晶体点群和空间群

张天乙
凝聚态物理专业
2021年10月23日

目录

1. 晶系和布拉维点阵
   - 7大晶系
   - 14种布拉维点阵
2. 晶体点群
   - 点群的对称元素
   - 点群的熊夫利斯符号和国际符号
   - 32种晶体点群的推导
3. 空间群
   - 空间群的对称元素
   - 空间群的熊夫利斯符号和国际符号

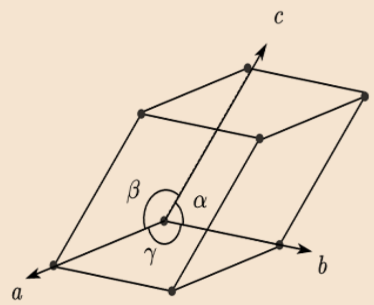
7大晶系

定理：晶体中允许的转动对称轴只能是1, 2, 3, 4, 6次旋转轴

晶体的宏观对称元素：1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}(i)$, $\bar{2}(m)$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$

$\bar{3}=3+i, \bar{6}=3+m$ 不是独立的。

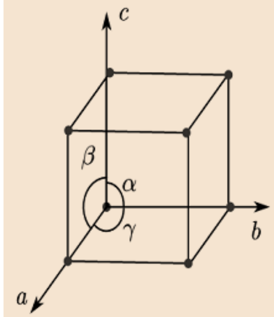
1. 三斜晶系：除了1次轴或中心反演外无其他对称元素



$a \neq b \neq c$

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

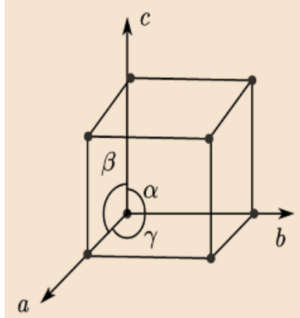
2. 单斜晶系：最高对称元素是一个2次轴或镜面



$a \neq b \neq c$

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

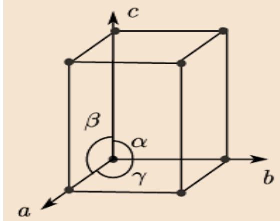
3. 正交晶系：最高对称元素是两个互相垂直的2次轴或镜面



$a \neq b \neq c$

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

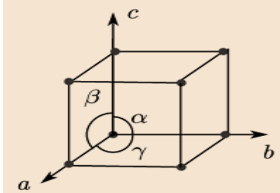
4. 四方晶系：最高对称元素是一个4次轴或4次反演轴



$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

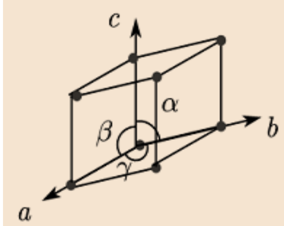
5. 立方晶系：具有4个3次轴，和3个相互垂直的2次对称轴



$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

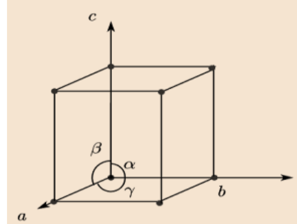
6. 三角晶系：最高对称元素是唯一的3次轴或3次反演轴



$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

7. 六角晶系：最高对称元素是唯一的6次轴或6次反演轴



$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

14种布拉维格子

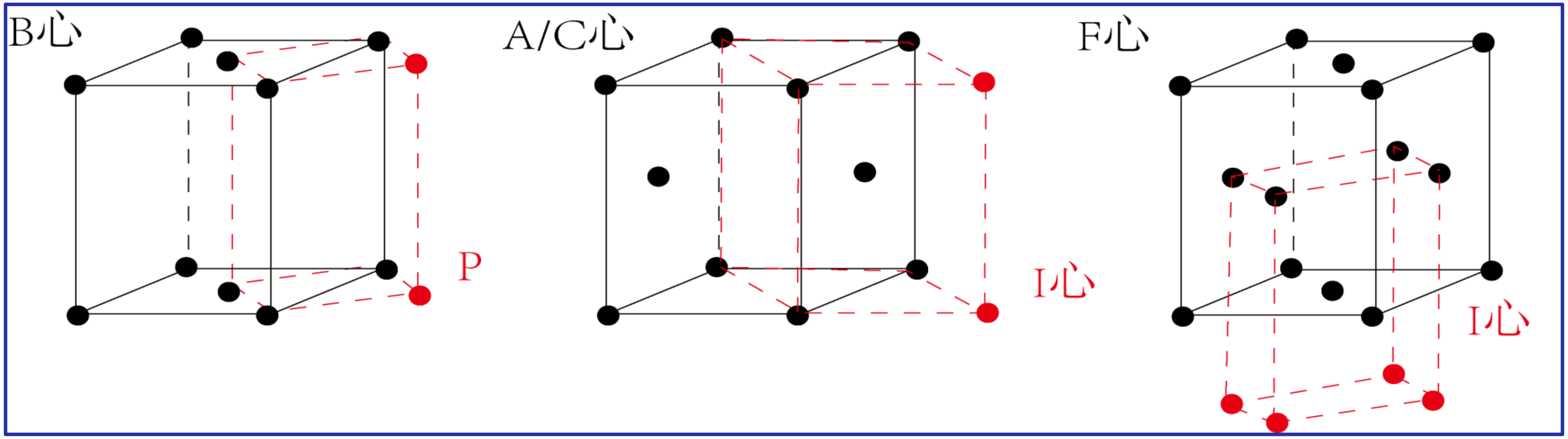
- 每个晶系都有一个能反映其对称性特征的晶胞，每个晶胞的端点安放一个阵点，就是一种晶体点阵的原胞，共形成 7 种点阵。现在考虑在原胞体心、面心和底心上增加阵点的可能。

14种布拉维格子=7大晶系简单格子(P)+体心(I)/面心(F)/底心(A/B/C)

