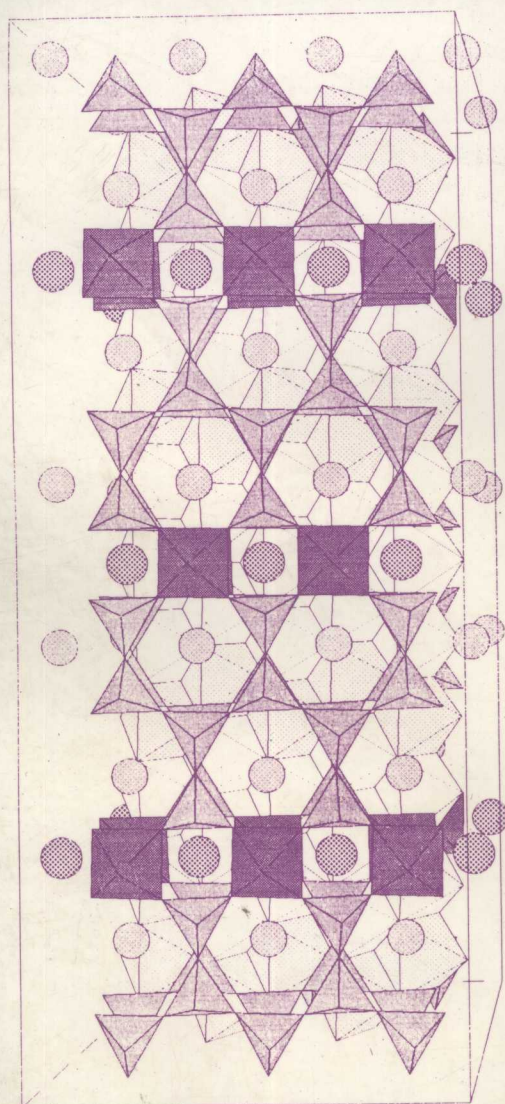


X 射线晶体学

——晶体结构分析基本理论
及实验技术

马喆生 施倪承 编著



中国地质大学出版社

X 射线晶体学

——晶体结构分析基本
理论及实验技术

马喆生 施倪承 编著

中国地质大学出版社

内容提要

本书共分八章,从晶体几何学基础、倒易点阵、衍射数据收集、衍射强度及空间群确定、电子密度函数、晶体结构测定方法、结构的精化与描述以及晶体的无公度性及准晶体学等方面全面地论述了晶体结构分析的基本理论及实验技术,并收集了当前单晶及粉晶结构解析及修正中最常用的计算及绘图程序的指令说明。

本书可供矿物、金属、生物、药物、无机及有机小分子材料等专业中从事晶体学领域教学及科研的工作者参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

X 射线晶体学——晶体结构分析基本理论及实验技术/马喆生,施倪承编著. —武汉:中国地质大学出版社, 1995. 12

ISBN 7-5625-1066-0

I. X…

II. ①马…②施…

III. X 射线-晶体学-晶体-结构-分析-基本理论-实验技术-教材

IV. O72

出版发行 中国地质大学出版社 (武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 赵颖弘 责任校对 杨霖

印刷 中国地质大学出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16 印张 16.75 字数 427 千字

1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷 印数 1—1000 册

定价: 13.00 元

序

值此伦琴射线发现 100 周年及我们实验室敬爱的彭志忠教授逝世 10 周年之际,我们仅把手头编著的这本拙著奉献给读者,略表对晶体学先辈们无限仰慕与崇敬之情。

在不久前闭幕的全国第二次科学大会上,中国科学院周光召院长高度地评述了伦琴射线的发现对 20 世纪科技发展的重大影响。尽管在 X 射线发现之前,晶体外形及晶体对称群的研究为 20 世纪晶体学的蓬勃发展预先作了理论上的准备,但人类还是依靠 X 射线这个实验工具才步入微观世界的。劳厄 (M. V. Laue) 衍射效应的发现及布喇格父子 (W. H. Bragg 和 W. L. Bragg) 提出的著名的面网间距公式为我们找到了一把衡量微观世界中原子间距最理想的尺子。用 X 射线衍射法揭示的晶体结构图象从现代的科学技术水平看仅仅是一个“平均结构”,但它所揭示的晶体三维结构图象的完整性及精确程度乃是其他方法难以比拟的。在微观层次的物质世界中,每个原子位置及其排列被精确地描绘出来时,它给自然科学各基础学科带来的影响是巨大的。就以分子生物学为例,DNA (脱氧核糖核酸) 因其携带遗传密码而成为当代生物研究的热点。据统计,由于研究 DNA 取得重大发现而获诺贝尔奖的学者已有 18 人次之多。但是,如果没有华特逊 (J. D. Watson) 和克利克 (F. H. C. Crick) 1953 年用 X 射线衍射法首次测定出 DNA 双螺旋的三维分子结构,那么不仅是 18 人次获奖何从谈起,而且连分子生物学这个学科能否形成也是有疑问的。如果没有 C. W. Bun, D. Hodgkin 完成青霉素晶体结构测定以及该项成就对于大量抗生素药物研制和推广的巨大作用,那么医学界恐怕也达不到现在这样的水准。如果从伦琴获诺贝尔物理学奖算起,在 X 射线衍射及晶体学研究方面成绩卓著而获诺贝尔奖的,即使最粗略的计算一下,至少也有一二十个。这个统计数字表明,晶体学是一门蓬勃发展而且总是孕育着许多惊人发现的学科。

