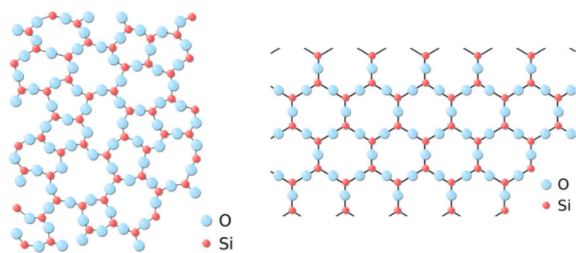


方以类聚，物以群分，吉凶生矣。

- 《周易·系辞》

凝聚态物质可以以多种形式存在, 如固体、液体、液晶等. 固体具有剪切刚度, 定义为在弹性应变下剪应力与剪应变的比值. 也就是说需要有限大的剪应力才会引起固体发生剪切应变. 通常, 液体不具有剪切刚度, 在无穷小的外加应力下也会发生形变. 也有一些特殊的非线性液体, 在实验上被观测到具有有限的大剪切刚度. 我们所讨论的固体, 根据其构成粒子 (原子、离子等) 在空间的排列形式, 可以划分为晶体和非晶体. 按照国际晶体学会的定义, 任何具有离散衍射谱的固体 [International Union of Crystallography. *Acta Crystallogr. A*, 48, 922--946 (1992).], 这就包括了传统晶体和准晶体.

构成晶体的粒子在空间中呈周期排列, 具有长程序. 晶体不具有在任意旋转或者平移下的不变性, 因此我们说晶体破缺了连续的旋转和平移不变性, 是对称破缺态. 当然, 传统晶体必然具有离散的平移对称性, 也往往具有离散的旋转对称性.



2.1 对称和群	2
2.2 布拉维格子	5
§1. 格子	5
§2. 布拉维格子的对称性	6
§3. 7 大晶系和 14 种布拉维格子	8
2.3 晶向, 晶面, 倒格子	10
§1. 晶向与晶面	10
§2. 倒格子	11
2.4 晶体结构	13
§1. 二维晶体结构	14
§2. 三维晶体结构	14
2.5 晶体的对称性	16
§1. 晶体学点群	16
§2. 晶体的空间群	17
§3. 张量与对称性	18

图 2.1: 无定型态和晶体.

非晶态固体中的构成粒子在空间中的分布不具有长程序, 虽然其中局部的粒子排布可能会特定的规则和取向性. 在统计意义上, 我们认为其物性为各种典型无序排列的平均, 因此可以表现出类似液态和气态的各向同性.

如上图所示的二氧化硅固体的两种形式: 石英和水晶. 石英中的硅和氧原子呈无序排列, 处于玻璃态. 这样处于非平衡的的无序被称为淬火无序 (quenched disorder). 而石英则是以晶体形式存在的二氧化硅.

基于对晶体外形, 尤其是规则的晶面的观察, 人们很早就猜测微观粒子在空间中周期排列构成了晶体. 在 1913 年, 布拉格父子首次通过 X 射线衍射技术证实了这一猜想, 开启了对晶体的微观结构、晶体的形成和基础物性的研究. 准晶体的概念是在 20 世纪 80 年代基于实验观测被提出的. 准晶体中的粒子排布不具有三维周期性, 但是具有离散的衍射斑纹, 体现了粒子的排布的有序性和离散旋转对称性.

在固体物理课程中, 我们重点讨论理想晶态物质: 具有完美周期排布填充整个空间的固体, 没有缺陷、无序和表面. 这是因为理想晶体的周期性为对其宏观和微观物理特性的描述带来了非常大的方便. 实际上, 我们后面会看到,

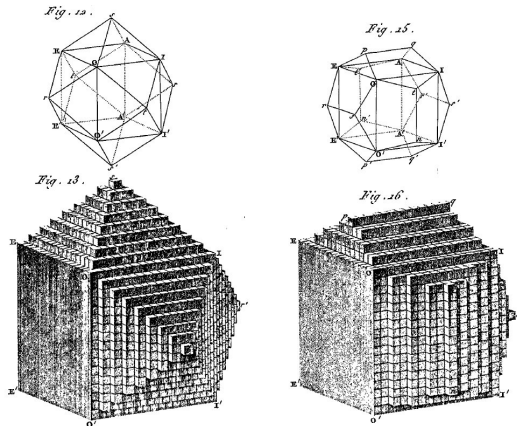


图 2.2: 阿宇伊的晶体. 法国晶体学家阿贝·阿宇伊 (René Just Haüy, 1743–1822) 所著的《晶体的研究》中, 展示了对微观晶胞的猜想, 以及如何通过晶胞的排列构造出不同取向的晶体表面.

关于固体的许多理论出发点都是理想晶体, 在必要时再对非理想的情形进行理论上的修正. 在本章中, 我们将首先介绍空间中周期排列的结构的基本几何特征, 从而建立晶体结构的概念. 作为这些基本概念的第一个应用, 我们还将介绍晶体的衍射理论, 和基于衍射表征晶体结构的实验方法.

2.1 对称和群

现代固体物理对晶体结构的描述和分类是基于对称性的概念, 所以有必要简单介绍对称和对称群的概念. 限于篇幅和教学目标, 这里不可能完整、系统的阐述这些理论, 而只是解释和演示基本的概念, 帮助读者建立对对称操作、对称性、对称群等概念的初步了解.

- 1: symmetry
- 2: symmetry transformation
- 3: isometry

要理解对称性¹, 我们首先要定义对称变换². 这里所讨论的对称变换是空间的几何变换, 在对称变换下, 任意两点之间的距离不变. 几何的对称变换也称为保距映射³. 如果一个物体在一个对称变换下形成的像与原像完全重合, 我们说这个物体具有这一变换对应的对称性. 本章所讨论的对称变换包括平移、旋转, 空间反演和镜面反射, 以及以上操作的复合变换.

