

晶体点群

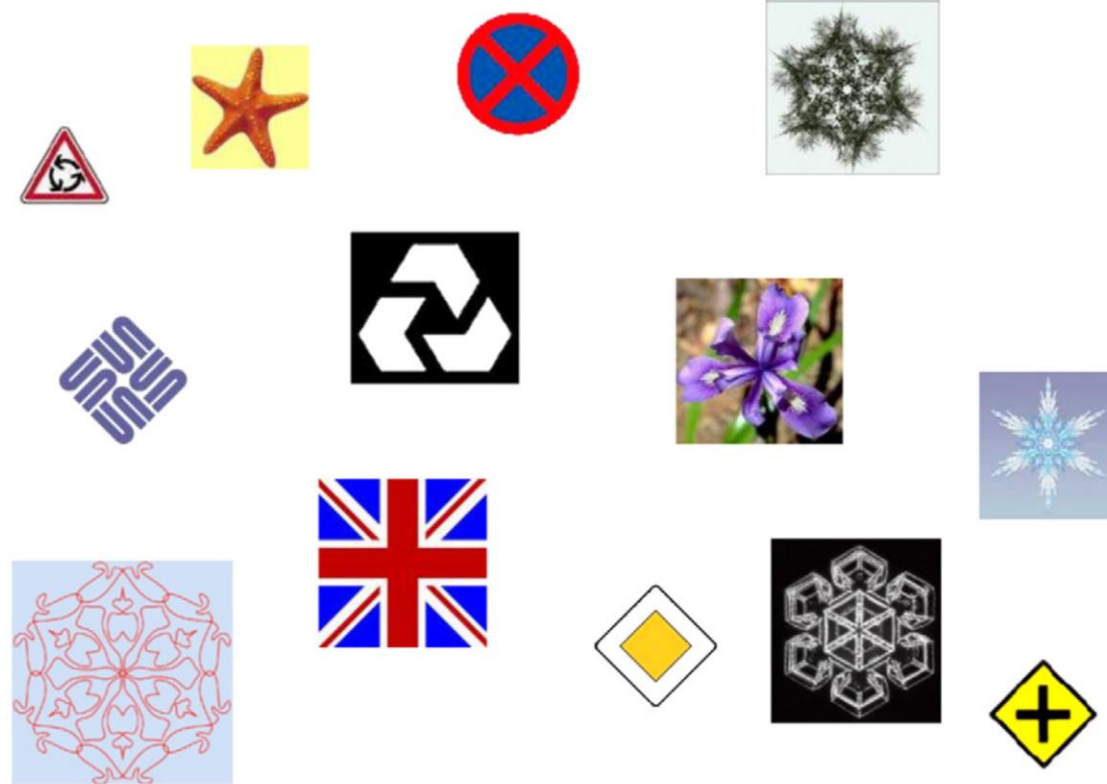


Figure 1.8 Examples of rotation symmetry.

Ref : G. Burns, M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists (3ed), Elsevier 2013.

点群操作

点群操作是一种保持空间中至少有一点不动的操作，例如定点转动或者镜面反射，而我们所熟悉的平移操作显然不是点群操作。

需要特别注意的是对称操作有两种，一种是主动操作也就是坐标系不动位矢移动，另一种是被动操作也就是位矢不动坐标系移动。这两种操作只需要采纳一种即可。切忌混合使用，否则极易出错我们一般采用主操作。

对任意的对称操作，我们都可以定义一个变换矩阵：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

或

$$\vec{r}' = R\vec{r}$$

我们来依次考察几种典型操作

①恒等操作（单位操作）

$$\begin{cases} x' = x \\ y' = y \\ z' = z \end{cases}$$
$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