14种布拉维格子

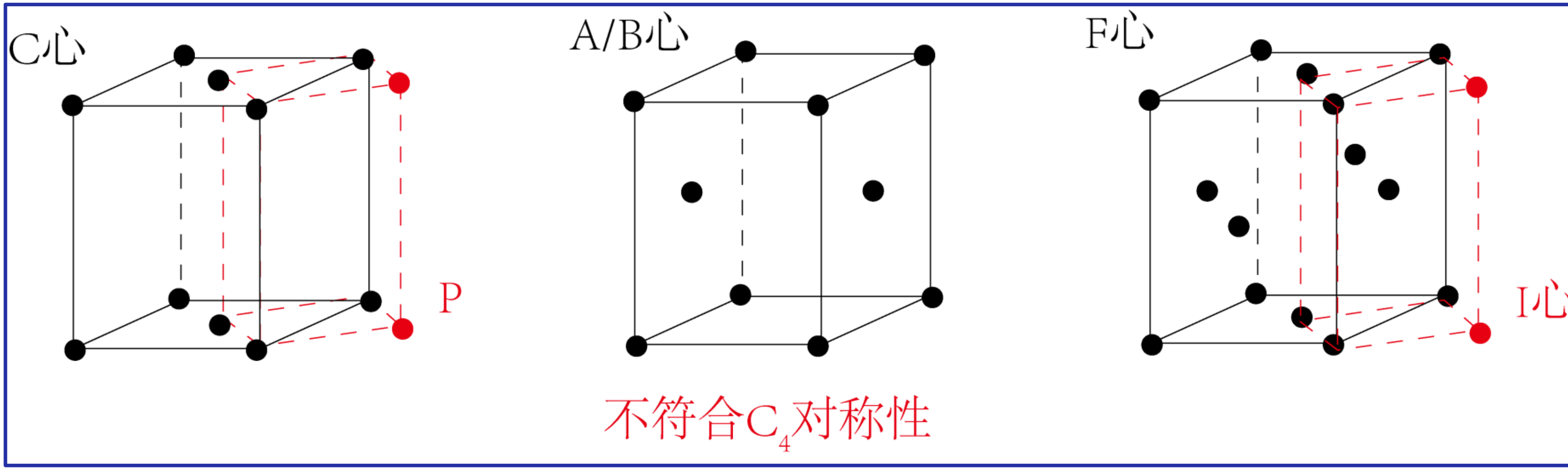
1. 三斜晶系：只存在三斜简单格子。三斜体心, 面心, 底心格子都可以通过变换基矢转换为三斜简单格子