本书主要侧重于 X 射线单晶体结构分析方面。近十年来,由于我们从事这方面的科研和教学工作,书中的这些内容差不多每年都要给硕士及博士研究生讲述一次。根据这些年来的教学经验,本书编著时比较注重晶体学基本理论及基本概念的阐述和运用。对于一些难度较大的而在实际应用中又无法回避的内容,如第一章中的晶胞的约化理论,我们适当地给予了较多的篇幅。在实验技术方面,我们用较多篇幅介绍了多种单晶照相方法,如魏森堡法及螺旋进法。我们认为,进行这方面的训练对于培养学生晶体学基本素养至关重要。在结构解析和精化方面,我们介绍了当前国际上流行的 SHELXS-86 及 SHELXL-93 程序微机版本的使用。关于粉末法解结构,原来对于从事单晶体结构分析的人来说,简直说是不屑一顾的。但近年来,由于 Reitveld 峰形函数拟和曲线法的兴起,至少在用粉末数据进行已知或基本已知结构的精化方面是具有推广和应用价值的,为此本书对粉末法解结构也作了略加介绍。在国家自然科学基金资助下,我们自 80 年代以来一直进行着无公度及准晶体方面的研究和探索。本书第八章是关于这方面发展概况及我们某些研究内容的简要介绍。我们希望,不仅金属学及电子显微学方面的学者,而且从事传统晶体学工作的人,都能对这些晶体学前沿课题发生兴趣。

本书是根据我们原来给研究生上课的讲义“晶体结构分析简明教程”修改增补而成的,在本次编写中,廖立兵教授编写了本书第三章螺旋进法部分,黄维平及李国武分别编写了附录中粉末法解结构及 ATOM 绘图软件说明部分。周湖云、何万忠、刘泉林、葛江曾参与了本书的计算机排版和录入及校对工作。本书中部分的图件及全书的初期排版编辑工作均由唐春红完成。

中国科学院生物物理所伍伯牧先生曾对我们实验室晶体学计算的教学及科研工作给予了许多热情的帮助,并且对本书附录中的 SHELXS-86 的程序说明部分进行了修改。北京科技大学闵乐泉先生对本书第八章曾给予了修改和指正。对此谨表深切谢意。

马喆生 施倪承

目 录

第一章 晶体几何学理论基础	1
§ 1-1 晶体结构的对称性	1
§ 1-2 对称操作	1
一、平移	1
二、旋转	4
三、反映	7
四、反伸	8
五、复合对称操作	9
§ 1-3 点群	12
一、点对称要素	12
二、二维点群	12
三、三维点群	12
§ 1-4 空间格子 (点阵)	14
一、点阵的定向原则	14
二、布拉维 (Bravais) 点阵	16
三、约化胞	19
§ 1-5 指标转换	22
§ 1-6 空间群	26
一、空间对称要素	26
二、对称要素组合规律	26
三、平面群	28
四、空间群	30
第二章 倒易点阵及晶体的衍射方向	37
§ 2-1 倒易点阵	37
一、倒易点阵的定义	37
二、倒易点阵的性质	37
三、晶体 (正) 点阵与倒易点阵的关系	38
四、倒易向量在晶体学计算中的应用	42
§ 2-2 倒易点阵与晶体的衍射方向	44
一、晶体空间的衍射方向	44
二、倒易空间中的衍射方向	45
三、反射球 (Ewald 球) 和晶体的衍射方向	45
§ 2-3 倒易阵点的圆柱坐标及极坐标	46
第三章 单晶衍射数据的收集	49
§ 3-1 概述	49
§ 3-2 回摆法	50
一、晶体的安装	50

二、照相方法及衍射图的特点	50
三、倒易点阵坐标和底片坐标的关系	51
四、回摆图的指标化	54
五、回摆照相法的应用	56
§ 3-3 等倾魏森堡法 (Equi-inclination Weissenberg Method)	59
一、魏森堡法照相原理	59
二、等倾魏森堡照相法的实现	60
三、魏森堡图与旋转图的关系	62
四、等倾魏森堡图中衍射点的分布	62
五、魏森堡图的测量	65
六、魏森堡图的对称	67
七、魏森堡图的指标化及晶胞参数的测定	70
§ 3-4 旋进法	70
一、引言	70
二、德荣-鲍曼原理及其在旋进法中的应用	70
三、锥轴照相	71
四、旋进照相	73
五、旋进照片的应用	83
六、旋进照相精度的影响因素	89
§ 3-5 四圆单晶衍射仪法	90
一、四圆单晶衍射仪的主要型号及其结构	90
二、四圆衍射仪的原理——布拉格方程在四圆衍射仪上的运用	92
三、四圆衍射仪测量系统的工作步骤	92
第四章 晶体的衍射强度与空间群的测定	99
§ 4-1 电子和原子对 X 射线的散射	99
一、电子的 X 射线散射	99
二、一个原子的散射作用	101
§ 4-2 一个晶胞对 X 射线的散射	103
一、结构因子	103
二、结构因子的具体计算	106
§ 4-3 晶体的衍射强度及影响强度的各种因子	107
一、晶体的衍射强度	107
二、影响强度的各种因子	109
§ 4-4 衍射强度的收集、修正、统一与还原	115
一、衍射强度的收集与测量	115
二、强度的修正、统一和还原	116
§ 4-5 系统消光及空间群的确定	118
一、系统消光及其限制条件	118
二、空间群的确定	121
三、空间群确定实例	121