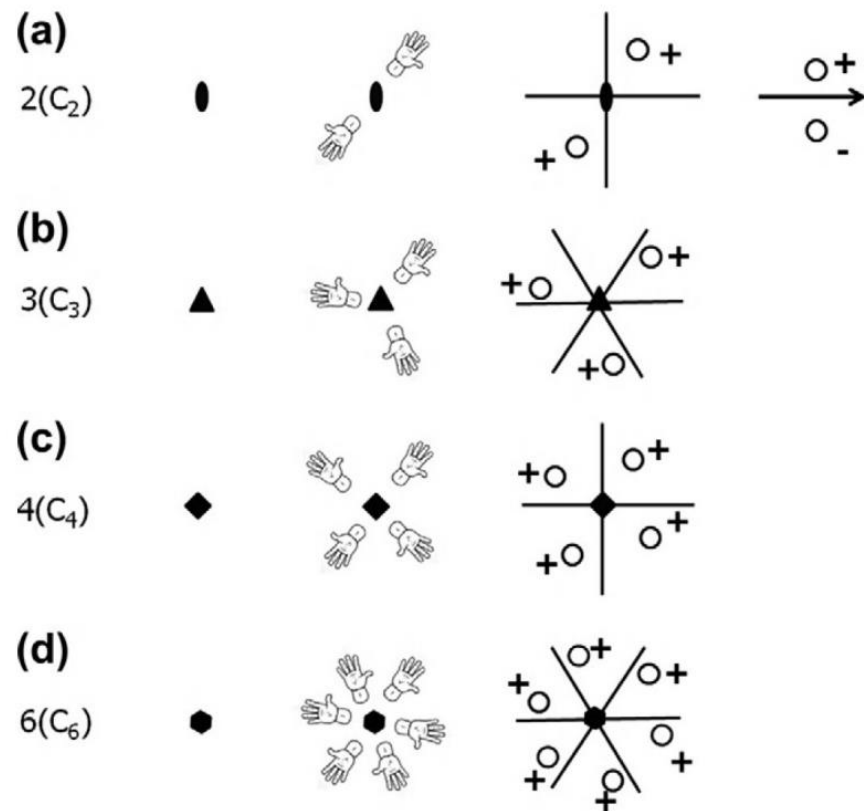
②正当转动（纯转动）

我们将转动角度记为 $C_n(n)$ ，表示转动 $\frac{2\pi}{n}$ 角。

由于晶体对称性的要求，我们只需要考虑五种角度的正当转动（后面我们会证明）， $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 。

我们将转动轴晶体所在晶向记作 $[uvw]$ ，比如以 $[001]$ 方向为轴转动 π 角记作 $C_2[001]$ （或 $2[001]$ ）。

极射投影图



○ 面之下
+ × 面之上

③空间反演:

$$i(\bar{1})$$
$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

具有反演中心的也叫中心对称。

④镜面反射:

σ =对平面反射

σ_h =对“水平”平面反射。这里的反射面垂直于最高旋转对称性轴。

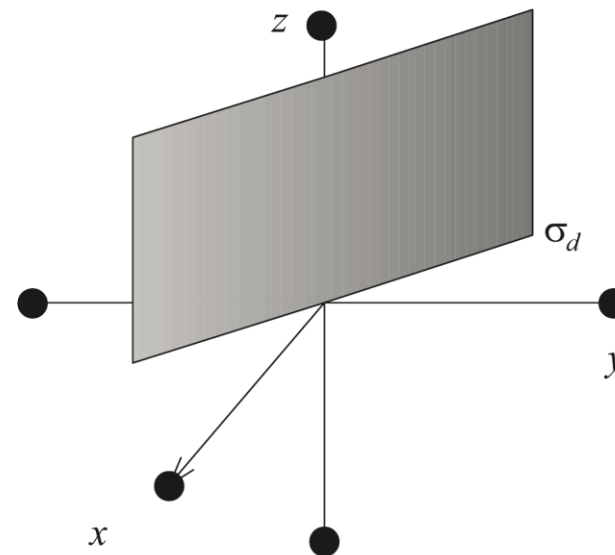
σ_v =对“垂直”平面反射。这里的反射面包含最高旋转对称性轴。

σ_d 是对角面的反射。这里的反射面是一个中分两个包含主对称轴的垂直平面的面。

σ_d 也叫二面角面 (dihedral plane) 。

σ_d is the reflection in a diagonal plane. The reflection plane here is a vertical plane which bisects the angle between the twofold axes \perp to the principal symmetry axis. An example of a diagonal plane is shown in the following figure.

σ_d is also called a dihedral plane.



⑤非正当转动（转动—反演）

非正当转动有两种定义方法，

第一种我们称之为国际方法（或Hermann-Mauguin方法）

我们首先执行一个转动操作 $n(C_n)$ ，然后紧接着作一个空间反演，我们把这个操作记作 $\bar{n} (iC_n)$ 。

例：我们考虑 $\bar{4}(S_4^3)$ ，首先逆时针转动 $\frac{\pi}{2}$ ，然后作空间反演。连作两次相当于 π 的正当转动 $\bar{4}^2(S_4)$ ，四次 $\bar{4} = 1$ 。

$\bar{3}(S_6^5)$ ：转动 $\frac{2\pi}{3}$ 再作空间反演

$\bar{6}(S_3^5)$ ：转动 $\frac{\pi}{3}$ 再作空间反演

值得注意的是 $\bar{2}$ 仅仅是一个镜面反射操作 $\bar{2} = m(\sigma)$

第二种我们称为熊芙利方法

我们首先执行一个正当转动 $n(C_n)$ ，然后对垂直于该转动轴的镜面作镜面反射。我们把这个操作记作 $S_n = \sigma C_n$ ，或者更明确地记作 $\sigma_h C_n$ 。

我们要注意国际方法和熊芙利方法地对应关系：

$$S_4 = \bar{4}^3, S_4^3 = \bar{4}$$

| | | | | | |
|-------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------|-----------------|
| S_3 | $S_3^2 = C_3$ | $S_3^3 = \sigma_h$ | $S_3^4 = C_3$ | S_3^5 | $S_3^6 = E$ |
| $\bar{6}^5$ | $\bar{6}^4 = 6^4$ | $\bar{6}^3 = m$ | $\bar{6}^2 = 6^2$ | $\bar{6}$ | $\bar{6}^6 = 1$ |

| | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-----------|-----------------|
| S_6 | $S_6^2 = C_3$ | $S_6^3 = i$ | $S_6^4 = C_3$ | S_6^5 | $S_6^6 = E$ |
| $\bar{3}^5$ | $\bar{3}^4 = 3$ | $\bar{3}^3 = \bar{1}$ | $\bar{3}^2 = 3^2$ | $\bar{3}$ | $\bar{3}^6 = 1$ |

