

俞文海 编著

晶体结构的对称群

■ 平移群

■ 点 群

■ 空间群

■ 色 群

中国科学技术大学出版社

晶体结构的对称群

——平移群 点群 空间群和色群

俞文海 编著

中国科学技术大学出版社

1991·合肥

内 容 简 介

晶体的微观结构及其对称性知识是晶体学的最本质的内容,随着现代科学技术的发展,它已成为固体物理、固体化学、地质学、矿物学、冶金学、机械工程学以及材料科学领域的许多学科的必要基础。本书在总结多年教学经验基础上,从具体的几何图象出发,系统介绍了晶体结构的对称性特征,包括平移群、点群、空间群和二色群,其中特别是空间群部分,结合 International Tables for Crystallography (晶体学国际表) 资料,作了比较细致的讨论,这将有效地帮助读者了解和应用这一国际上公认的关于晶体结构知识的标准手册。

本书可供凝聚态物理和材料科学各专业作为研究生和大学本科生教材,也可供从事有关领域的科研人员和教师参考使用。

晶体结构的对称群

—— 平移群 点群 空间群和色群

俞文海 编著

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号 邮政编码: 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 10.625 字数: 275千

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数: 1—3000册

ISBN7-312-00225-0/O·85 定价: 3.30元

序 言

对称是人们审美观念之一种。

矿物晶体的外形，植物的枝叶，花朵有某种规律的对称，早被人们所觉察。对称乃自然界普遍存在的一种形式。西汉韩诗外传有雪花六出之记载，是为记述晶体之有对称性最早记录。

西方晶体学的发展开始于对矿物外形的研究。19世纪初年阿羽依 (R. J. Haüy) 研究方解石等晶体的对称性，著书《对称定律》(1815)，始奠定对称性为研究晶体之第一要义。其后19世纪中，点群、布喇菲点阵、空间群诸晶体对称概念相继确立。

对称学说的建立可称晶体学理论基础大备。数学上的群论引入晶体学之后，又为研究晶体的对称性开辟了新途径。

1830年赫瑟尔 (J. F. C. Hessel) 发现空间点阵与点群相一致的仅有32种，刊于当时出版的《物理学词典》的晶体一章中，但没有被人发现其重要性达39年之久。1869年加多林 (A. Gadolin) 重新发现32种点群遂为人所知道，并进行广泛研究。

点阵原也是数学上的名词。点阵的定义为阵点在空间布局使每点周围环境相同。布喇菲 (A. Bravais) 于1849年证明在三维空间中点阵只有14种，称布喇菲点阵。

为了解晶体内部结构，我们必须进一步研究单胞内原子的具体排列规律，即进行空间群的对称性研究。

空间群研究开始于19世纪后半叶，当时有巴罗 (W. Barlow)、约当 (C. Jordan)、宋克 (L. Sohncke) 诸人，但我将突出费德罗夫 (E. S. Federov) 与熊夫利 (A. Schönf-

lies) 两人在建立空间群的一段历史。当时费德罗夫在乌拉尔矿山工作，熊夫利则在德国哥廷根从克莱恩 (Klein) 学习数学。他在空间群的工作略迟于费德罗夫。他们两人原不相识，都在独自工作。1891年熊夫利发表其巨著《晶系与晶体结构》，但当熊夫利获知费德罗夫的工作优先于他时，历史上记载熊夫利给费德罗夫的一封信，写道：“获悉我们两人（在空间群方面）的观点一致无限欢欣。特别令人高兴的是我的理论有了知音。为了超越其他晶体学者，我们还须努力。我愉快地承认你的工作超越于我。这对我来说是无关重要的。”两人从此交上了朋友。熊夫利就费德罗夫的工作改正了自己书中一些小错误。在熊夫利去世前五年再版了前书，取名《晶体结构理论》。至今 230 空间群熊夫利符号已载入《X 射线结晶学国际表》中。两人的学术成果以及他们为学术而无私交流彪炳史册；熊夫利之虚怀若谷，从善美德，堪为后学楷模。