2. 单斜晶系：存在单斜简单格子和体心格子。单斜底心=单斜简单/体心, 单斜面心=单斜体心



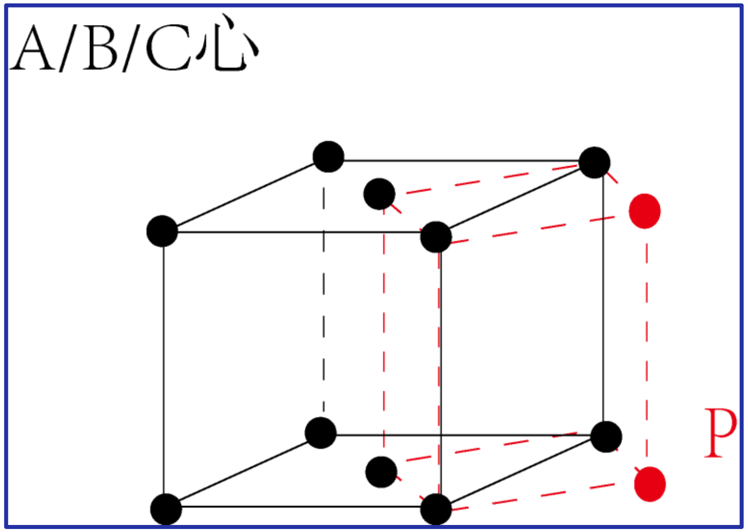
3. 正交晶系：存在正交简单, 底心, 面心和体心格子

4. 四方晶系：存在四方简单和体心格子。

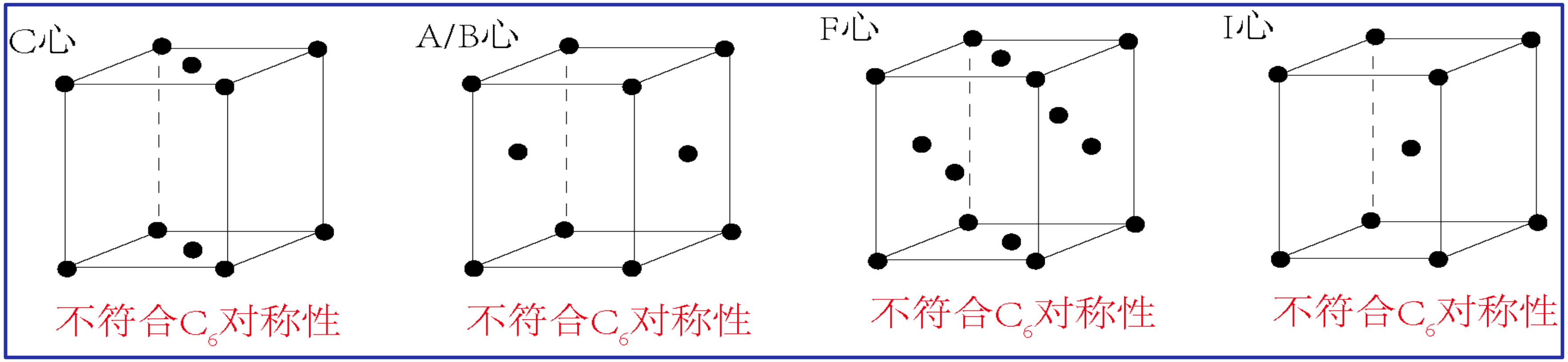


14种布拉维格子

5. 立方晶系：存在立方简单, 体心和面心格子

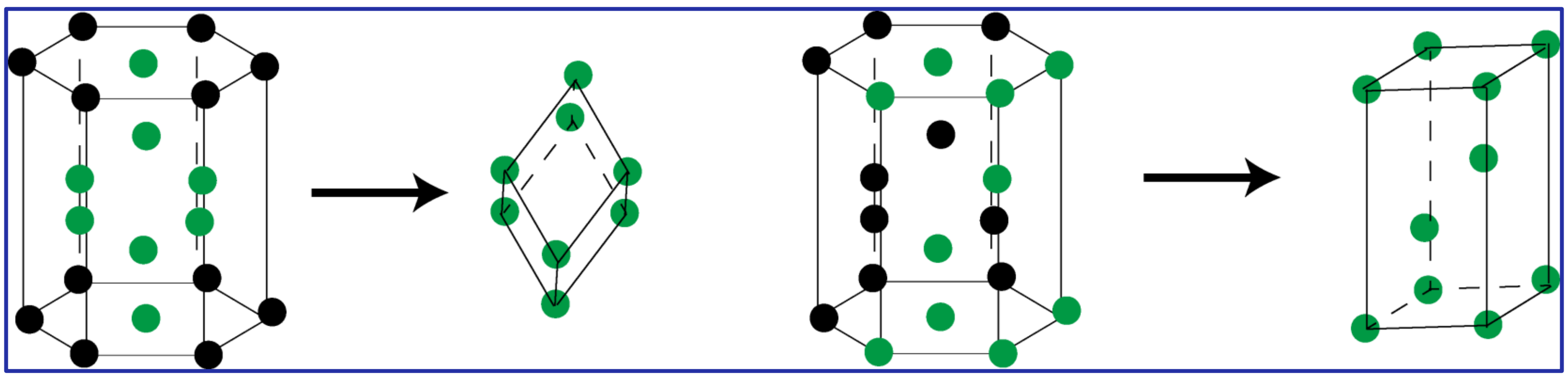


6. 六方晶系：存在六方简单格子



7. 三方晶系：存在三方简单格子。

三方简单格子有两种等效取法：



采用右边的取法，类似于六方晶系，我们可以证明只存在三方简单格子

14种布拉维格子

14种布拉维格子

- 三斜晶系：简单格子
- 单斜晶系：简单, 体心格子
- 正交晶系：简单, 底心, 体心, 面心格子
- 四方晶系：简单, 体心格子
- 立方晶系：简单, 体心, 面心格子
- 六方晶系：简单格子
- 三方晶系：简单格子

目录

1. 晶系和布拉维点阵
   - 7大晶系
   - 14种布拉维点阵
2. 晶体点群
   - 点群的对称元素
   - 点群的熊夫利斯符号和国际符号
   - 32种晶体点群的推导
3. 空间群
   - 空间群的对称元素
   - 空间群的熊夫利斯符号和国际符号

晶体点群

晶体点群：由满足晶体平移对称性的固有转动和非固有转动的集合构成的有限群。有熊夫利斯符号和国际符号两种表示方式。

晶体点群的对称元素：$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}(i), \bar{2}(m),\ \bar{3},\ \bar{4},\ \bar{6}$

对称元素	符号	图形符号
旋转轴	1; 2; 3; 4; 6	无; (垂直纸面) (平行纸面); ▲ ; ◆ ; ⬢
旋转反演轴	$\bar{1}$; $\bar{2}$; $\bar{3}$; $\bar{4}$; $\bar{6}$	○ ; (垂直纸面) (平行纸面); ; ;

