固体科学中的空间群

[美] G. 本斯 A.M.格莱泽 著

俞文海 周贵恩 译

高等教育出版社

固体科学中的空间群

[美] G. 本斯 A. M. 格莱泽 著
俞文海 周贵恩 译

高等教育出版社

内容提要

本书原名为《Space Groups for Solid State Scientists》。

本书对空间群的对称性作了系统的介绍。内容包括空间群的对称性（对称操作、7种晶系、14种布拉菲点阵、32种结晶学点群、关于230种空间群的描述。）；使用国际表的方法和空间群对称性的应用。在本书的附录中总结了大量的对称性的资料。并附有习题。

本书可供从事固体科学方面工作的科学工作者，有关专业的教师、研究生和大学生参考。

本书由俞文海统校。

Space Groups for Solids State Scientists

GERALD BURNS

IBM Thomas J. Watson Research Center

Yorktown Heights, New, York

A. M. GLAZER

Fellow of Jesus College, Oxford and

Clarendon Laboratory, Oxford

1978

固体科学中的空间群

[美] G. 本斯 A. M.格莱泽 著

俞文海 周贯恩 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张9.625 字数230,000

1981年12月第1版 1984年1月第1次印刷

印数 00,001—4,510

书号13010·0704 定价1.50元

前　言

多年来，各种各样的固体问题，其中包括结构上十分复杂的晶体问题，如电子能带理论、点阵动力学、各种频谱学等，已经日益显示出它们的重要性．因此，固体物理学家、化学家、工程师及其他科学家（由于没有比较好的词汇，我们就统称他们为固体科学家）对晶体的对称性也就越来越感兴趣．这种兴趣最终归结到晶体结构的微观对称性，而要对这种微观对称性给以确切的描述，则需要空间群知识．从1913年以来（差不多是确定空间群之后25年），从事X射线分析工作的结晶学家们就着手研究空间群问题，并发展成一整套名词术语，以及为国际上这些科学家们所公认的方式使用这一套名词术语的方法．现在，结晶学家们已经有了一套使用起来很方便的230种空间群汇编资料，这就是由结晶学国际协会出版的《X射线结晶学国际表》第一卷．为了简便起见，我们以后简称它为**国际表**．这本国际表于1952年第一次出版，它是由1935年发表的一个早期版本演变而来．在这本国际表内，有230种空间群中每一种群的丰富资料．但是，对于大多数固体科学家，即使他们知道有这本书，也常常没有真正了解这本书的意义．他们有时会觉得，这本书所给的资料，初次看来似乎并不符合固体科学家自己对空间群的看法，例如，列出的对称元素就比他们预期的要多得多．

本书的目的在于引导有兴趣的固体科学家从空间群汇编资料中获得全部对称性和有关的知识，以及如何理解、导出和运用晶体的对称操作．于是，面对给定的空间群符号，或者有时还有原子位置，我们所要弄清楚的问题就是：此种符号的真实含义是什么？其中包含什么样的对称性？空间群的点群是什么？有哪些可能的位

置对称性？为什么有些空间群中有对称性与点群对称性相同的位置，而另一些空间群中则没有？对于空间群对称操作，人们又使用什么样的特征标表？还有许多其它问题．这些，就是我们希望读者在读了本书之后能回答的问题．就这些内容来说，这本书并不是正统的结晶学入门书．在许多其它书籍中，对有关的入门知识或多或少都作了很好的阐述．

我们将按以下顺序介绍空间群的对称性，而在每一章里讲一个主要课题．这些是：

第一章：对称操作

第二章：七种晶系

第三章：14种布拉菲点阵

第四章：32种结晶学点群

第五章：关于230种空间群的描述．

第六章所阐述的是，读者应怎样使用国际表才能找到在大多数晶体问题中所需要的有关空间群的全部对称性资料．为此，他们只要读一读这一章，根据需要查一查索引，就能够找到他们所需要的资料了．第七章中，我们很简略地讨论了空间群对称性的几种应用．最后，还有几篇总结了大量对称性资料的附录，这些当然是很有用的．从始至终，我们用到的概念都很简单，总的来说，是以矩阵乘法为基础的，并且只需要很少的一点群论知识．我们一直在试用这本书作为教师进修的学习材料．