Table 3.10. Comparison between Schoenflies and Hermann–Mauguin notation

| | Schoenflies | Hermann–Mauguin |
|--|---------------|-----------------|
| rotation | C_n | n |
| rotation–inversion | iC_n | \bar{n} |
| mirror plane | σ | m |
| horizontal reflection plane \perp to n -fold axes | σ_h | n/m |
| n -fold axes in vertical reflection plane | σ_v | nm |
| two non-equivalent vertical reflection planes | $\sigma_{v'}$ | nmm |

Hermann-Mauguin符号 \bar{n} 即 iC_n ，表示 $\frac{2\pi}{n}$ 地旋转继之以反演。

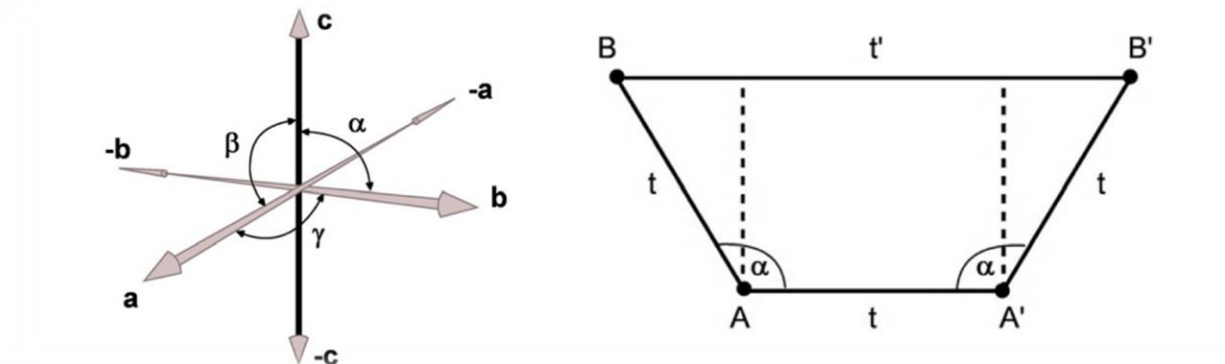
数字串422表示有一个四度主对称轴（ C_4 轴），且垂直于该轴有两个不等价的二度轴 C'_2 和 C''_2 ，如在 D_4 群中那样。

如果有几个不等价的镜面，如 $\frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}$ 。我们可以用一个缩略的符号 mmm 表示。（如在 D_{2h} 群中：一个水平镜面，两个垂直镜面）

$4mm$ 表示一个四度轴和两组垂直镜面，一组通过 C_4 轴并用 $2\sigma_v$ 表示，另一组通过 $2\sigma_v$ 面的中分面并用二面角垂直镜面 $2\sigma_d$ 表示。

晶群

对于一个晶胞，我们采用右手系，以 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 为基矢， α, β, γ 为基矢间的夹角。



我们考虑两个格点 A, A' ，之间以单位平移矢量 \vec{t} 连接。

将 A' 格点绕通过 A 点垂直于纸面的轴旋转 α 角，则 A' 点移动到 B 点，由对称性可知 B 点必有一格点。

根据对称性，每个格点都是等价的。通过 A' 点可将 A 点移动到 B' 点，则 B' 点也必有一格点。

设 B 点与 B' 点之间的距离为 t' 。虽然 BB' 平行于 AA' ，根据周期性同一晶列周期性相同，所以

$$t' = mt, \quad m \in \mathbb{Z}$$

$$\text{又 } t' = t + 2t \sin\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right) = t - 2t \cos \alpha$$

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

又 $|\cos \alpha| \leq 1$

$$\therefore \left| \frac{1-m}{2} \right| \leq 1 \Rightarrow -1 \leq m \leq 3$$

$$\Rightarrow \alpha = 2\pi, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \pi$$

即 $\alpha = \frac{2\pi}{n}, n = 1, 6, 4, 3, 2.$

晶体周期性只允许2度, 3度, 4度和6度旋转轴存在。

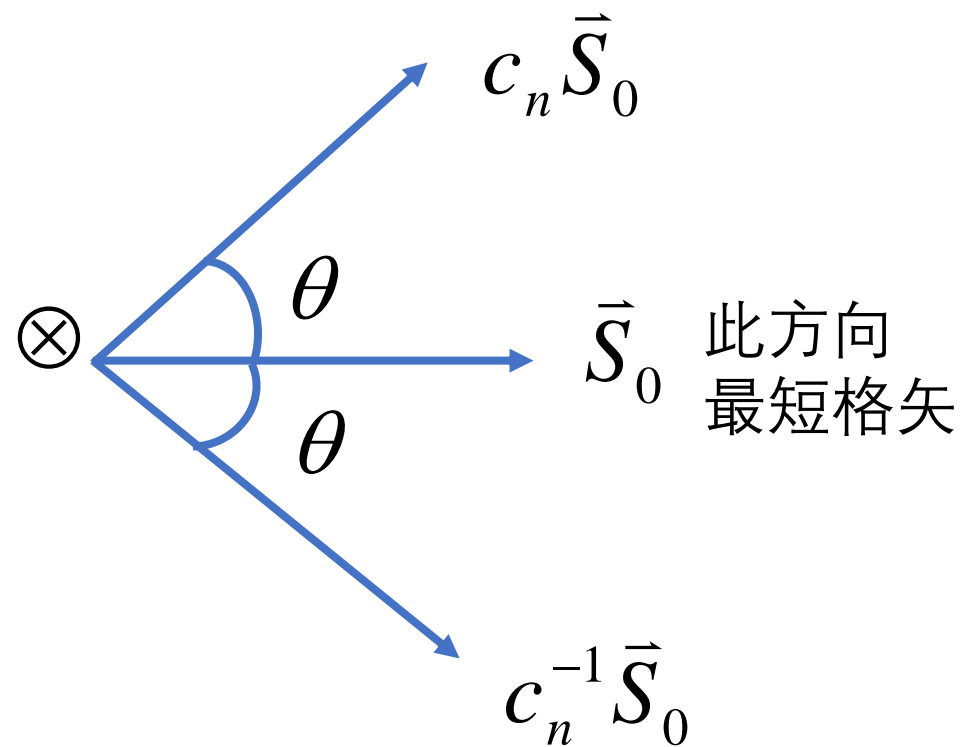
• n 度转轴:

$$\vec{S} = c_n \vec{S}_0 + c_n^{-1} \vec{S}_0 = 2 \cos \theta \vec{S}_0$$

$$\theta = \frac{2\pi}{n}, \quad 2 \cos \theta = \text{整数}$$

↓

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



晶系

①三斜晶系 Triclinic

晶胞只有 $1(E)$ 和 $\bar{1}(i)$ 两种点群操作,

$$\vec{r}' = \{1\}\vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r}$$

$$\vec{r}' = \{\bar{1}\}\vec{r} = -x\vec{a} - y\vec{b} - z\vec{c}$$

三斜晶系的对称性对晶胞的度量关系没有限制。

②单斜晶系 Monoclinic

增加了二度转动 $2(C_2)$ 和镜面反射 $m(\sigma)$

$$\vec{r}' = \{2[001]\}\vec{r} = -x\vec{a} - y\vec{b} + z\vec{c}$$

$$\vec{r}' = \{m[001]\}\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} - z\vec{c}$$

$m(\sigma)$: 变换前 $x\vec{a} \cdot z\vec{c}$, 变换后 $x'\vec{a} \cdot z'\vec{c} = -x\vec{a} \cdot z\vec{c}$ 。

对称性操作不改变晶体的形状, 从而有

$$xz|\vec{a}||\vec{c}|\cos\beta = -xz|\vec{a}||\vec{c}|\cos\beta$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\pi}{2}$$

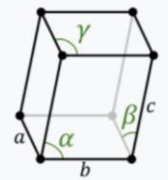
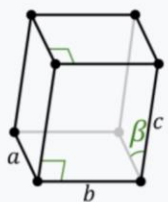
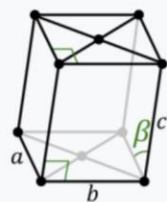
同理

$$\alpha = \frac{\pi}{2}$$

又 $x'y'|\vec{a}||\vec{b}|\cos\gamma = xy|\vec{a}||\vec{b}|\cos\gamma$, 所以 γ 无限制。

单斜晶系的晶胞要求 $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ 。

Bravais lattices

| Point group (Schönflies notation) | 14 Bra | |
|---|--|--|
| | Primitive (P) | Base-centered (S) |
| C_i |  aP | |
| C_{2h} |  aP |  aP |

$a, b, c \rightarrow c, a, b$
(图以 b 向量度与 a, c 直角, 与通常标记方式不一样。)

③ 正交晶系 Orthorhombic

假定有两个二度轴沿 \vec{a} ([100])和 \vec{b} ([010])方向。

$$\{2[100]\}\vec{r} = x\vec{a} - y\vec{b} - z\vec{c}$$

$$\{2[010]\}\vec{r} = -x\vec{a} + y\vec{b} - z\vec{c}$$

联合操作 $\{2[100]\}\{2[010]\}\vec{r} = -x\vec{a} - y\vec{b} + z\vec{c} = \{2[001]\}\vec{r}$ 。