俞文海教授讲授晶体学有年，著有《晶体结构的对称群》，书成予为之序，因追述晶体学上的历史佳话如上述，所以励后来者。

钱 临 照

1990.6.16

前 言

众所周知，现代科学技术的各个领域都离不开具有各种性能的固体材料，而晶体是应用面最广、最重要的固体材料。晶体的各种性质，包括物理的、化学的和几何的性质，在宏观上和微观上都表现出某些对称性特征。这是晶体区别于其它材料的主要特点。因此，为了深入了解和研究晶体，必须首先了解和研究晶体的对称性特征。

从数学角度看，晶体的对称性可以用群论语言描述。晶体的所有对称操作的集合，构成符合数学定义的群，称为晶体的对称群。随着科学技术的发展，涉及固体性质的许多问题，诸如电子能带理论、点阵动力学、各种频谱学等，使得固体物理学家、化学家、材料科学家愈来愈认识到晶体对称群知识的重要性。为了适应这种需要，笔者在过去十多年对大学本科生和研究生教学实践的基础上，编写了这本教材，它可用于与材料科学有关的专业。希望这本书能给从事固体物理和晶体结构等学科的研究人员提供一本有用的参考资料。

本书从具体的几何图象，系统地介绍了晶体结构的对称性特征，包括平移群、点群、空间群和色群。在内容安排方面，本书着重于几何图象的阐述，旨在帮助读者全面了解晶体对称群的有关知识，为进一步运用这些知识打下基础，而对于理论上的论证，则只作简略的介绍，旨在阐明论证的思路。实际上，本书选用了不少《晶体学国际表》（第A卷）（International Tables for Crystallography, A）资料。

本书与其它有关教材相比，有以下特点：从特征对称性引入

晶系的正确定义;充分采用等效点方法,它既是对称操作的结果,又是对称操作的代表点;结合《晶体学国际表》资料,着重介绍了关于空间群图示和乌科夫位置的知识;采用 4×4 矩阵进行了空间群对称操作的运算;举例介绍了由点群导出空间群的原则和具体过程;并对非经典的晶体对称群作了概略的介绍;等等。

笔者在编写过程中,得到了著名物理学家、中国科学院学部委员、中国科学技术大学前副校长钱临照教授的热情鼓励和支持,著名物理学家、中国科学院学部委员、南京大学物理系冯端教授对本书的初稿提出了许多具有指导性的意见。此外,中国科学技术大学结构与成分分析中心的周贵恩副教授和材料科学与工程系的杨碚芳讲师也曾对本书初稿提出了许多宝贵意见。作者在此谨表示衷心的感谢。

作者

1990年3月25日

于中国科学技术大学

目 次

序言	钱临照 (i)
前言	(iii)
1 引论	(1)
1.1 历史概况	(1)
1.2 晶体的主要特征	(6)
2 空间点阵	(10)
2.1 空间点阵	(10)
2.2 初基矢量和初基晶胞	(12)
2.3 线指数和面指数	(15)
2.4 基元	(18)
2.5 晶胞	(21)
2.6 平移群	(23)
2.7 习题	(25)
3 点对称操作、点群	(27)
3.1 极射赤面投影	(27)
3.2 第一类点对称操作	(29)
3.3 第二类点对称操作	(34)
3.4 点群	(40)
3.5 点对称操作的乘法运算	(43)
3.6 劳厄群	(48)
3.7 点群的数学推导	(49)
3.8 习题	(60)
4 晶系、布喇菲点阵	(62)

4.1	惯用晶胞	(62)
4.2	晶系	(63)
4.3	点群的符号	(70)
4.4	一般等效系和特殊等效系	(73)
4.5	布喇菲点阵	(77)
4.6	维格纳-赛兹单胞	(85)
4.7	习题	(86)
5	二维空间群 (平面群)	(88)
5.1	空间群概念初步	(88)
5.2	二维点群、晶系和布喇菲点阵	(91)
5.3	点式平面群	(92)
5.4	非点式平面群	(96)
5.5	对称操作的运算	(100)
5.6	习题	(103)
6	空间群	(105)
6.1	滑移操作	(105)
6.2	螺旋操作	(107)
6.3	空间群的基本对称操作	(111)
6.4	点式空间群	(113)
6.5	三斜晶系空间群	(116)
6.6	单斜晶系空间群	(121)
6.7	正交晶系空间群	(125)
6.8	四方晶系空间群	(135)
6.9	三方晶系和六方晶系空间群	(142)
6.10	立方晶系空间群	(150)
6.11	习题	(151)
7	典型晶体结构	(153)
7.1	晶体结构和空间群	(153)
7.2	《晶体学国际表》资料	(155)