现已使用的关于对称操作、点群、空间群和不可约表示的符号，既多又杂，以致常常给不同领域科学家之间进行学术交流造成很大障碍．所幸有两套最通用的对称操作符号正在取得比较广泛的承认，而大多数其它符号在所有文献中几乎很少使用．我们将在这本书中从始至终同时采用**国际符号**（在别的地方有时称为**赫尔曼-毛古因符号**）和**熊夫利斯符号**，并将后者写在括号内．例

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

如，某一空间群写为$P\frac{2_1}{c}(C_{2h}^5)$，某一点群写为$\frac{2}{m}(C_{2h})$，某一对称操作写为$2(C_2)$。虽然这种写法会给书写和排字的人带来一些麻烦，但对读者却是比较清晰有用的．读者在开始时同时学习两套符号可能要多费一些时间，但我们预期这样做将会使他们比较容易看懂更多的文献．不过，我们应当指出，在其它书刊中通常只采用一套符号．例如，某一点群或写为$\frac{2}{m}$，或写为C_{2h}，这则取决于作者的选择了．

在熊夫利斯符号系统中，有许多表示对称算符作用方向的方法．但在国际符号系统中，除了空间群符号里一定的符号位置可能有此种含义之外，并没有明确表示方向的方法．面对如此繁多的各种符号，难怪固体科学家感到要弄懂空间群是一项令人生畏的任务．正因为如此，每当可能发生某种模糊时，为了表示出对称算符的作用方向，我们就采用通常标定方向的方法，即在对称符号之后标以$[uvw]$，此处u、v、w是标准的结晶学方向指数(这将在第一章中解释)．对称面则用它们的法线方向表示．在国际符号和熊夫利斯符号两套符号系统中，我们都采用这种标记法．虽然这种标记法无疑会使对称性符号写起来比较冗长而不够方便，但它的突出优点正在于它不是含糊不清的．

我们希望这本书能有助于澄清许多固体科学家在开始研究固体对称性时所碰到的混乱．例如，不少有成就的科学家还仍然认为凡立方晶体都一定有四次对称轴，它们之中不少人还在根据单胞轴长和轴间角来定义晶系，也还有不少人不知道含有滑移面和螺旋轴的晶体要使用什么样的特征标表．即使不谈别的，如果能够将这些问题阐述清楚，我们也会觉得写这本书是值得的．

目　录

第一章　点对称操作①

1-1 引　言

我们常说某些物体具有不同类型的对称性。比如，我们可以说一支铅笔绕着它的长轴“具有对称性”，或者一个人的身体“对于他的平分面具有左右对称性”，等等。在这一章中，我们打算从数学上阐明所谓某个物体具有某种对称性究竟是什么意思，并且我们还要进一步阐述这些对称操作的表示方法。

在本书中，我们将主要讨论晶体的而不是其它一般物体的对称性。因此，在开始讨论对称操作之前，我们先来简短地解释一下**晶体**一词的含意。在宏观尺度上，我们可以将晶体定义为由彼此间有一精确的角度的许多平面围成的.化学成分均匀的固体.但是，这是一个很不严格的定义。事实上，只有根据晶体的微观性质才能给出它的严格定义.晶体和其它所有物体不同之点就在于：它是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列组成的固体.原子团的这种规则的重复排列就是一种对称性，叫做**平移对称性**。在以后的章节中将要对此进行详细讨论。不过，现在我们只讨论点对称性问题.

为了理解对称操作的含意，我们考虑一个分子，例如苯(C_6H_6)，如图1-1所示.为了简化，图中只画出六个碳原子.如果这个分子绕垂直于分子平面的轴线旋转60°，那么它就正好和旋转前的状态相同。我们就说这种60°的旋转是这个分子的一个对称操

① 原文标题为“点对称元素”，但根据前面目录的标题及本章内容，应为“点对称操作”。——译者注。

作．于是，我们定义分子或晶体的**对称操作**是：使各个原子的位置发生变换的操作，但其结果则是使分子或晶体的状态与操作前的状态正好相同，即处于**对称相关位置**．如果进一步继续重复进行这种操作，分子或晶体最后还一定处于另外某个对称相关位置．比如，对于这个苯分子，绕其轴线旋转120°、180°、240°、300°、360°也都是对称操作．正如我们将要看到的，在苯分子中还有许多其它对称操作，其中有一些是绕其它轴的旋转，有一些是非旋转对称操作．现在，我们就来讨论晶体必将涉及的各种类型的点对称操作．