同上推出 $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ 。

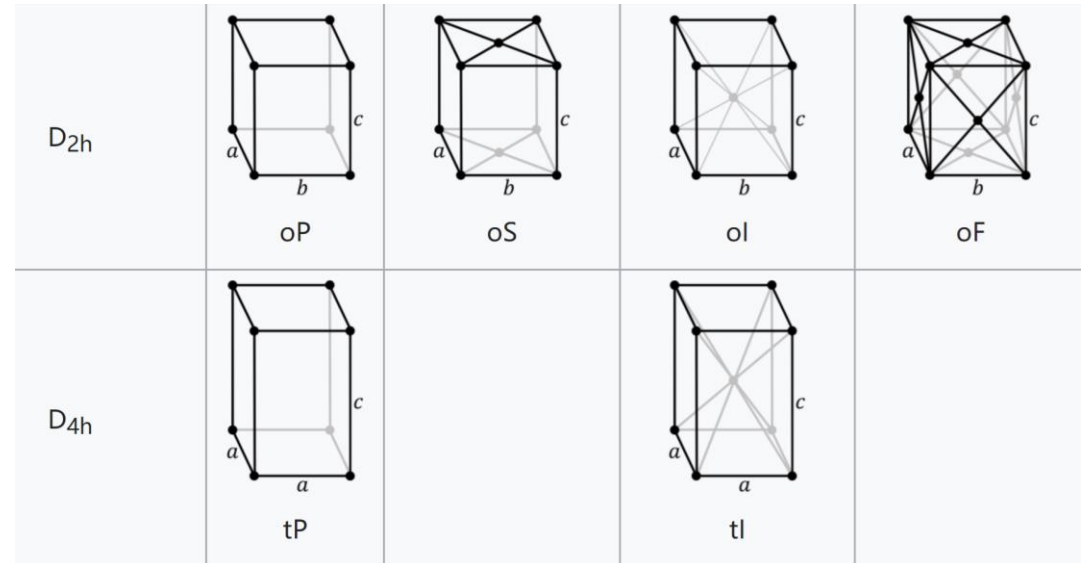
④ 四方晶系 Tetragonal

施加四度转动 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4^3)$

$$\vec{r}' = \{4[001]\}\vec{r} = -y\vec{a} + x\vec{b} + z\vec{c}$$

$$\vec{r}' = \{4^3[001]\}\vec{r} = y\vec{a} - x\vec{b} - z\vec{c}$$

显然，由于 x 和 y 交换意味着 \vec{a} 和 \vec{b} 要有相同的长度，即 $\vec{a} = \vec{b}$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ 。

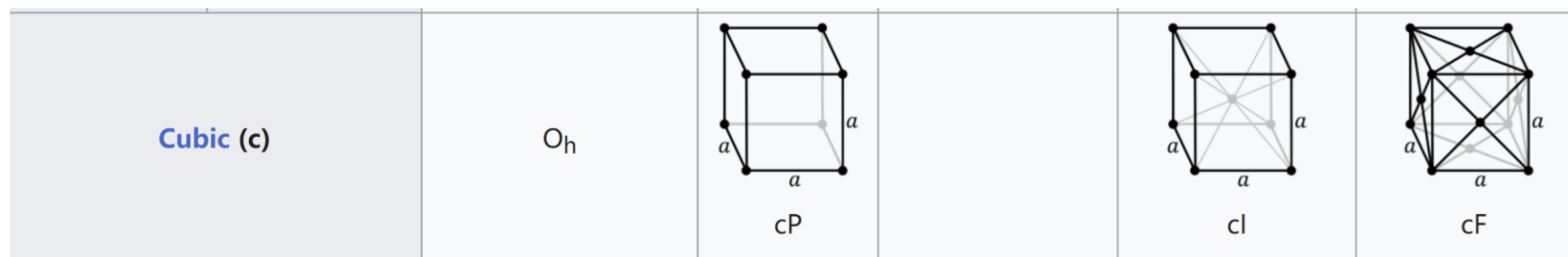


④立方晶系 Cubic

增加4个三度转动沿体对角线方向

$$\begin{aligned} \{3[111]\}\vec{r} &= z\vec{a} + x\vec{b} + y\vec{c} \\ \{3^2[111]\}\vec{r} &= y\vec{a} + z\vec{b} + x\vec{c} \\ \{3[11\bar{1}]\}\vec{r} &= y\vec{a} - z\vec{b} - x\vec{c} \\ \{3^2[11\bar{1}]\}\vec{r} &= -z\vec{a} + x\vec{b} - y\vec{c} \end{aligned}$$

显然，由于 x, y, z 交换意味着 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 要有相同的长度，
即 $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}, \alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}^\circ$ 。



⑤三角和六角晶系

Trigonal Hexagonal

增加 $6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_6^5)$ 操作

$$\vec{r}' = \{6[001]\}\vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r} = x'\vec{a} + y'\vec{b} + z'\vec{c}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x' = x - y \\ y' = x \\ z' = z \end{cases}$$

$$\{6[001]\}\vec{r} = x(\vec{a} + \vec{b}) - y\vec{a} + z\vec{c}$$

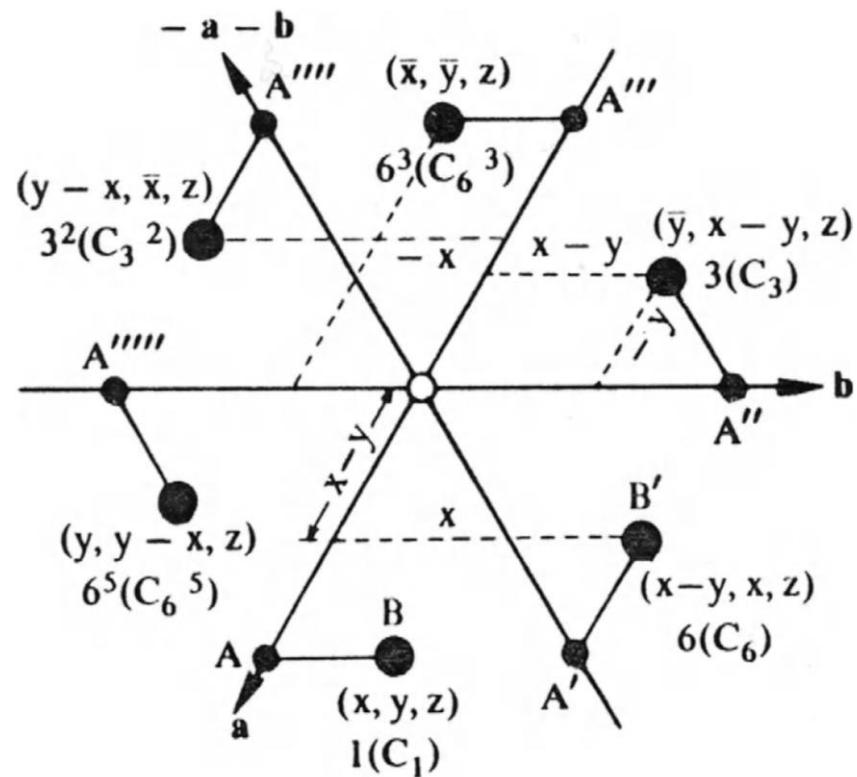
$$\vec{r}'' = \{6^2[001]\}\vec{r} = x\vec{b} + y(-\vec{a} - \vec{b}) + z\vec{c}$$