7.3	球堆积模型·····	(164)
7.4	单质晶体结构·····	(168)
7.5	二元化合物晶体结构·····	(178)
7.6	多元化合物晶体结构·····	(187)
7.7	习题·····	(197)
8	空间群的推导·····	(200)
8.1	空间群的点群和商群·····	(200)
8.2	对称要素组合定理·····	(201)
8.3	对称要素组合法推导空间群·····	(207)
8.4	空间群的母操作·····	(211)
8.5	群的直积·····	(213)
8.6	根据群论原理推导空间群之例·····	(216)
8.7	习题·····	(222)
9	非经典的晶体对称群·····	(223)
9.1	带群、棒群、层群·····	(223)
9.2	反对称操作·····	(225)
9.3	二维二色群·····	(228)
9.4	三维二色群·····	(231)
9.5	习题·····	(232)
附录	·····	(234)
A	群的初步知识·····	(234)
B	32种晶体学点群·····	(238)
C	点对称操作矩阵·····	(243)
D	球面三角公式·····	(248)
E	单形·····	(252)
F	17种平面群·····	(262)
G	73种点式空间群·····	(268)
H	230种空间群·····	(269)
I	若干空间群的乌科夫位置资料·····	(277)

J	11对对形空间群.....	(296)
K	31种晶体学带群.....	(296)
L	单质的晶体结构.....	(297)
M	75种晶体学棒群.....	(299)
N	80种晶体学层群.....	(300)
O	31种二维二色点群.....	(303)
P	122种三维二色点群.....	(305)
Q	36种三维二色布喇菲点阵.....	(307)
R	1651种三维二色空间群.....	(309)
主要参考文献.....		(328)

1 引 论

1.1 历史概况

在开始研究晶体结构之前，首先要说明什么是晶体。从历史上说，人类对晶体的认识是从具有规则外形的天然矿物开始的。早在史前，人类就发现了各种有规则外形的天然矿物，其中包括石英（水晶）。冰和水晶十分相似，以致人们曾认为水晶和冰是同一种东西。“晶体”一词正是来源于希腊文的“冰”。可见，晶体这一名词是一个非常古老的名词。

随着时间的推移，被发现的晶体种类越来越多。对各种不同晶体的长期观察，人们发现每种晶体都有其特定的外形，经过研究，丹麦科学家斯丹诺（Steno）于1669年发现了晶面角守恒定律。他指出：晶体是从外表面长大的，各晶面平行向外发展，因而在生长过程中，各晶面大小虽然都在变化，但晶面间交角不变。同一物质的不同晶体，其晶面的大小、形状和个数可能不同，但相应的晶面间交角是相同的。例如，石英晶体可以有各种外形，如图1.1，但其中晶面间交角恒有 $a \wedge b = 141^\circ 47'$ ， $b \wedge c = 120^\circ 0'$ ， $a \wedge c = 113^\circ 8'$ 。