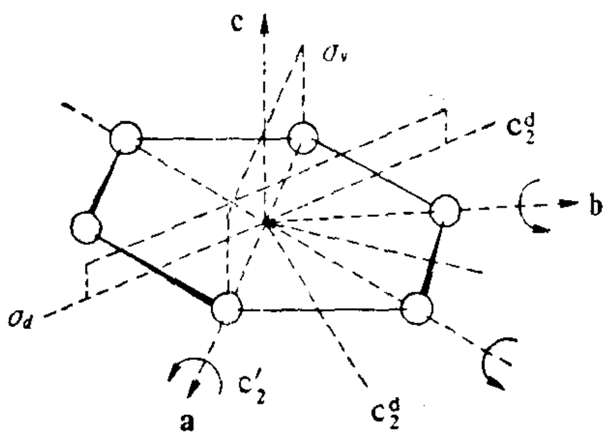


图1-1 某些对称操作已标明了的苯分子．

1-2 点对称操作

点对称操作是指在操作过程中保持空间有一个不动点的对称操作．例如，在前一节中所讨论的旋转就是点对称操作．我们已经指出，在本书以后章节中，还要讨论包括平移在内的各种对称操作．平移，虽然有可能是前一节定义的对称操作，但不能认为它是相对于任何不动点的．如果我们说的是点群（将在后面给出这个名词的定义），那么我们所要讨论的就是全部相对于同一个固定点的一组点对称操作．

我们还要从数学上来描述对称性．为此，我们从同一个原点引出三个矢量a、b、c，并使a和b不共线，c和ab平面不共面．请注意，这三个矢量就起着**参考轴**的作用，并且不要求彼此是正交的．至于描述对称操作效果的方法，基本上有两种．一种方法是，我们

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

可以给出一个对称算符，在它的作用下使空间所有的点和全部位矢都相对于一组固定的参考轴移动。另一种方法是，在对称算符作用下使参考轴移动，而保持空间所有的点和位矢不动。前一种算符称为**主动算符**，后一种算符与此相反，称为**被动算符**。这里，我们将只采用主动算符。为了弄清楚我们要说的问题，可参看图1-2。图中给出两个点，它们相对于参考轴的坐标是(x, y, z)和(x', y', z')。注意，在全书中除非另有特别说明，我们对参考轴都采用**右手规则**，取a在页面内指向下，b指向右，c由页面向外指向读者。这种规则同国际表中惯用的规则相同。在图1-2中，参考轴也是按右手规则选取，不过它的画法是使c指向上，b指向右。其中带撇坐标所表示的点是由点操作算符R对不带撇坐标点进行操作得到的。尽管我们在这里所说的算符一般说来也可以是任何算符，但在本书中，算符R是表示对称算符。这样一来，我们要讨论的就是空间固定的参考轴a、b、c(不一定正交)。以及使物体按各种方式运动的点操作算符。于是，在完成点对称操作之后，我们可以通过一个矩阵变换用原来的位置坐标将新得的位置坐标表述为

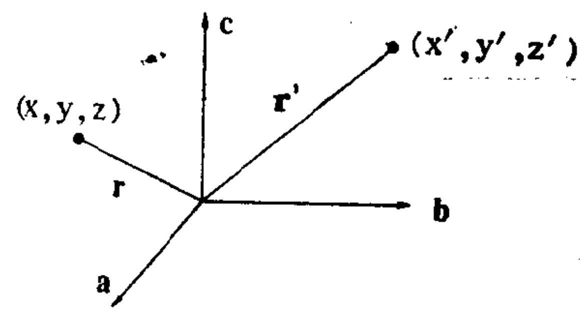


图1-2 进行对称操作前、后的空间一点。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad (1\text{-}1a)$$

或

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}, \qquad (1\text{-}1b)$$

此处方程(1-1b)是矩阵方程(1-1a)的简式，其中R代表点操作矩阵。如果我们将一些矩阵算符具体写出来，这个简式方程就变得比

较清楚了。现在，让我们依次来讨论各种点对称操作。

1-2a 恒等操作 虽然恒等操作似乎是无关紧要的，但最重要的对称操作正是这种能描述所有物体的操作。这是一种对物体没有做任何操作的操作。这种对称操作在国际符号中用1表示，在熊夫利斯符号中用E表示。在方程(1-1)中，代表这种操作的矩阵，其对角矩阵元为1，非对角矩阵元为0。这种矩阵称为单位矩阵或恒等矩阵。同所有其它对称操作矩阵一起，这种单位矩阵已列出在附录1中(参看在标题下标有指数[000]的矩阵)。