$$x\vec{a} \cdot y\vec{b} = x(\vec{a} + \vec{b}) \cdot (-y\vec{a})$$

$$\Rightarrow xy|\vec{a}||\vec{b}|\cos\gamma = xy[-|\vec{a}|^2 - |\vec{a}||\vec{b}|\cos\gamma]$$

且 x, y 交换意味着 \vec{a}, \vec{b} 要有相同的长度, $\cos\gamma = -\frac{1}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{2\pi}{3}$

类似可推得 $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ 。



我们可以定义三角晶系为 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$, 但实际上这只是六角晶系的特例。

⑥ Rhombohedral晶系

只有三度对称性没有六角对称性。

$$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c},$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 2\pi/3, \neq \pi/2$$

| | | | |
|------------------|--------------|----------|--|
| Hexagonal (h) | Rhombohedral | D_{3d} |  hR |
| | Hexagonal | D_{6h} |  hP |

G. Burns, M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists (3ed), Elsevier 2013.

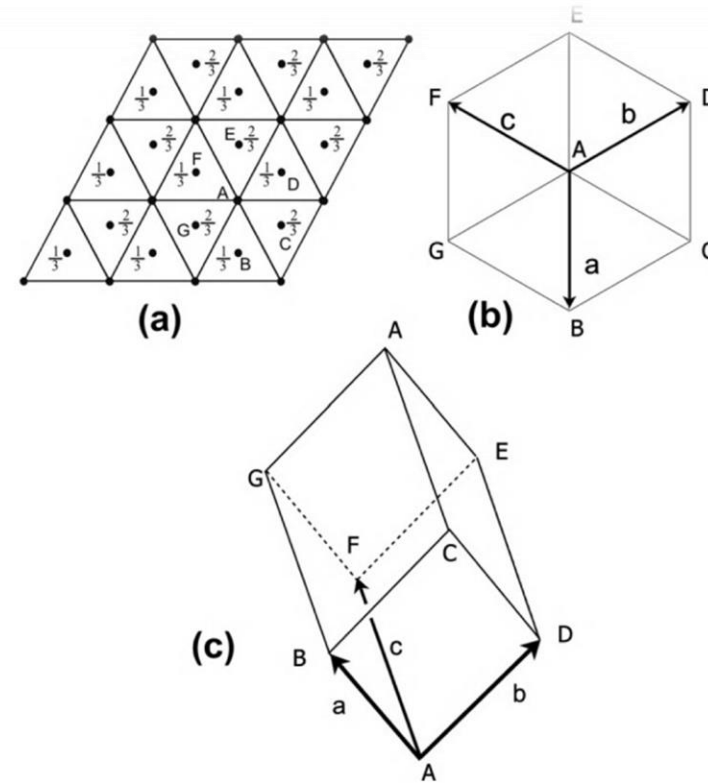
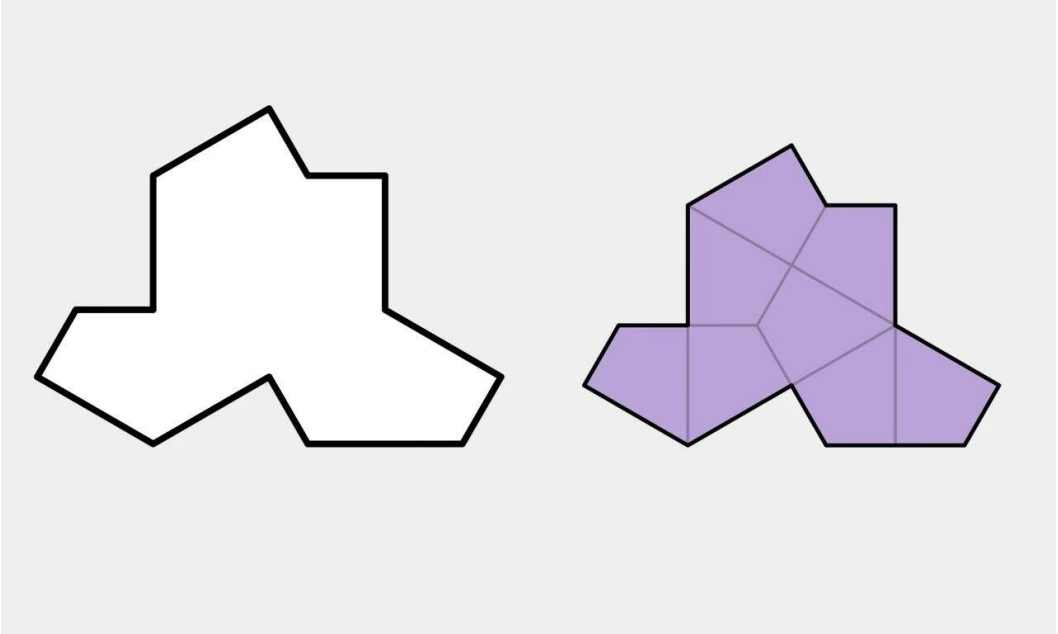
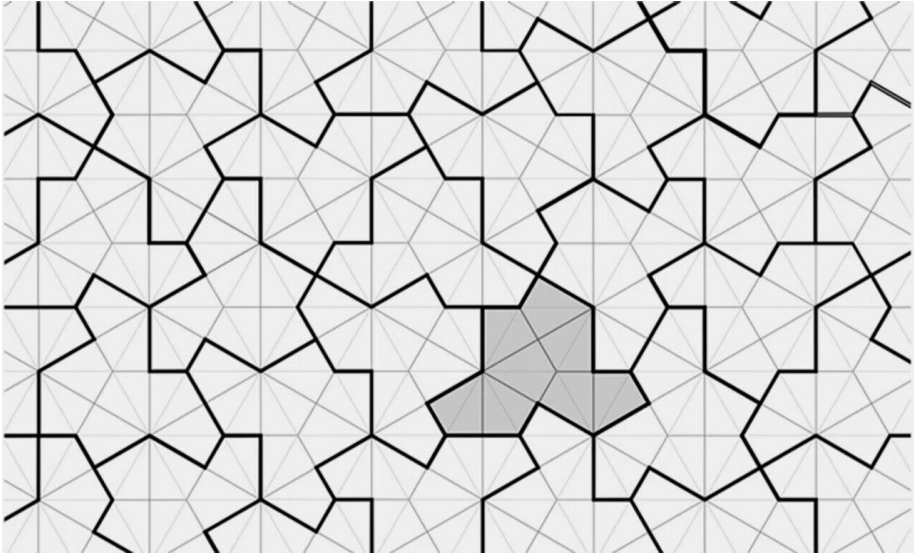