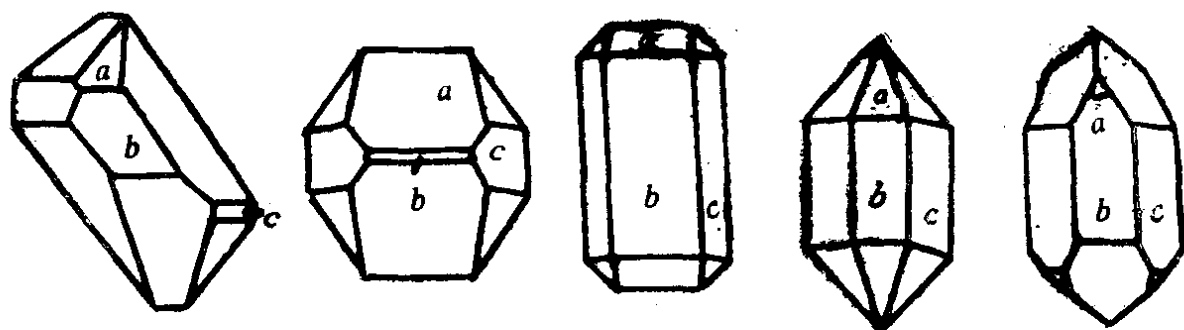


图 1.1 石英晶体的各种外形

晶体的规则外形是人们最早发现并加以研究的晶体特征之一，由此形成了早期的晶体学。晶面角守恒定律的发现，使人们得以从外形的测量来鉴别不同的矿物和晶体，从而大大推动了矿物学的发展。规则外形的研究取得如此重大的贡献，曾经使不少人有意无意地将“规则外形”视为晶体的定义，这当然是误解。实际上，规则外形并不是定义晶体的必要条件，有很多不具有规则外形的晶体，如常见的各种金属是由大量细微单晶体集合成的多晶体，不具有规则外形，有很多单晶体也不具有规则外形，如单晶硅等。

一次偶然的事件推动了晶体学的发展。斯丹诺的老师巴尔托林有一次不慎将一个大块冰洲石摔碎了，发现碎块也和大块晶体一样有相同的斜方六面体外形，由此发现了晶体的解理性，即晶体具有沿一定晶面碎裂的性质。这种解理性在许多晶体中也表现得很明显，例如食盐晶体，具有立方体外形，它的碎块也仍然具

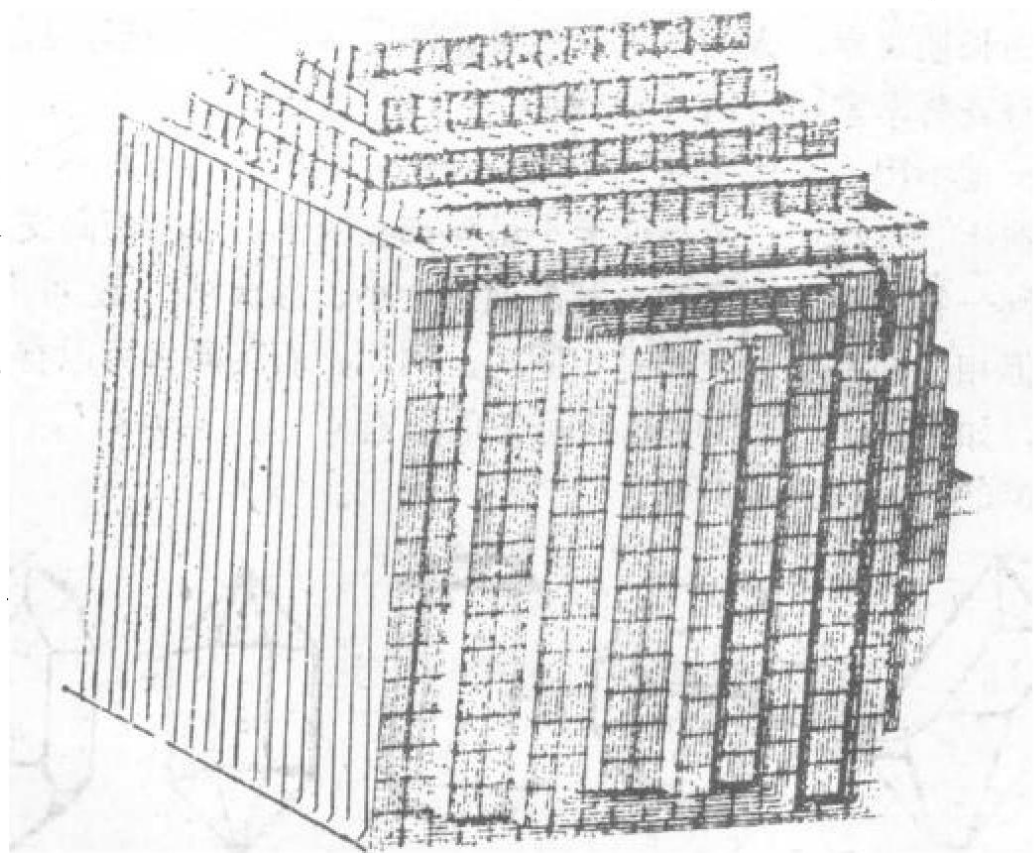


图 1.2 立方体晶胞砌成的大块晶体

有立方体外形。解理性是晶体的宏观特性之一。

人们依据对解理性的认识，对晶体的微观结构做了合理的揣想。1784年，法国科学家阿羽衣 (Haüy) 提出了著名的晶胞学说。他认为：每种晶体都有一个形状一定的最小的组成细胞，称为晶胞，大块晶体由晶胞密积堆砌而成。如图 1.2 所示是一个由立方体晶胞堆砌成大块晶体的例子。