1-2b 旋转 如果某一物体具有绕某一个轴旋转180°$\left(\frac{2\pi}{2}\right)$的对称操作，那么在国际符号(或熊夫利斯符号)中我们将它记为2(C_2)。一般情况下，如果对称操作是一个$\frac{2\pi}{n}$的旋转，那么它的符号就记为n(C_n)，此处n称为**旋转轴次**。这种旋转有时也被称为**纯旋转**或**真旋转**。(以后我们将看到，非真旋转则是另外一种旋转，它或者伴随有反演，或者伴随有反映。)在本书中，我们将只讨论n=1、2、3、4、6五种轴次的旋转，因为现已知道，在晶体中只可能有这几种旋转对称性。这一点，我们将在下一章来证明。由于旋转是绕着晶体中一定转轴进行的，因而具体标明这一特定转轴的方向，有时会给我们带来方便。虽然现在还没有一个公认的表示这种轴向的方法，但在本书中，当我们认为需要时，就在旋转算符符号的后面直接标出它的方向。由于旋转轴是一条具有一定方向的直线，因而我们可以相对于a、b、c轴用一个矢量

$$\mathbf{s}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c} \qquad (1-2)$$

来描述它，此处矢量s的长度要调整到使u、v、w为整数①。按照结晶学中表示方向的**规则**，这个方向被写为[uvw]。(注意，在有

① 应为互质整数。——译者注

些书中写为(uvw)，但我们宁肯用方括弧，因为结晶学家们总是用圆括弧表示平面而不是表示方向.）于是，旋转操作便**合乎规则地**在国际符号中被写为$n[uvw]$，在熊夫利斯符号中被写为$C_n[uvw]$。

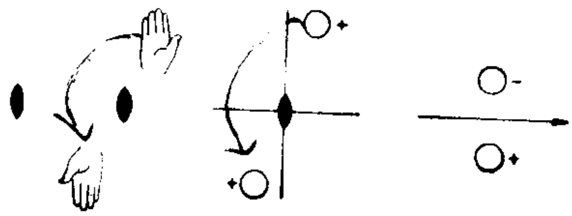
现在，让我们来考虑一个旋转操作的例子．在图1-3a中，我们看到一幅画有两只右手并且掌心都向上的图形，这两只手通过对称操作2(C_2)彼此相关.（当然，我们在晶体中实际遇到的并不是"手"而是原子的集合体．图中的手只不过是为了能够用一种方便的方法来阐明各种对称操作的效果而已.）于是，当我们将此图形绕垂直于纸面、符号为2[001]或C_2[001]的旋转轴做对称操作时，指向页顶的手就将转到指向页底的手的位置，而同时，指向页底的手也要转到指向页顶的手的位置．请注意，这两只手都是掌心向上的右手.（这里不可能有一只左手，除非两只都是左手.）我们还可以按照另一种稍微不同的方法来想象这种操作的过程，即：我们只考虑指向页顶的这一只手，并用2次轴或C_2对它操作，那么，就会产生另一个指向页底的手，并且它们的组合图形具有2(C_2)的点对称性．

极射赤面投影图是描述这些对称操作的另一种方法，我们将在第四章和附录5中讨论．现在，我们还要讨论另外一种在投影图上描述对称操作的方法．在图1-3a中，两只右手图形的右边画有两个旁边标有"+"号的圆圈．用这些圆圈可以比较方便地代表任何一般物体，例如代表手或者原子的集合体．正由于这种圆圈系统很简洁，所以被人们采用了，并且在国际表中也采用了作为图示符号．在这里，"+"号表示圆圈在纸面上方，"－"号表示圆圈在纸面下方．很明显，在2(C_2)的操作下，两个圆圈互换了位置，并且二者都在纸面上方保持着相同的高度，因此，这两个圆圈处于对称相关位置．在这一操作过程中，所涉及的只有右手，