Figure 2.10 (a) The projection, down the c -axis, of a hexagonal lattice with additional points (centering) at $(2/3, 1/3, 1/3)$ and $(1/3, 2/3, 2/3)$. These points are labelled B and C, respectively, in the unit cell at the bottom right. (b) The rhombohedral unit cell looking down the hexagonal axis. (c) The rhombohedral unit cell in a 3-dimensional view. The capital letters A to G are used to indicate the relationship of the points in all three figures.

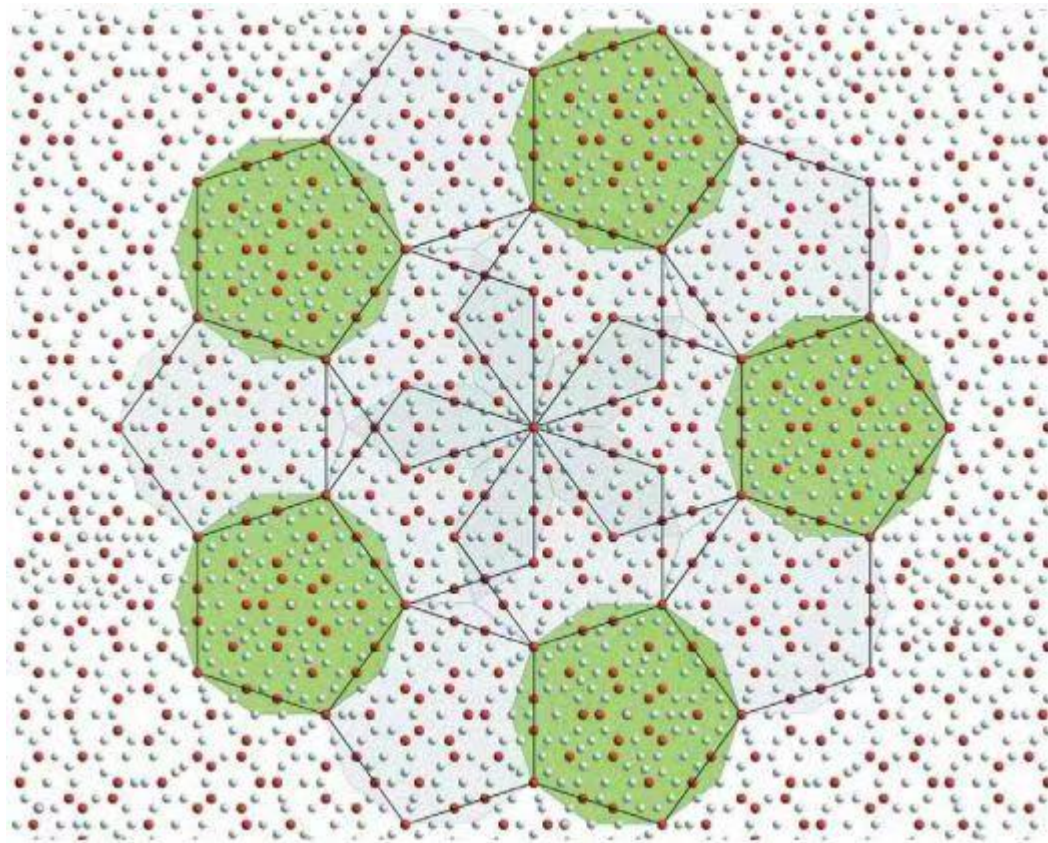