阿羽衣晶胞学说的不足之处是没有说清楚晶胞的具体构成。不久，人们认识到所有物质均由原子组成，于是，法国科学家布喇菲 (Bravais) 于1855 年提出空间点阵学说。他指出：在晶体内部，组成粒子（原子、分子或离子）排成规则的空间点阵，而晶胞是其中一个重复单元的体积。图 1.3 所示是食盐晶体内部 Cl^- 和 Na^+ 的排列，大球表示 Cl^- ，小球表示 Na^+ 。下图是食盐晶体的一个晶胞。

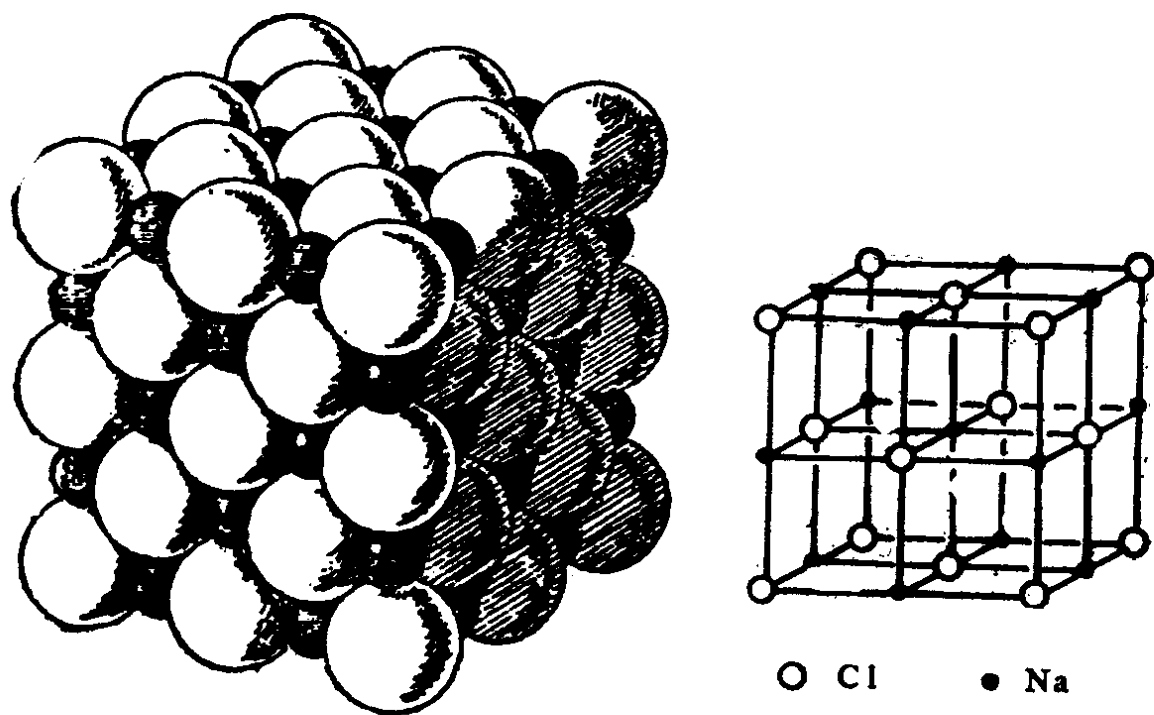


图 1.3 食盐晶体中离子的规则排列

随着科学技术的发展，空间点阵学说的正确性已经得到充分的实验证明。现在，先进的高分辨率电子显微镜已经能够直接看到某些晶体中的原子排列，例如图1.4 所示是 Al_3Mn 合金膜的高分辨率晶格象。至此，晶体结构的细节可以说已经比较清楚了。