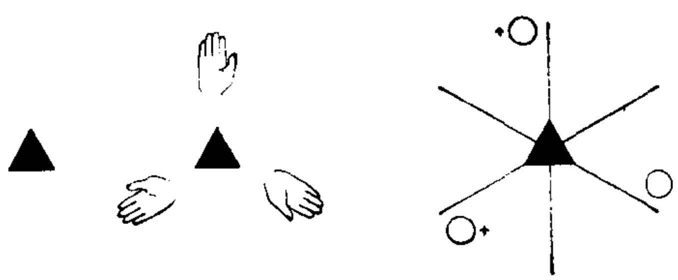
国际符号(熊夫利斯符号)

各种旋转轴(也叫纯旋转或真旋转)及其符号

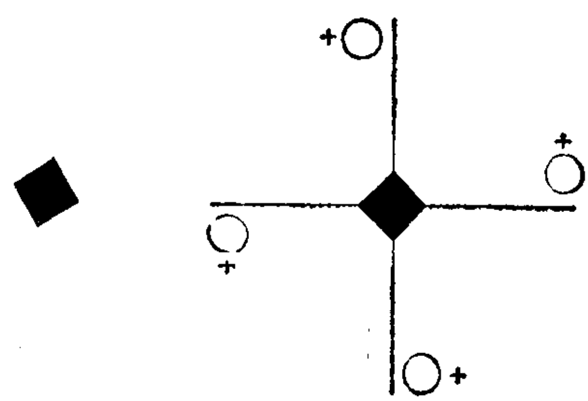
(*a*) 2(C_2)



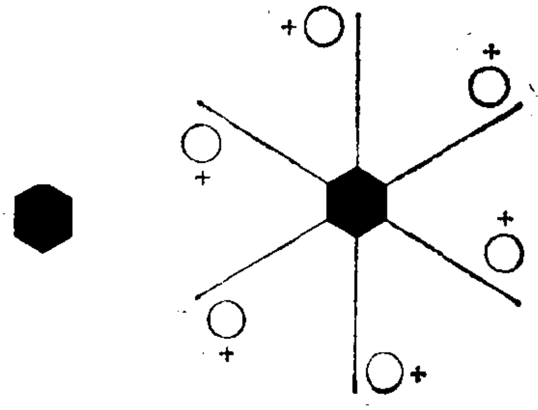
(*b*) 3(C_3)



(*c*) 4(C_4)

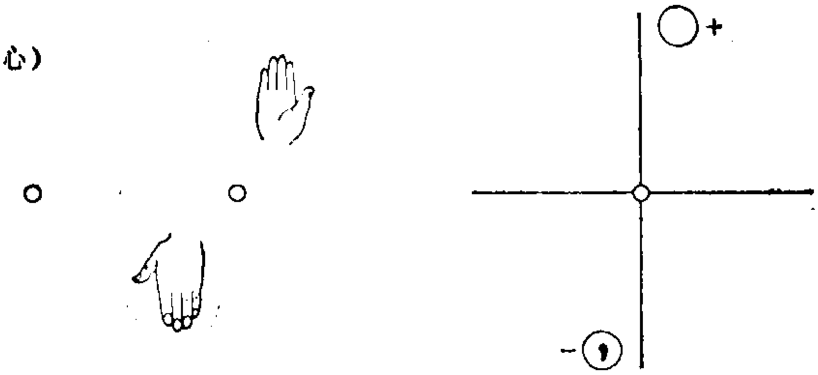


(*d*) 6(C_6)



中心反演
（也称为反演或中心）

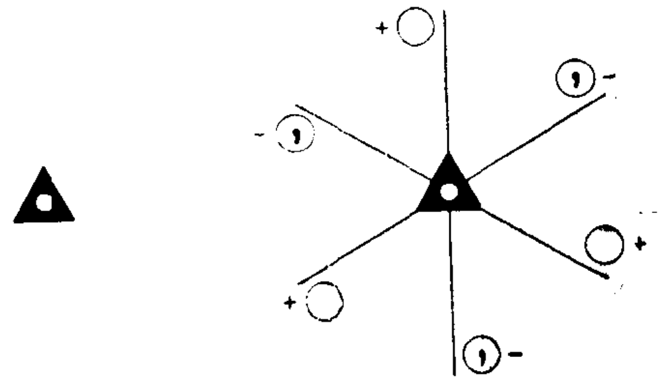
$\bar{1}(i)$



(*e*)