四、根据衍射强度判别晶体有无对称中心	122
第五章 电子密度函数	124
§ 5-1 傅立叶级数 (Fourier series)	124
一、系数 A_n 、 B_n 与函数 $f(x)$ 的关系	126
二、傅立叶级数展开的其他形式	127
三、三维周期函数的傅立叶级数的展开形式	127
§ 5-2 电子密度函数	128
一、电子密度函数 $\rho(xyz)$ 和结构因子 $F_{(hkl)}$	128
二、电子密度分布函数的性质和形式	130
三、电子密度分布函数的截面与投影	131
§ 5-3 三角函数对称性在傅立叶求和中的应用	132
第六章 晶体结构的测定方法	133
§ 6-1 引言	133
§ 6-2 模型法	133
一、晶体对称性理论和空间群知识的应用	134
二、晶体化学理论的应用	135
三、晶体的物理性质及结构信息	141
§ 6-3 向量空间法	143
一、帕特逊函数和向量空间	143
二、帕特逊函数的性质	147
三、帕特逊函数的对称	148
四、原子向量图的应用——从帕特逊函数推引晶体结构的一般方法	152
§ 6-4 直接法 (Direct Methods)	156
一、引言	156
二、单位结构因子及归一化结构因子	157
三、不等式法及 $\Sigma 1$ 关系	158
四、Sayre 等式与 $\Sigma 2$ 关系	159
五、用直接法解结构的步骤	160
六、用直接法解结构的实例	163
第七章 晶体结构的精化及描述	171
§ 7-1 结构的精化	171
一、电子密度及差值电子密度函数法	171
二、结构参数的最小二乘精化	172
§ 7-2 结构的描述	175
一、结构数据的完整性	175
二、精度	178
三、键长和键角	178
四、平面间夹角的计算	180
五、扭角	181
六、有机化合物中环的构成	181

七、配位多面体	182
第八章 晶体的无公度性及准晶体学	184
§ 8-1 引言	184
一、无公度相及调制结构的基本概念	184
二、无公度相的几个实例	185
§ 8-2 调制结构	192
一、结构	192
二、超空间群	194
§ 8-3 准晶体	196
一、实验情况	196
二、衍射图的指标化	197
三、拼接和装饰	197
§ 8-4 关于准晶体几个基本问题的讨论	199
一、引言	199
二、准晶体的晶体化学	199
三、用无公度平移对称操作来构筑广义晶体学的格群及空间群	200
四、关于准晶体的空间群及其晶体结构测定问题	204
参考文献	205
附录	208
附录 I SHELX-76 的基本指令	208
附录 II 关于 SHELX-76 的后续版本	216
一、关于 SHELXS-86	216
二、关于 SHELXL-93	217
附录 III 利用粉晶衍射数据进行结构精化	222
一、引言	222
二、一般的说明	222
三、参数控制文件 (ULPAR)	223
附录 IV ORTEP 程序简介	229
附录 V PLUTO 绘图指令及其说明	231
附录 VI ATOM 晶体结构绘图软件	238
一、软件功能简介	238
二、数据结构及数据格式	238
三、使用指南	242
附录 VII 原子与离子半径表 ($\text{\AA}$)	248
附录 VIII 消光表	253
附录 IX 书中主要符号的说明	257

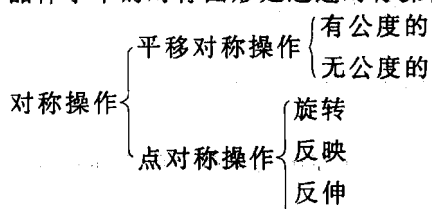
第一章 晶体几何学理论基础

§ 1-1 晶体结构的对称性

对称是物理学中的一个重要的基本概念。在日常生活中常用“对称”这个词来描述图象在空间或时间上有规律的排列。对称往往就是一种周期性的重复，如同在糊墙的壁纸和纺织品的面料上所见到的那样。在晶体学中，通常将对称理解为原子在晶体结构中排列和取向向上的有序性及周期性。从这个概念出发，所谓晶体就是指原子或分子在空间按一定规律重复排列构成的固体物质。晶体学的任务是揭示原子和分子在空间排列上的对称规律。而这种规律只有将晶体结构中每个原子的相对位置揭示出来才能得到完整的阐明。