点群的熊夫利斯符号

C_n：n次旋转轴

S_n(C_{ni})：n次旋转反演轴

C_s：镜面

C_{nh}：n次旋转轴+垂直旋转轴的镜面

C_{nv}：n次旋转轴+平行旋转轴的镜面

V_2：1次旋转轴+1次旋转反演轴

D_n：n次旋转轴+垂直n次旋转轴的2次旋转轴

D_{nh}：D_n+垂直旋转轴的镜面

D_{nv}：D_n+平行旋转轴的镜面

D_{nd}：将D_n中的旋转轴换为旋转反演轴+平行旋转反演轴的镜面

T：正四面体固有点群

O：正八面体固有点群

I：正十二面体固有点群

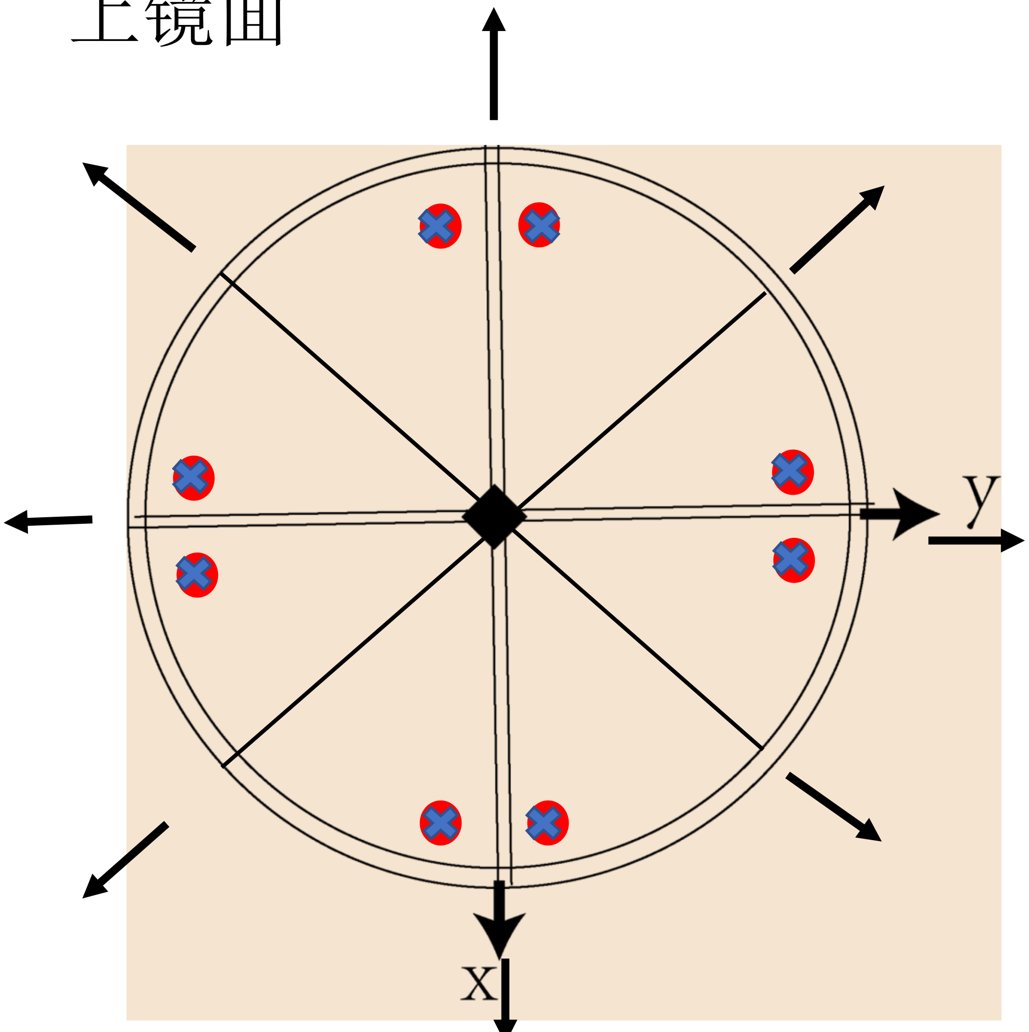
点群的国际符号

- 用不同方向对称元素的排列表示点群
- 对称元素： 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}(i), \bar{2}(m)$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$
- $\frac{n}{m}$表示镜面m垂直于n次旋转轴
- 晶体学点群对称元素方向(旋转轴/反演轴平行于上述方向，晶面垂直于上述方向)

晶系	第一位	第二位	第三位
三斜	任意	无	无
单斜	[010]	无	无
正交	[100]	[010]	[001]
四方	[001]	[100]	[110]
三方	[001]	[100]	[120]
六方	[001]	[100]	[120]
立方	[001]	[111]	[110]

晶体点群例子

例：考虑四方晶系，在垂直和平行4次轴的方向都加上镜面



:x-y平面上方的点
:x-y平面下方的点

熊夫利斯符号：

D_{4h}

国际符号：

$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$(简写为 $\frac{4}{m}mm$)

32种晶体点群的推导

- 外延推演法推导7种晶系对应的32种晶体点群

1. 三斜晶系：除了1次轴或中心反演外无其他对称元素

点群：C_1, C_i； $1, \bar{1}\,(i)$ (注：黑色的是熊夫利斯符号，绿色的是国际符号)

2. 单斜晶系：最高对称元素是一个2次轴或镜面

点群：$C_2, C_s\,(C_{1h}), C_{2h}$ ； $2, m, \frac{2}{m}$

32种晶体点群的推导

3. 正交晶系：最高对称元素是两个互相垂直的2次轴或镜面

点群：D_2, D_{2h}, C_{2v} ； 222, mmm $(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$, mm2

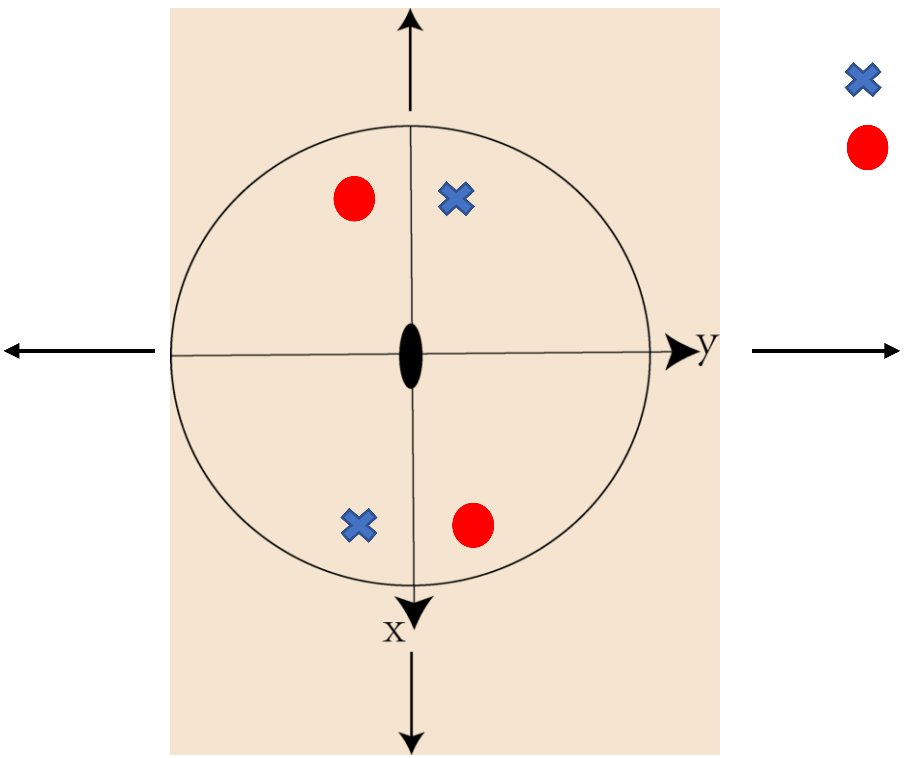
注：2个垂直的2次轴会产生1个与它们都垂直的2次轴, 2个垂直的镜面会在交线处产生心的2次轴

