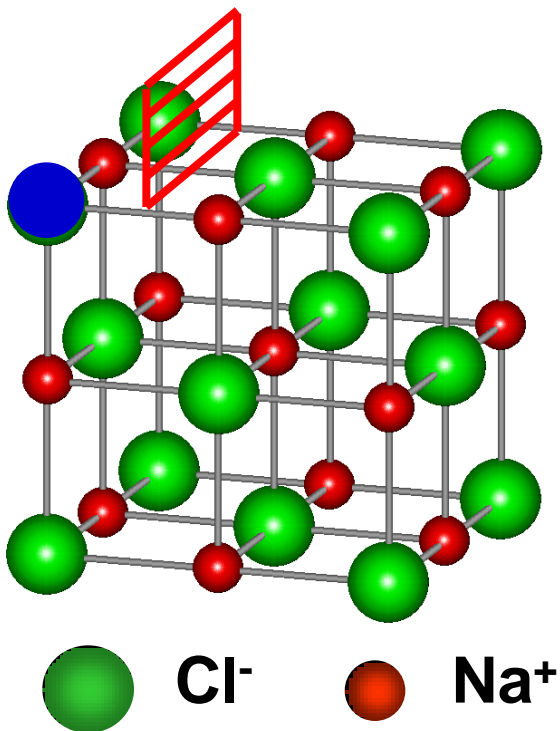
**滑移面**：由反映+平移(平移+反映)构成的符合操作。顺序无关。

1) 轴线滑移面  $a$  (或  $b$  或  $c$ ) :

**反映**，再沿  $a$  (或  $b$  或  $c$ ) 轴

**平移**  $a/2$  (或  $b/2$  或  $c/2$ )

NaCl  
晶体



2) 对角线滑移面  $n$ 

反映后，再平移  $a/2 + b/2$

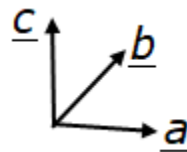
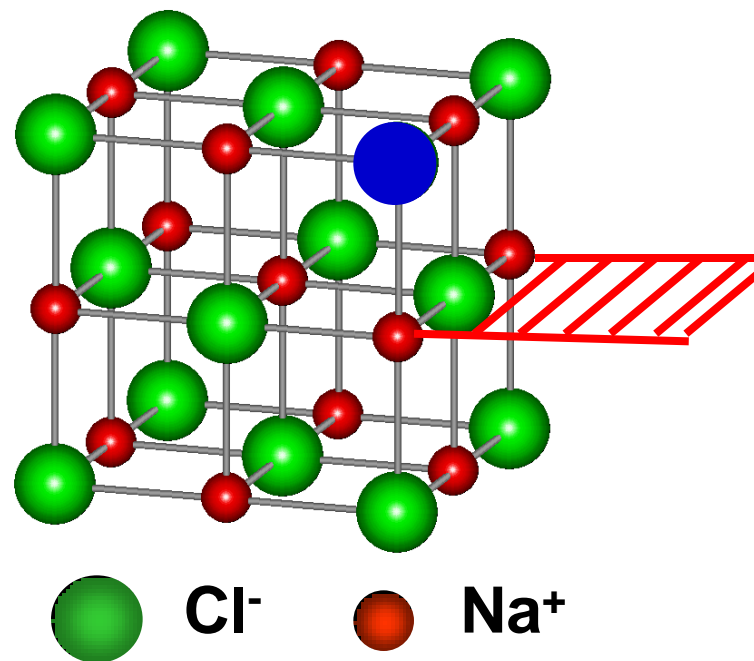
【沿  $a$  轴移动  $a/2$ ，  
沿  $b$  轴移动  $b/2$ 】