§ 1-2 对称操作

晶体学中的对称图形是通过对称操作来体现的。



一、平移

(一) 平移对称的概念

在传统晶体学中，平移对称仅仅是指整周期的或有公度的平移对称。传统晶体学中不承认 5 次或高于 6 次等旋转对称轴的存在，因为这些轴次与有公度的平移对称是不相容的。根据这一理论，俄罗斯科学家费德洛夫 (Е. С. Федоров) 于 1889 年完成了 230 个空间群的推导。

平移是晶体学中最基本的对称操作。它表示通过平移这种操作使晶体中的某个点或图形在某些晶体学方向上作有规律的重复。晶体学的周期性正是平移操作的结果。

图 1-1 表示了市售壁纸的平移对称性。如果将图中的一个星形图形的中心作为原点 A ，则图中的其他星形图案均可通过对位于 A 的星形图案的平移来获得。借助于垂直和水平向量，可以将图案从 A 平移至 B 和 G ；借助于对角线平移向量，则可将图案从 A 平移至 C 然后再平移至 F 。由于该图形是一个二维平面，采用两个单位平移向量进行平移操作，即可产生图 1-1 所示的图形。

(二) 空间点阵

在图 1-1 的单位平移的各种可能选择中，有两个最短的独特的向量，如图 1-2 所示。在图案中，它们的原点的选择是任意的。任何图案的平移对称都可从图形的一点开始描述。如将图案抽象成一个点，则通过上述的一套平移对称操作即可得到一套分布在平面的点的集合，晶

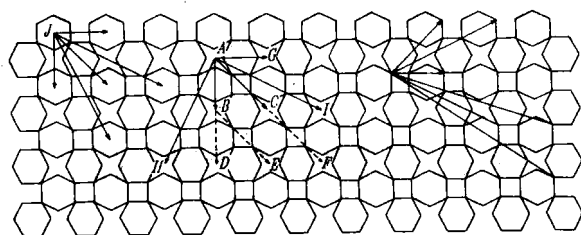


图 1-1 用市售壁纸说明点阵平移的单位向量的几种选择方法

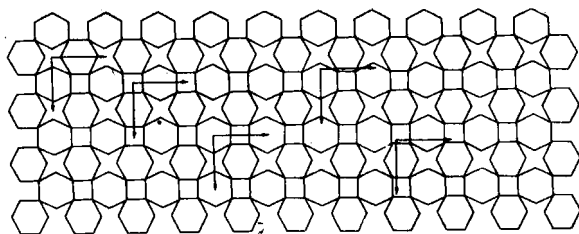


图 1-2 壁纸图案说明单位网格的原点的选择是任意的

体学中称它为网格或二维点阵（图 1-3）。在三维情况下，则称作空间格子或空间点阵。点阵中的每个点称为结点或点阵点。

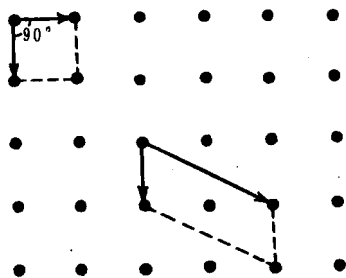


图 1-3 原始的和复合的单位网格

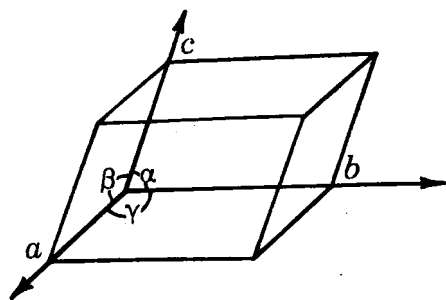


图 1-4 三维点阵的单位晶胞

由两个平移向量限定的区域叫做单位网格。在三维空间中，由 3 个单位向量所限定的体积叫做单位晶胞。由定义可知，单位网格总是一个平行四边形，而单位晶胞则是一个平行六面体。

图 1-1 表示,同一点阵可用不同的单位平移向量套来描述。例如,既可用 AG 和 AB 这一对向量,也可用 AH 和 AI 这一对向量来描述。因此,对于同一点阵来说,可有多多种晶胞选取方式。通常将 3 个最短的不共面的单位平移向量所限定的区域称为约化晶胞(简称约化胞)。定义约化胞是晶体学中十分重要的研究内容,将在下面的章节中加以详细地讨论。

单位平移符号用 t 表示,对于二维点阵,一般用 a 和 b 这两个平移向量及其夹角 γ 来描述单位网格。根据两个单位向量所构成的平行四边形的形状,二维点阵可分为 5 种网格。

三维点阵,可用 3 个不共面的单位向量 a 、 b 、 c 将三维点阵划分为平行六面体。平行六面体的顶点都落在点阵点上。这样的平行六面体称作单位晶胞。向量 a 、 b 、 c 的长度 (a 、 b 、 c) 及其相互间的夹角 α 、 β 、 γ 称为点阵参数或晶胞参数。如图 1-4 所示。