下面以正交晶系为例说明怎么推导晶系对应的晶体点群

例：正交晶系点群的推导

正交晶系：最高对称元素是两个互相垂直的2次轴或镜面

(1) 只含有两个互相垂直的2次轴时



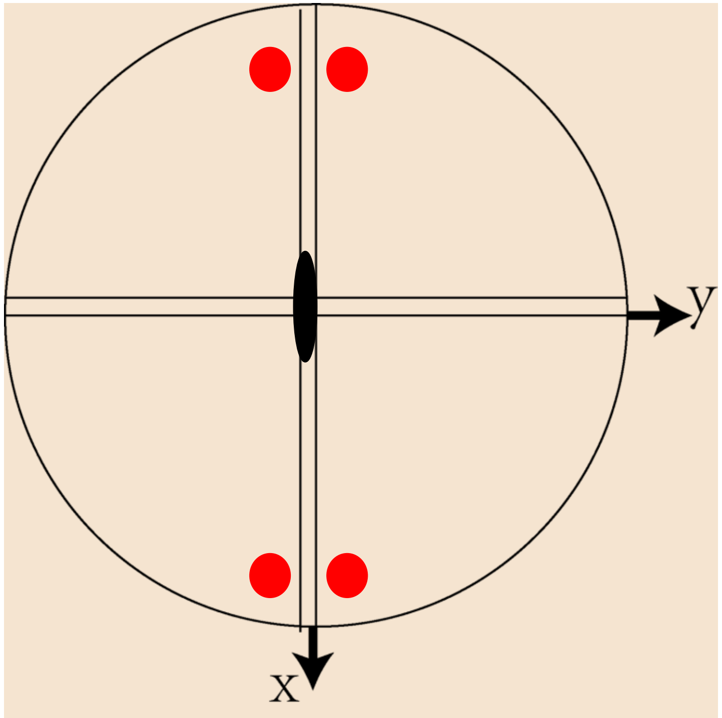
:x-y平面上方的点

:x-y平面下方的点

点群：D_2; 222

例：正交晶系点群的推导

(2) 只含有两个互相垂直的镜面时



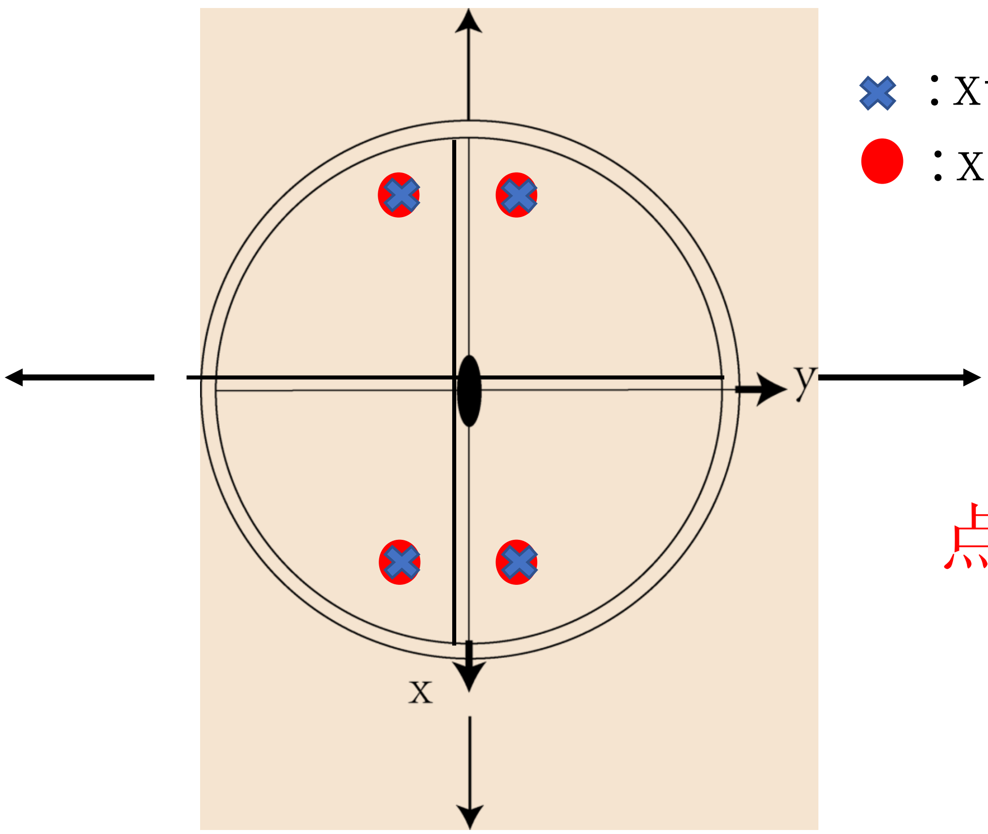
✖ : x-y平面上方的点

● : x-y平面下方的点

点群： C_{2v} ; mm2

例：正交晶系点群的推导

(3)含有两个互相垂直的2次轴时，同时加上镜面



✖ :x-y平面上方的点

● :x-y平面下方的点

点群： D_{2h}； mmm $\left(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$

32种晶体点群的推导

4. 四方晶系：最高对称元素是一个4次轴或4次反演轴

点群：C_4, D_4, C_{4h}, C_{4v}, $C_{4i}(S_4)$, D_{4h}, D_{2d} ； 4, 422, $\frac{4}{m}$, 4mm, 4mm, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$mm($\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$)， $\bar{4}$2m

注：除三斜晶系外，其它6大晶系对应点群如果某一方向上对称元素是1次旋转轴或1次反演轴，则省略不写

5. 立方晶系：具有4个3次轴，和3个相互垂直的2次对称轴

点群：T, T_h, T_d, O, O_h ； 23, m3 ($\frac{2}{m}\bar{3}$), 43, 2, $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

32种晶体点群的推导

6. 三角晶系：最高对称元素是唯一的3次轴或3次反演轴

点群：$C_3, D_3, C_{3v}, C_{3i}\,(S_6)\,, D_{3d}$； $3, 32, 3m, \bar{3}, \bar{3}m\,(\bar{3}\,\frac{2}{m})$

7. 六角晶系：最高对称元素是唯一的6次轴或6次反演轴

点群：$C_6, D_6, C_{6h}, C_{6v}, C_{3h}, D_{3h}, D_{6h}$； $6, 622, \frac{6}{m}, 6mm,$
$\bar{6}, \bar{6}m2, \frac{6}{m}mm\ \ (\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$

32种晶体点群的推导

32种晶体点群:

三斜晶系: C_1, C_i ; 1 ; $\bar{1}$ (i)

单斜晶系: $C_2, C_s\,(C_{1h}), C_{2h}$; $2, m, \frac{2}{m}$

正交晶系: D_2, D_{2h}, C_{2v} ; $222, mmm\,(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}), mm2$

四方晶系: $C_4, D_4, C_{4h}, C_{4v}, C_{4i}\,(S_4), D_{4h}, D_{2d}$; $4, 422, \frac{4}{m}, 4mm, \bar{4}, \frac{4}{m}mm(\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}), \bar{4}2m$

立方晶系: T, T_h, T_d, O, O_h ; $23, m3\,(\frac{2}{m}\bar{3}), 43, 2, \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

六方晶系: $C_6, D_6, C_{6h}, C_{6v}, C_{3h}, D_{3h}, D_{6h}$; $6, 622, \frac{6}{m}, 6mm, \bar{6}, \bar{6}m2, \frac{6}{m}mm\,(\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$

三方晶系: $C_3, D_3, C_{3v}, C_{3i}\,(S_6), D_{3d}$; $3, 32, 3m, \bar{3}, \bar{3}m\,(\bar{3}\frac{2}{m})$