晶体在微观上的空间点阵结构是其平移对称性的表现，由此

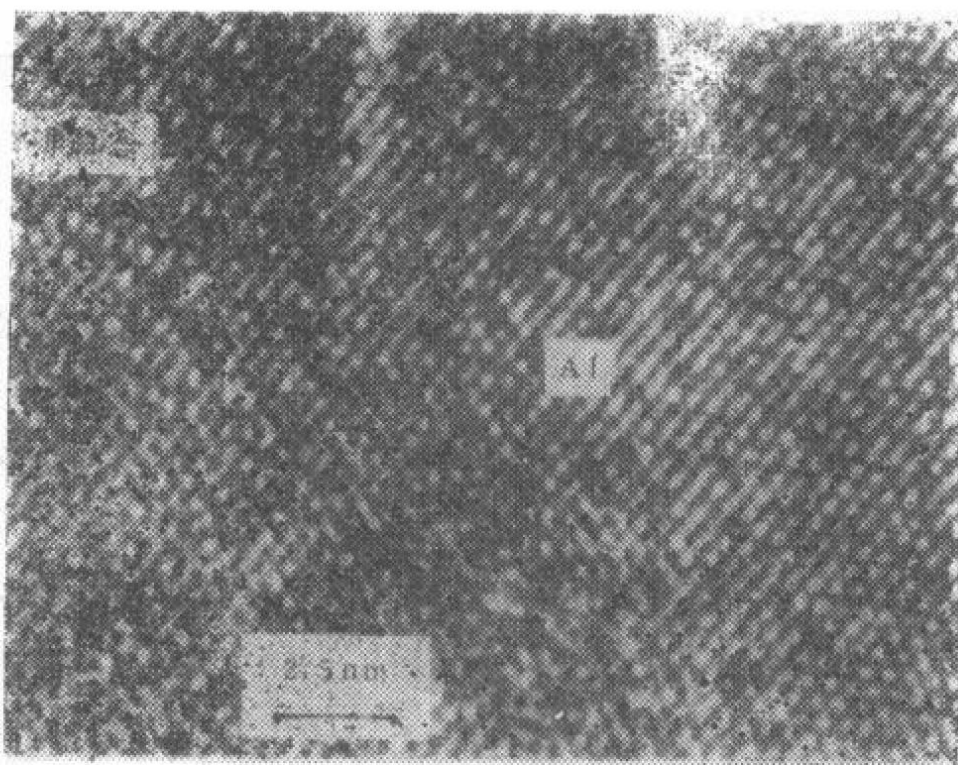


图 1.4 Al_5Mn 合金膜的高分辨率晶格象

(选自中国科学技术大学王元生的博士论文)

导出了14种平移群。当然，晶体结构并不仅只具有平移对称性，实际上，从研究晶体规则外形开始，人们就注意到它的旋转对称性。19世纪初叶，德国科学家外斯（Weiss）用实验方法总结出晶体对称定律，指出晶体只有1，2，3，4，6五种旋转对称轴。实际上，晶体对称定律可以由空间点阵结构给出证明，它是空间点阵的必然结果。1869年，俄国科学家加多林（Гадолин）用严格的数学方法证明了晶体多面体外形的对称性有32种，称为32种对称型。从对称群的角度看，32种对称型也就是由点对称操作相互组合而成的32种点群，这些是不含平移操作的对称群。

晶体结构的对称性既有点操作也有平移操作，能全面反应晶体结构对称性的是空间群。1885—1890年，俄国科学家费多罗夫（Фёдоров）以俄文发表了她的230种空间群的推导工作。1891年，德国科学家熊夫利（Schönflies）也导出了230种空间群。他们各自独立进行推导，方法不同，但结果完全相同。至

此，在19世纪末叶，晶体结构的对称性理论已基本完成。不过，晶体结构的实验研究是在1912年劳厄（Laue）完成X射线衍射实验及导出著名的劳厄方程之后才开始的。实验研究证实了理论的正确性，进一步推动了理论的深入发展。

我们一般地将发展到空间群的理论称为经典的晶体对称群理论，而将之后的进一步发展称为非经典的晶体对称群理论。非经典的晶体对称群理论主要内容是关于色群的研究。对于实际晶体，如果考虑它的某些物理性质，则不仅有空间位置的对称，而且有物理性质的对称。例如磁极的南北，电荷的正负，自旋的上下等，这些相反态可用反对称操作联系。这种反对称操作通常用黑白二色描述，所以又称为二色对称。在性质相反的两态之间，还有一种中性态，常用灰色表示，它可视为黑白二色的混合。考虑这些色对称操作，发展出一套色群理论。色群也称为苏布尼可夫（Шубников）群。