由图可以看出:

$$|a|=a \quad \alpha=\angle(bc)$$

$$|b|=b \quad \beta=\angle(ca)$$

$$|c|=c \quad \gamma=\angle(ab)$$

通常根据向量 a 、 b 、 c 选择晶体的坐标轴 x 、 y 、 z ,它们分别和向量 a 、 b 、 c 平行。一般 3 个晶轴按右手定则安排。

a 、 b 、 c 规定了空间点阵的一种素单位,这套单位向量通过平移对称操作即可形成该点阵的平移群。点阵的平移群可用下式表示:

$$T_{mnp}=ma+nb+pc$$

在传统晶体学中, m 、 n 、 p 必须是整数。对晶胞内的平移对称操作而言,平移可与旋转或倒反操作结合起来形成螺旋轴及滑移面,此时平移周期可以是一个分数值(t/m)。上述两种平移统称为有公度平移。

(三) 点阵中结点、行列及面网的指标

单位晶胞的原点及单位向量 a 、 b 、 c 确定后,点阵中的任一点阵点、直线点阵及平面点阵都可用一定的指标来标记它们确定的位置。

1. 点阵点指标——结点符号

空间点阵中某一点阵点的坐标,可作从原点至该点的向量 r ,并将 r 用单位向量 a 、 b 、 c 表示。若 $r=ua+vb+wc$,则该点阵点的指标即为 $[[uvw]]$ 。

注意:点阵点指标表示的是空间点阵中任一点阵点的坐标(不局限于单位晶胞),因此分布在晶胞角顶上点的指标为整数。如图 1-5 所示,结点 A 的坐标为 $(1a, 2b, 0c)$,指标为 $[[120]]$;结点 B 的坐标为 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0c)$,指标为 $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$ 。

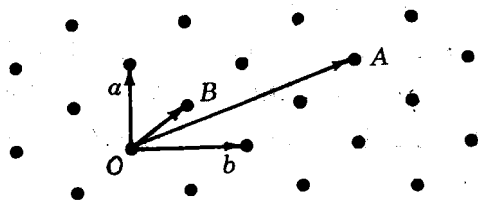


图 1-5 点阵点指标

2. 直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$

直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$ 又称为行列符号,用来表示某一直线点阵(行列)的方向。其中 u 、 v 、 w 是 3 个互质的整数,行列 $[uvw]$ 的取向与向量 $ua+vb+wc$ 平行。在图 1-6 中, OA 的取向为 $1a+1b+1c$,指标为 $[111]$; OB 取向为 $\frac{1}{2}a+0b+1c$,指标为 $[102]$; OC 取向为 $-\frac{2}{3}a+1b+1c$,指标为 $[\bar{2}33]$ 。晶体外形上的晶棱符号与和它平行的行列符号相同。

3. 平面点阵指标——面网符号(hkl)

晶体的空间点阵可划分为一族平行而等间距的平面点阵，要描述这样一组平面（或称平面族），需要知道这个平面对坐标的取向以及这组平面中各相邻平面间的距离。为此，就要确定该组平面中与原点距离最近的平面对坐标轴的取向及这个平面到原点的距离。

面网符号是采用米氏符号，写成(hkl)形式，括弧中 h 、 k 、 l 为米氏指数，是平面在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为(hkl)的面网在晶轴上的截距为 a/h 、 b/k 、 c/l [图 1-7(a)]，其分数截距为 $1/h$ 、 $1/k$ 、 $1/l$ 。以图 1-7(b)为例，平面在 3 个轴上的分数截距为 $a/2$ 、 $3b/4$ 、 $1c$ ，其截距的倒数分别为 2、4/3、1，它们的互质整数为 6、4、3，故与此面平行的等间距的平面族的面网指标(hkl)为(643)。