目录

1. 晶系和布拉维点阵
    - 7大晶系
    - 14种布拉维点阵
2. 晶体点群
    - 点群的对称元素
    - 点群的熊夫利斯符号和国际符号
    - 32种晶体点群的推导
3. 空间群
    - 空间群的对称元素
    - 空间群的熊夫利斯符号和国际符号

空间群

空间群：理想晶体的所有对称操作的集合

平移对称性

问：为什么要研究空间群？

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。

点群=晶胞对称操作，空间群=晶体对称操作

空间群的对称元素

空间群的对称元素：1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}(i), \bar{2}(m)$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$+螺旋轴+滑移面

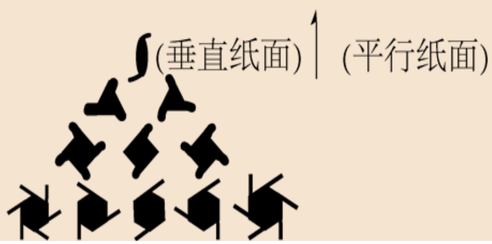
螺旋轴：n次螺旋轴是绕轴逆时针旋转2π/n与沿轴方向平移t=p$\frac{T}{n}$的复合操作，式中T为转轴方向晶体结构的周期，p为小于n的整数。

滑移面：如果对某一平面作镜面反映后再沿平行于镜面的某方向平移，这一复合操作就是滑移反映面，简称滑移面。

空间群的对称元素-螺旋轴

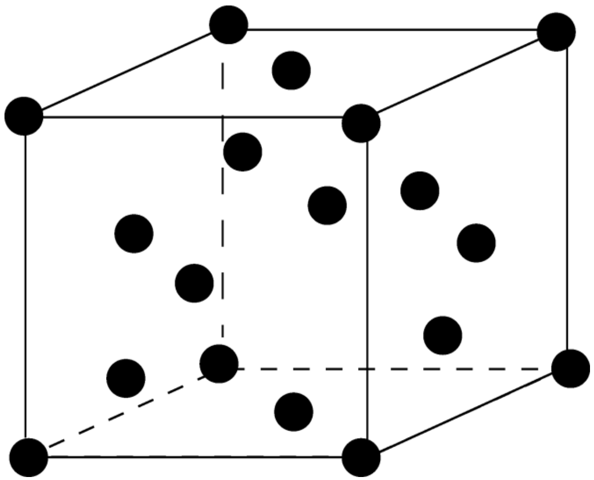
螺旋轴(n次螺旋轴是绕轴逆时针旋转$2\pi/n$与沿轴方向平移$t=p\frac{T}{n}$的复合操作)的记号：n_p。n为螺旋轴的次数，p只取小于n的整数，所以有以下11种螺旋轴：

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

对称元素	符号	图形符号
螺旋轴	2_1 $3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	

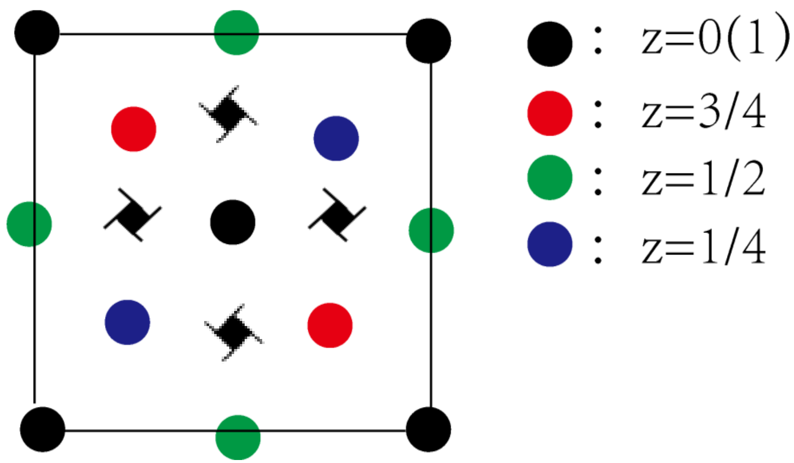
空间群的对称元素–螺旋轴

例：金刚石结构中的4次螺旋轴



取上下底心的连线，再沿单胞边长平移a/4就是一个4次螺旋轴。晶体绕该轴旋转90°后，再沿该轴平移a/4能与自身重合

俯视图：



空间群的对称元素–滑移面

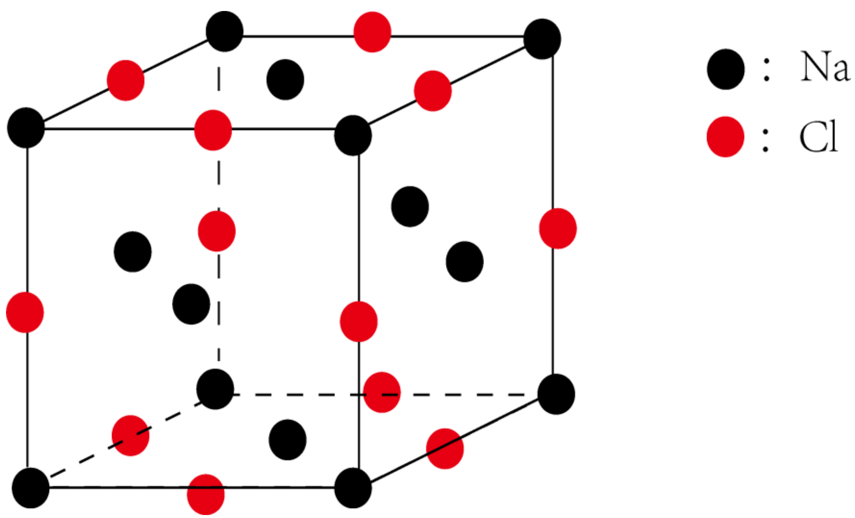
滑移面(对某一平面作镜面反映后再沿平行于镜面的某方向平移)的记号：有以下5种滑移面

a/b/c(轴向滑移面):沿晶轴a, b, c方向平移1/2的周期
n(对角滑移面):沿面或体对角线方向平移1/2的周期
d(金刚石滑移面):沿面或体对角线方向平移1/4的周期

对称元素	符号	图形符号
轴向滑移面	a, b c	(垂直纸面) (垂直纸面) (平行纸面)
对角滑移面	n	(垂直纸面) (平行纸面)
金刚石滑移面	d	(垂直纸面) 3/8 1/8 (平行纸面)