类似地，

反映后，再平移  $b/2 + c/2$

反映后，再平移  $a/2 + c/2$

NaCl 晶体





### 3) 菱形滑移面 $d$ (金刚石滑移面)

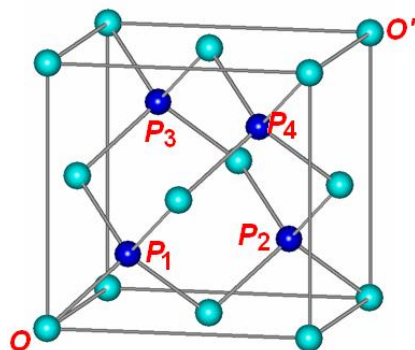
反映后, 再平移  $a/4 + b/4$

【沿  $a$  轴移动  $a/4$ ,  
沿  $b$  轴移动  $b/4$ 】

类似地,

反映后, 再平移  $b/4 + c/4$

反映后, 再平移  $a/4 + c/4$

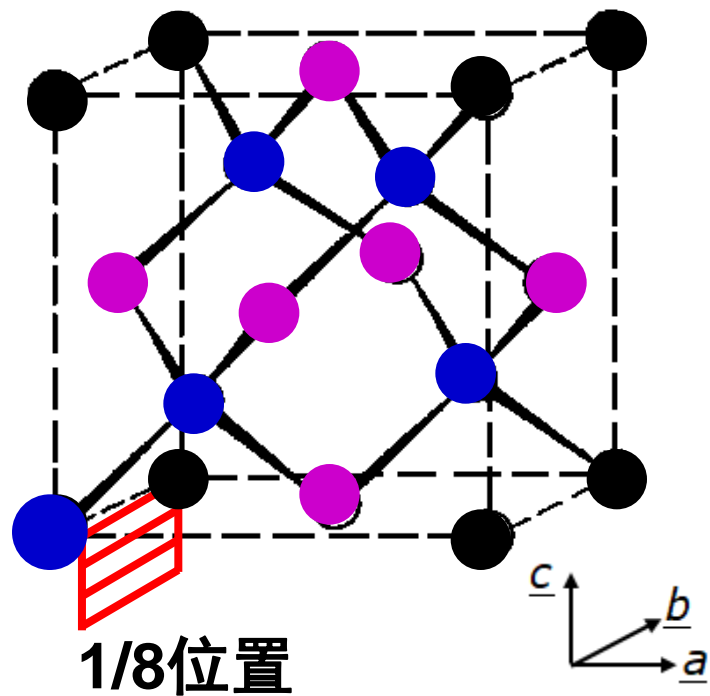


### 金刚石结构

体内阵点4

$(1/4, 1/4, 1/4)$   $(3/4, 3/4, 1/4)$

$(1/4, 3/4, 3/4)$   $(3/4, 1/4, 3/4)$





晶体内部结构所有对称元素的集合——空间群

微观对称元素组合，可以得到**230个空间群**( space group)。

**空间群的符号：**

包含了空间格子类型，对称元素及其相互之间的关系。

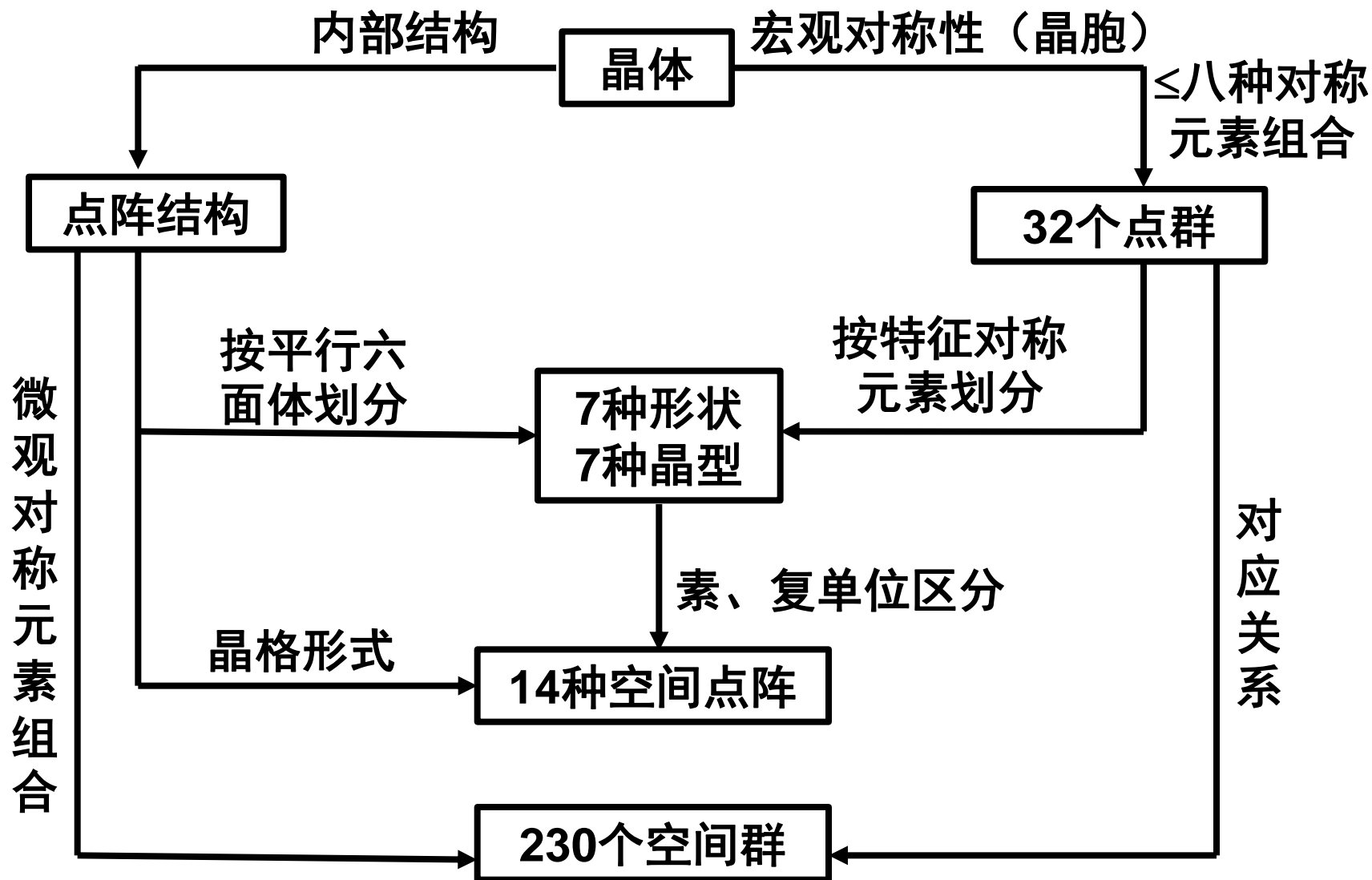
**国际符号分两个部分：**

1)前半部分是平移群的符号，即**布拉维格子的符号**，按格子类型的不同而分别用字母**P、R、I、C、F**等表示之。

2)后半部分则是**其它对称要素之集合的符号**，类似于点群符号的表达，但有的被微观对称要素取代。

例： $P2_1/m$

P表示简单P格子（平移群）， $2_1/m$ 表示有2次螺旋轴和镜面。





蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

# 《结构化学》第七章

樊建芬

*Thank you for your attentation!*