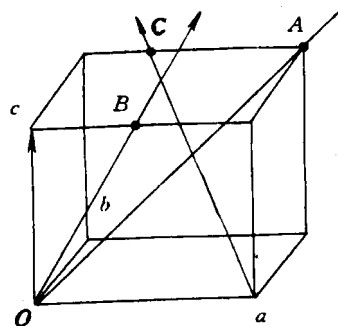


图 1-6 直线点阵指标

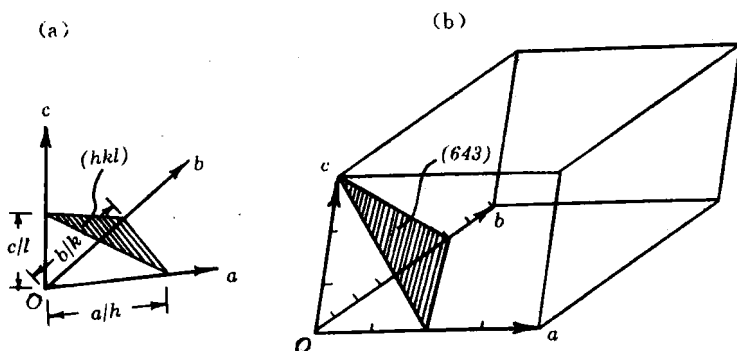


图 1-7 面网符号

晶体外形中的每个晶面都和一组平面点阵平行，可用(hkl)作为与该平面点阵平行的晶面的指标。但是，面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化为最简单的整数，且相互平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的，它只有取向的意义，而面网不仅有确定的方向，还有确定的位置。在面网符号中， h 、 k 、 l 之间可有公因子 n （即不是最简单的整数比）。当 n 不同时，其面网间距也就不同。如图 1-8，对于平面 B，它在晶轴上的截距分别为 ∞ 、 $\frac{1}{2}b$ 、 ∞ ，其截距系数的倒数的互质整数是 0 : 2 : 0，面网符号(hkl)是(020)；平面 A 在晶轴上的截距是 ∞ 、 $1b$ 、 ∞ ，则截距倒数的互质整数比为 0 : 1 : 0，因此其面网符号(hkl)即为(010)。

由图 1-8 可以看出，从原点至平面 A 的距离与从原点至平面 B 的距离是不同的。用 d_{hkl} 表示某一组面网的相邻面网之间的面网间距，由图可以看出， $d_{020} = \frac{1}{2}d_{010}$ 。对于($nhnkn$)的面网，其面网间距为 $d_{nhnkn} = \frac{1}{n}d_{hkl}$ 。

二、旋转

旋转对称操作是指一个点或基本图案围绕一个轴的重复。经由 360° 角间隔的重复将使基本图案完全返回它的原始位置。 180° 间隔的重复需要两次动作才能达到原始位置，因此称为 2

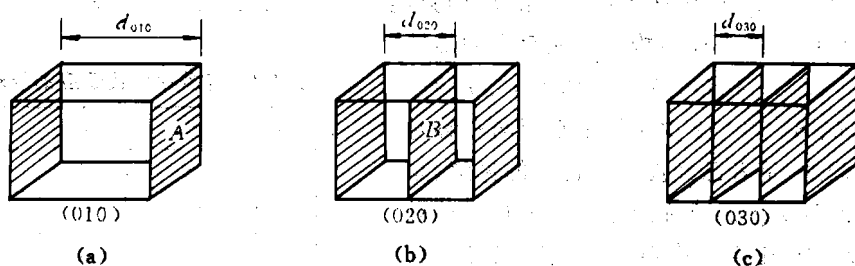


图 1-8 平面点阵指标

次旋转轴。间隔为 120° 、 90° 、 60° 重复相应地称为 3、4、6 次旋转轴。因此，一个角度间隔 α 就与一个 n 次的旋转相对应， $n=360^\circ/\alpha$ 。 n 值常称为旋转轴的轴次， α 则称为基转角。设想一个晶体具有一个 3 次旋转轴，那么对一个观察者来说，晶体每旋转 120° ，他所看到的基本图案将完全相同。旋转时观察者闭上眼睛，旋转后再睁开，则从晶体形态上不能提供任何证据说明有旋转发生。在传统晶体学中，有公度的平移对称性严格地限制了旋转轴的轴次只有 5 种，即 1、2、3、4、6 次旋转轴。这个结论的几何证明方法如图 1-9 所示。

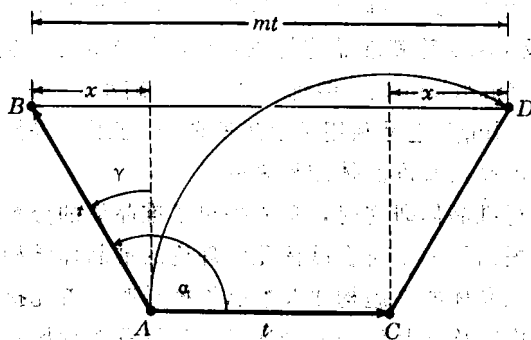


图 1-9 能与平移共存的 5 种旋转轴的证明

设原点位于 A ，单位平移长度为 t ，其基转角为 α 的旋转轴通过 A 点并垂直于纸面。由于 α 角间隔的旋转可将一个结点 B 转到另一平移等效的结点 C 上。在点 A 的旋转轴也必在点 C 存在，而且结点 A 和 D 通过 C 点以基转角 α 相关联必为等效，从而 BD 之间的距离必是单位平移 t 的整数倍 m ，即

$$\overline{BD} = mt = t + 2x$$

这里 $x = t \sin \gamma$ ，从而得出：

$$\begin{aligned} mt &= t + 2t \sin \gamma \\ &= t + 2t \sin(\alpha - 90^\circ) \\ &= t - 2t \cos \alpha \end{aligned}$$

或者

$$\begin{aligned} m &= 1 - 2 \cos \alpha \\ \cos \alpha &= (1 - m)/2 \end{aligned}$$