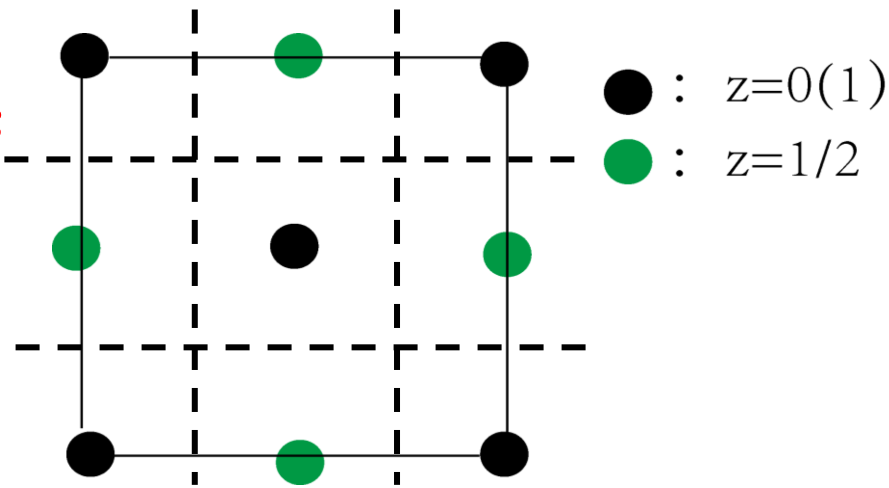
空间群的对称元素-滑移面

例：氯化钠结构中的滑移面



取氯和钠的中垂面为镜面，再沿平行于该面的原子排列方向平移a/2，能自身重合

俯视图(钠原子)：



空间群的对称元素

空间群的对称元素(26种)： 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}(i)$, $\bar{2}(m)$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5, a, b, c, d, n

对称元素	符号	图形符号
旋转轴	1; 2; 3; 4; 6	无; (垂直纸面) (平行纸面); ; ;
旋转反演轴	$\bar{1}$; $\bar{2}$; $\bar{3}$; $\bar{4}$; $\bar{6}$	; (垂直纸面) (平行纸面); ; ;
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	(垂直纸面) (平行纸面)
轴向滑移面	a, b c	(垂直纸面) (垂直纸面) (平行纸面)
对角滑移面	n	(垂直纸面) (平行纸面)
金刚石滑移面	d	(垂直纸面) 3/8 1/8 (平行纸面)

空间群

空间群的分类:

点式空间群(73种)：空间群符号中不含有任何螺旋轴和滑移面

非点式空间群(157种)：使用螺旋轴和滑移面替换旋转轴和镜面

空间群的命名：有熊夫利斯符号和国际符号两种表示方式。

空间群的熊夫利斯符号

空间群的熊夫利斯符号构成很简单，只是在点群的熊夫利斯符号的右上角加上序号就可以了。这是因为属于同一点群的晶体可以分别隶属于几个空间群。

例如点群C_{2h} $(\frac{2}{m})$，可以分属6个空间群，其空间群的熊夫利斯符号就记为：

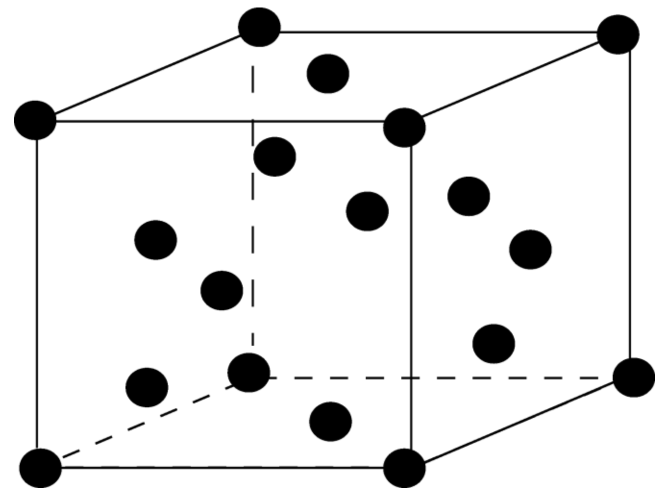
$$\mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{1}, \mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{2}, \mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{3}, \mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{4}, \mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{5}, \mathrm{C}_{2\mathrm{h}}^{6}$$

空间群的国际符号

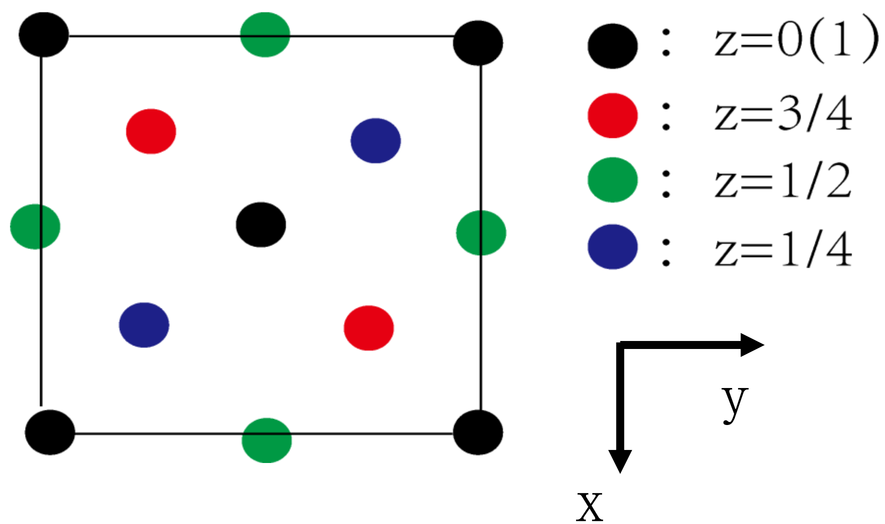
空间群的国际符号包括了两个部分：第一部分用字母P, I, F, A, B, C, R表示对应的点阵类型，第二部分与相应点群的符号基本相同，只要将某些旋转轴的符号换成相应的螺旋轴或者滑移面的符号。