2011: Nobel Prize for Chemistry, Dan. Shechtman

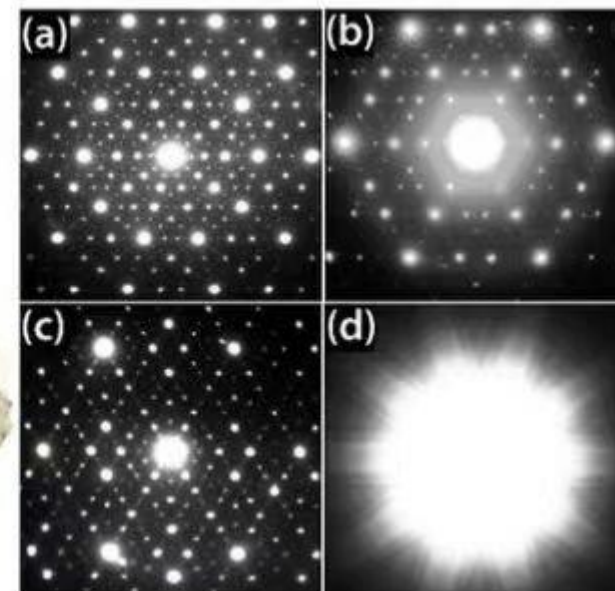


图一 丹尼尔·舍特曼得到的衍射图案具有十重对称性：即将图案旋转十分之一圆周角（ 36° ）所得到的图案与原来的图案相同。

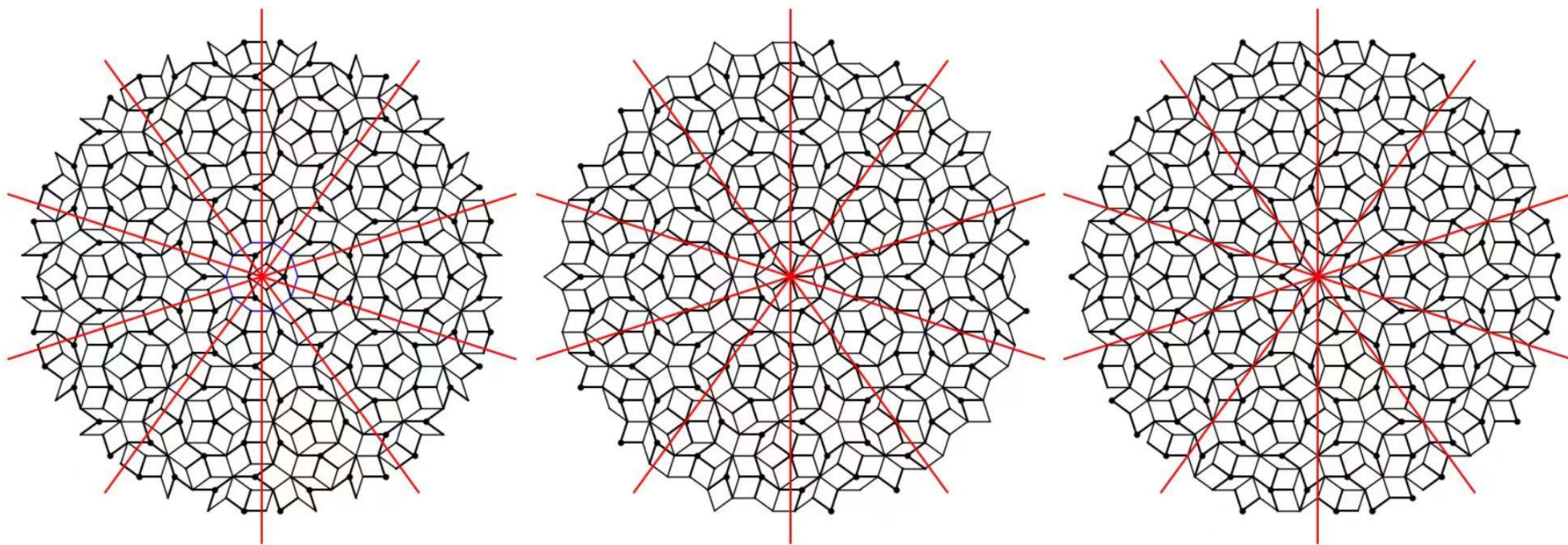
5度对称



2009,俄国西部发现的天然陨石



Penrose: non-periodic tilings of the plane



$72^\circ, 108^\circ ; 36^\circ, 144^\circ$

极射投影图 (stereographic projections)

- 外圆实线：有水平镜面反射
- 外圆虚线：没有水平镜面反射
- 实心：proper rotation
- 空心：improper rotation
- 圈内虚线：与主轴垂直的二度轴
- 圈内实线：垂直镜面
- 圈上小椭圆：二度轴
- \circ : 面之下 ; $\oplus \otimes$: 面之上