因为 $|\cos\alpha| \leq 1$, 根据等式计算出 m 值只能是一1、0、1、2和3 (表1-1)。

由此证明, 在晶体结构中可能存在的旋转轴仅有1、2、3、4和6次轴, 如表1-1所列。

表 1-1 与整平移相适应的旋转轴次

m	$\cos\alpha$	α	n
-1	1	360	1
0	1/2	60	6
1	0	90	4
2	-1/2	120	3
3	-1	180	2

关于5、8、10、12次旋转轴是否与平移对称相容的问题, 笔者已经提出了自己的见解。晶体学中有两种类型的对称操作: 一种是平移对称操作; 另一种是点对称操作, 它包括旋转、反映和反伸。在这两种对称操作中, 究竟哪一种更能反映晶体的本质? 笔者(1991)认为, 平移比点对称操作更能反映晶体的本质属性。晶体

可以缺失所有的点对称操作 (例如三斜晶系中的 $P1$ 空间群), 但决不可以没有平移对称操作。如果缺失平移对称操作, 则晶体的周期性就无法体现, 衍射效应也就不可能出现, 在 X 射线或电子衍射图上就不能有衍射斑点或衍射线出现。

自从 D. Schectman (1984) 等报导了在 Mn-Al 速冷合金中 5 次对称的衍射图的发现后, 大量的透射电子显微镜的衍射实验及研究以不可辩驳的事实证实了晶体学中所谓“违法”点对称操作 (5、8、10、12 次旋转轴) 的存在。通常将这种新的物相称为准晶体 (quasicrystal)。

既然准晶体存在着“违法”的点对称操作, 而且前面的叙述中已经论证了这些点对称操作与平移对称是不相容的, 因此自然而然地得出结论似乎应该是在准晶体中不存在平移对称!

许多晶体学家在接受了上述的痛苦演绎推理后, 不得不引入许多有关对称操作的新概念, Levine Steinhardt 及 Josha 等就准晶胞构成及准晶格推导方面提出了所谓局部同源 (local-isomorphism)、“匹配” (matching)、“装饰”、“放大 (缩小)” 等操作方法。当前准晶体研究中广泛流行的 “penrose tiling” 也是利用了上述所谓的“匹配”等操作原理在舍弃平移对称操作的前提下“拼接”出准晶格及准晶体结构来的。

彭志忠 (1985) 在进行准晶体研究时, 首先提出了准晶体的分数维特征, 并用独特的方法推导出了 4 种准晶格, 提出了一个符合晶体化学理论的准晶体结构模型。

笔者 (1991) 在研究准晶体的晶胞构成及准晶格推导时, 首先提出了准晶体存在着平移对称的见解, 并以 8 及 10 次对称准晶体为例论证了这种平移对称操作中的平移矢量具有无公度的特征, 从而解决了所谓“违法”点对称操作与平移对称操作的相容性问题。

根据这些所谓“违法”的点对称操作与无公度平移对称操作可以推导出一系列新的点群、格群及空间群来。需要说明的是, 本书仍以叙述传统的晶体学内容为主, 关于准晶体及无公度相的内容见第八章。

旋转对称操作可用矩阵形式表示点的坐标的变换关系, 现以 2 次旋转轴为例, 如图 1-10 所示。

设晶胞的基向量 a 、 b 、 c 为坐标轴, 构成一个晶轴系, 并设 2 次旋转轴和 b 轴重合, 点 P 的坐标为 (x_1, y_1, z_1) , 旋转 180° 的操作把 P 带到 P' , 点 P' 的坐标 (x_2, y_2, z_2) 服从下面的变换关系:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ -z_1 \end{pmatrix} = R(2) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad R(2) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

我们称方阵 $R(2)$ 为 2 次旋转轴操作的矩阵表示。

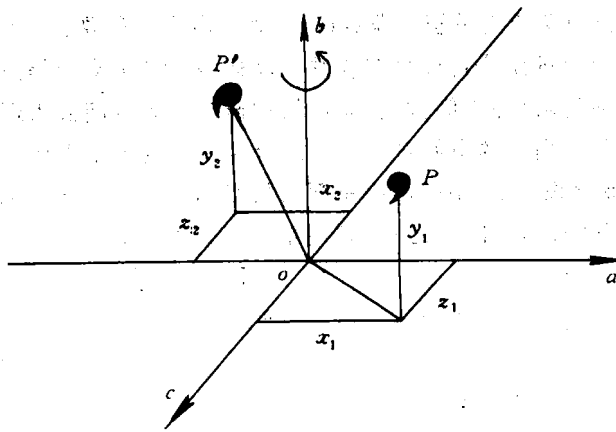


图 1-10 2 次旋转轴的对称操作示意图

三、反映

一个点或者一个基本图案在空间通过反映进行重复的操作称为反映。这正如用一面镜子来反射一个影像一样，因此反映平面被称为镜面。如同旋转轴一样，镜面的位置在一个结构中必须与点阵平面相一致，即镜面只能出现在点阵平面处或者点阵平面之间的一半处，这些点阵平面在垂直于它的方向上必定存在有点阵行列。