例：金刚石结构的空间群

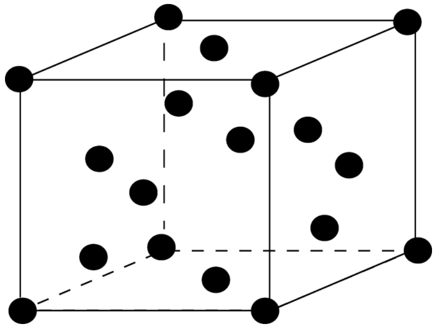
晶胞：

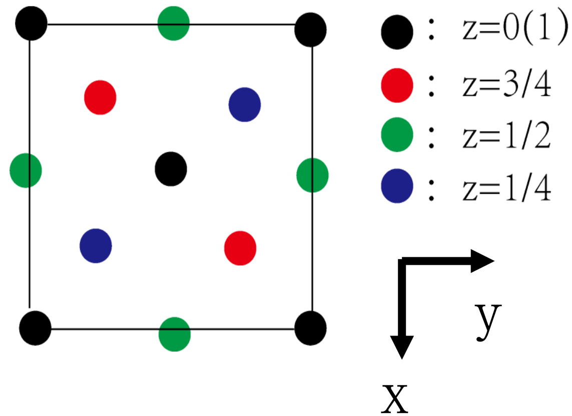


俯视图：

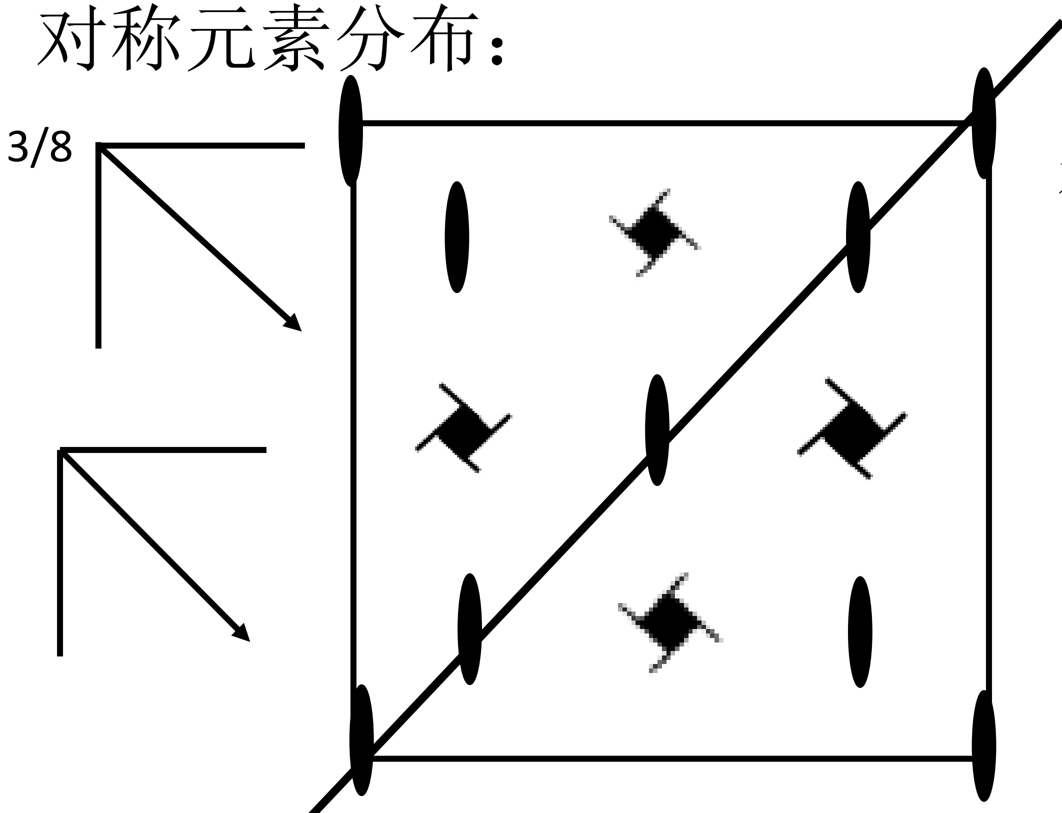


例：金刚石结构的空间群





对称元素分布：



布拉维格子：面心立方(F)

(001)方向对称元素:d

(111)方向对称元素:$\bar{3}$

(110)方向对称元素:m

空间群:$Fd\bar{3}m$

空间群

总结：

$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}(i), \bar{2}(m),\ \bar{3},\ \bar{4},\ \bar{6}$这10种对称元素组合形成32种晶体点群

$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}(i), \bar{2}(m),\ \bar{3},\ \bar{4}, \bar{6}, 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$, a, b, c, d, n这26种对称元素组合形成230种空间群

$Fd\bar{3}m$

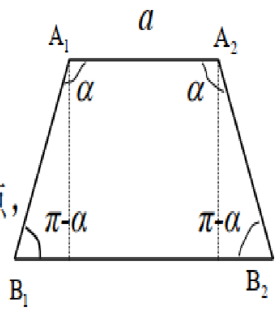
hanks

讲义地址：
https://zhangtianyi030.github.io/JiangYi/Crystal_point_group_and_space_group.pdf

附录：晶体种允许的转动轴类型只能是1, 2, 3, 4, 6次旋转轴的证明*

定理：晶体中允许的转动对称轴只能是1，2，3，4，和6重轴

证明：



如图所示A_1、A_2为一列点阵上相邻的两格点，其周期为a。现晶体允许有n次旋转轴通过格点，因每个格点的性质相同，以a作半径转动角为 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ 将可得到另一格点。绕A1顺时针将A2转 α 到格点B1，而绕A2逆时针将A1转α到格点B2。B1和B2连线平行于A1、A2直线点阵，且B1、B2间的距离必须为a的整数倍，设为ma，m为整数。则有：

$$a + 2a\cos(180^0 - \alpha) = ma$$

$$\cos\alpha = \frac{(1-m)}{2}$$

$$\cos\alpha = \frac{(1-m)}{2} \qquad \left|\frac{(1-m)}{2}\right| \leq 1$$

m	$\cos\alpha$	$2\pi / n$	n=
0	1/2	60^0	6
+1	0	90^0	4
–1	+1	360^0	1
+2	–1/2	120^0	3
+3	– 1	180^0	2

从上表可知作为对称轴的基转角只能上述五种角度,其旋转轴的轴次只限于1、2、3、4、6。

*截自曾长淦《固体物理》课件