此外，近年来发现的一些具有5次对称性的材料引起了人们的研究兴趣。这种5次对称性是违反晶体对称性定律的，它不具

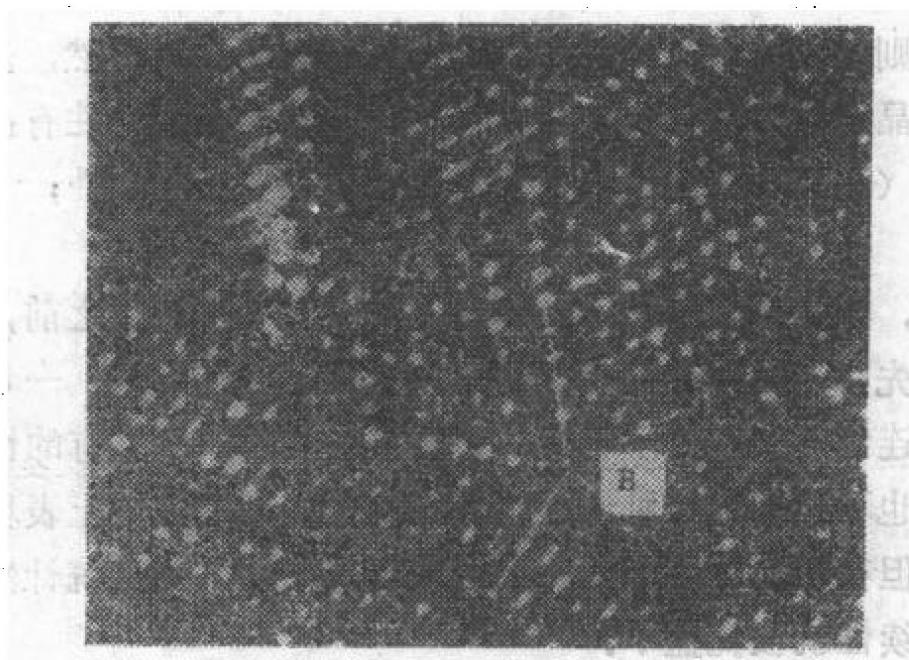


图 1.5 硅晶体的高分辨率晶格象，B点为5次孪晶
(选自中国科学技术大学王元生博士论文)

有完全的平移对称性。这种特殊的材料称为准晶。图 1.5 所示是硅晶体的晶格象，其中B点有 5 次对称性。

1.2 晶体的主要特征

由前节所述，当空间点阵学说被提出并得到实验证明之后，人们对晶体的本质有了比较明确的认识，即晶体是其中粒子（原子、离子、离子团或分子）在空间呈周期性有规则排列的固体。

在自然界中，各种元素和它们的化合物，通常表现为三种宏观形态，即固态、液态和气态，具有这三种形态的物体，依次称为固体、液体和气体。对于固态物体，又可分为晶态和非晶态两大类，依次称为晶体和非晶体。事实上，大多数元素和化合物在通常情况下都具有固体状态，而且多数是晶体。

晶体可以是天然形成的，也可以是人工培育的。现在，不仅自然界绝大多数天然晶体都可以人工培育出来，而且能培育出许多自然界没有的晶体。

晶体在宏观上表现出各种特性。如果这些性质仅仅是与其内部粒子规则排列有关的，则称为晶体的基本特性。显然，基本特性是各种晶体共有的性质。概括而言，晶体的基本特性有：（1）自范性；（2）均一性；（3）对称性；（4）异向性；（5）稳定性。

不过，在具体讨论晶体在宏观上的各种基本特性之前，我们还必须首先指出晶体在微观上的不连续性。我们知道，一切物体都是由不连续的微观粒子构成的。这是一切物体所共有的性质，当然晶体也不例外。这种不连续性在晶体的微观性质上表现得极为明显，但在宏观性质上，由于宏观观察的结果带有统计性质，这种不连续性就被掩盖了。

下面，我们来介绍晶体的各种基本特性。

（1）自范性 自范性也称自限性。这是晶体具有自发地形