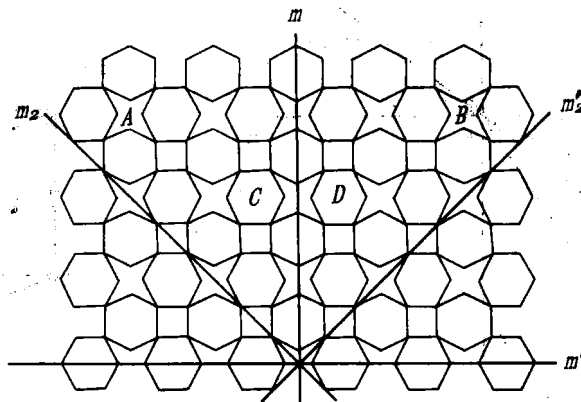


图 1-11 在星形基本图案上由 4 次旋转轴联系起来的等效的镜面 m 和 m' 、 m_2 和 m_2' (镜面 m_2 与 m 没有等效关系)

在图 1-11 中，镜面是用粗直线及符号 m 标出的。这是从垂直于纸面的第三方向对镜面的投影。镜面一侧的全部二维空间被镜像反映到另一侧，即基本图案 A 和 B 、 C 和 D 呈镜像反映关系，因此是等效的。第二套镜面 m_2 沿对角线方向穿过星形图案，从而产生两套相交于星形图案中心的等效平面族。

必须注意的是，图中的每个星形图案都是通过平移操作而产生的，因而也是等效的。既然某一个星形图案存在有二套等效的相互垂直相交的镜面族，则所有的每个星形图案都存在有这二套镜面族。

对于宏观对称要素的组合(如晶体外形上的对称要素的组合)来说，对称要素的组合集中

在某个特定的点上，因此称为点对称群（即点群）。对于微观对称要素的组合来说，由于平移对称操作的存在，对称元素的组合可以分布在整个晶体空间的无限个等效位置上，这样的对称元素的组合称为空间对称群（即空间群）。晶体结构研究是以空间群为理论基础的，因此应习惯运用由平移对称操作而引起的空间对称要素组合及分布的思维方法。

在镜面反映中，如果将图 1-11 中的两组镜面的投影线 m' 和 m 分别标记为 a 和 b 的晶轴方向，而与 a 、 b 平面相垂直的方向标为 c ，则用矩阵形式表示的点坐标的变换关系为：

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = R(m) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad R(m) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

四、反伸

在反伸对称操作中，一个点或基本图案通过一点做等距离投影来进行重复。这个操作可以想象为通过一个点的反映。前面的镜像例子则是通过一个面的反映。做反伸操作的这个点称作反伸中心（或对称中心），可用记号 i 来标记。图 1-12 (a) 说明了这种操作。

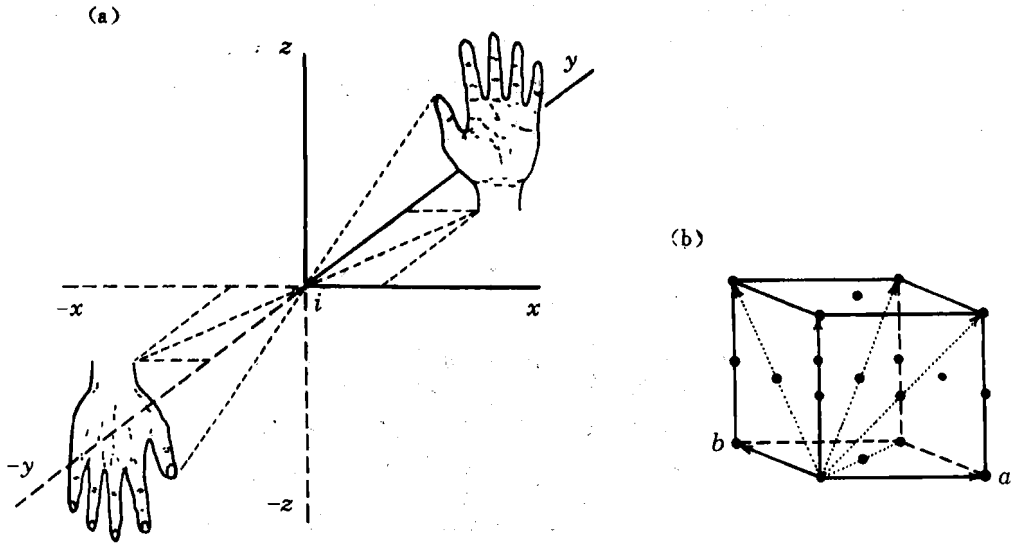


图 1-12 (a) 一个反伸中心的操作；(b) 当晶胞原点存在有反伸中心时，
则晶胞中心及所有面的中心和晶棱的一半处必然存在反伸中心

反伸中心的允许位置限制在该点或结点间的中点上。通过这些点的位置，所有成对的结点按反伸操作是等效的。在图 1-12(b)中的三维晶胞中，反伸中心（或对称中心）必然位于所有的角顶和它们的中点（即所有的棱的中点、面的中心和晶胞的中心）。

反伸对称操作中，用矩阵形式表示其点的坐标的变换关系为：

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ -z_1 \end{pmatrix} = R(i) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad R(i) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

通过平移和旋转操作使一个左手基本图案重复为另一个左手基本图案，而镜面和反伸操