各种旋转反演轴
（也称为非真旋转）
$\bar{1}$ = 反演　　$\bar{2}$ = 镜面

$\bar{3}(S_6^5)$

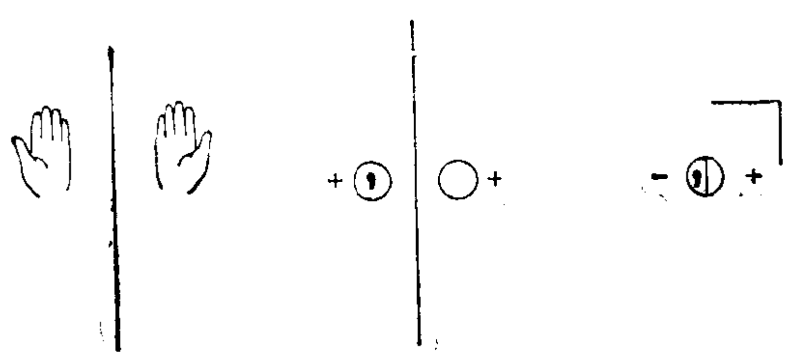


(*f*)

镜面
（也称为平面反映）

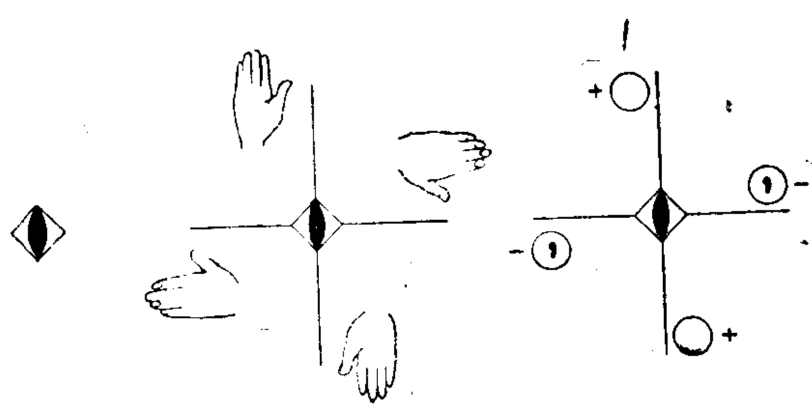
垂直于镜面的俯视图

m(σ)



(*g*)

$\bar{4}\ (S_4^3)$



(*h*)

(i) $\bar{6}\ (S_3^5)$

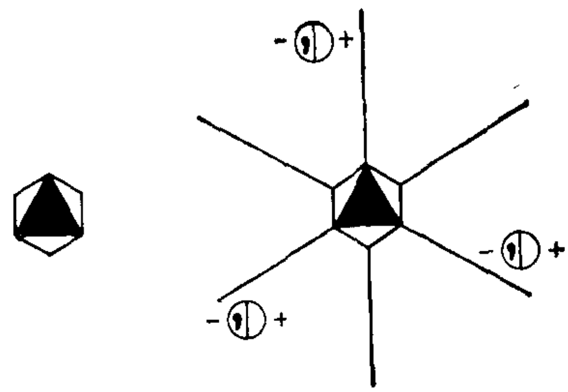


图1-3　点对称操作

我们就全用空心圆圈表示。以后将要讨论到，如果我们从一个用空心圆圈代表的右手出发，而操作后产生的是左手，那么，我们就在圆圈里加进一个逗点来表明此种手性的变化。注意，在这个例子中，2次轴操作是绕[001]方向这个特定的轴线进行的。这种2次轴在图上则用一个类似于美国橄榄球形状①的符号表示。在这个图的右边，我们还画出了与另外一种取向的2次轴相关的两个圆圈，这个2次轴在[010]方向上和刚才考察的旋转轴垂直。图中带箭头的直线是按照国际表中惯用的方法表示纸面内2次轴的符号。这种符号以及所有其它惯用的图示符号都被列在附录6中。我们可以看出，现在是一个圆圈在纸面上方而另一个圆圈在纸面下方。在附录1中，我们给出了描述各种重要方向上2次对称操作的矩阵，例如，将对称操作2[001]或C_2[001]作用于某个一般点(x, y, z)，我们可以写为

$$\{2[001]\}(x, y, z)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ z\end{pmatrix}, \qquad (1\text{-}3)$$

从而得到一个新的点$(-x, -y, z)$，与图上所表示的一致。

① 即枣核形状。——译者注

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com