旋转变换 $C(\phi, \hat{n})$ 作用下, 体系绕旋转轴 \hat{n} 转动角度 ϕ . 我们通常会关注 $\phi = 2\pi/p$ (p 为整数) 的情形 (后文会澄清原因), 因此会使用如下记号

$$C_p(\hat{n}) = C(\phi = 2\pi/p, \hat{n}). \quad (2.1)$$

下图展示的每一种旋转变换记作 $C_p(z)$, 旋转轴为垂直于纸面的 z 轴, 称为 p 次旋转轴 (或者简称 p 次轴), 旋转角度为 $\phi = 2\pi/p$. 那么连续对体系进行 p 次 $C_p(z)$ 的旋转, 体系一定会回复到自身. 因此, $C_p^p(z) = C_1(z) = e$, 这里 e 表示恒等变换, 也就是什么也不做. 下面每一个图样都是对原像执行 $p-1$ 次 C_p 旋转后产生的图样, 因此具有 C_p 下的不变性, 因此我们说每一个图样具有对应的 p 次旋转对称性, 或者说具有 C_p 对称性, 有时也说体系具有 p 次轴.

在上面列举的正规旋转下, 体系的手性不变. 直观的理解, 就是变换后左手的像依旧是左手, 不会变为右手. 然而, 有另一类对称变换, 例如镜面反射 (m) 和中心反演 (i), 作用后体系的手性发生反转.

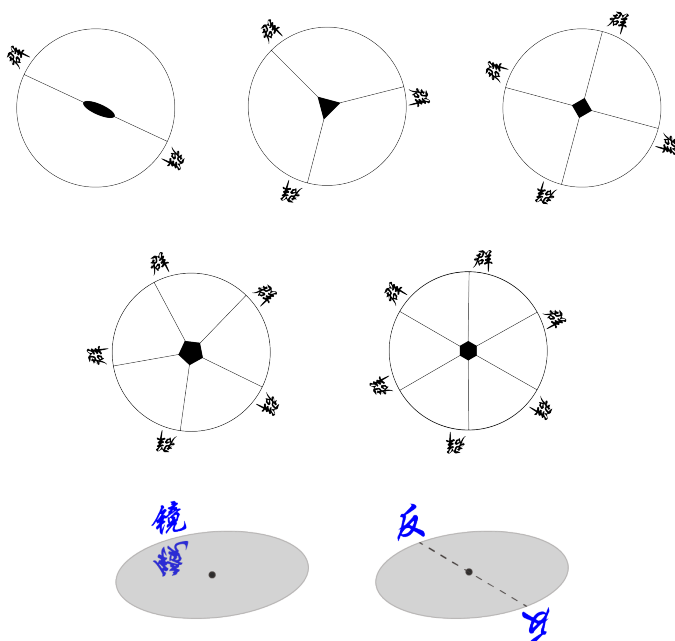


图 2.3: n 次旋转轴, $n = 2, 3, 4, 5, 6$.

图 2.4: 镜面反射与空间反演.

我们可以对一个物体依次进行两次或多次对称变换, 显然这样的复合操作也是保距映射, 因此也是对称变换. 例如,

$$C_6(z)C_6(z) = C_6^2(z) = C_3(z), C_2(x)C_2(y) = C_2(z).$$

如果我们将正规转动和镜面反射或者中心反演复合, 复合的对称操作会改变手性, 称为瑕旋转⁴. 正规旋转可以通过物体的实际运动来实现, 而瑕旋转不能通过实际的物体运动实现. 例如我不能通过一个简单的整体运动将左手抓变为右手. 瑕旋转相继操作偶数次, 体系手性不会变换, 因此具有偶数次瑕旋转的复合操作是正规旋转. 在许多文献中, 正规旋转和瑕旋转统称为旋转或者转动.

4: improper rotation

在笛卡尔坐标下, 转动 α 可以表示为旋转矩阵 $M(\alpha)$. 如果空间中的点 $\mathbf{r} = [r_1, r_2, r_3]^T = [x, y, z]^T$ 在旋转下移动到 $\mathbf{r}' = [r'_1, r'_2, r'_3]^T = [x', y', z']^T$

$$\mathbf{r}' = \alpha(\mathbf{r}), r'_i = M(\alpha)\mathbf{r} = [M(\alpha)]_{ij}r_j. \quad (2.2)$$

此处当下标 $i, j = 1, 2, 3$ 在一个乘积中重复出现两次, 则表示需要对该下标求和. 设有两点 \mathbf{x}, \mathbf{y} , 我们要求在几何对称变换下, 任意两点间的距离不变

$$\begin{aligned} \sqrt{(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} &= \sqrt{(x_i - y_i)(x_i - y_i)} \\ &= \sqrt{M_{ij}M_{ik}(x_j - y_j)(x_k - y_k)}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

也就是说, $M_{ij}M_{ik} = \delta_{ij}$, 表明矩阵 M 和转置 M^T 互为矩阵逆. 这样的矩阵称为正交矩阵⁵. 因此, 3 维空间中的转动在笛卡尔坐标下的表示为 3×3 正交矩阵. 由于单位矩阵、正交矩阵的乘积和逆都是正交矩阵, 表示旋转的三维正交矩阵通过矩阵乘法形成一个群, 单位矩阵为恒元. 这个矩阵群称为 $O(3)$ 群. 注意到 $\det(MM^T) = 1$, 可知

5: orthogonal matrix

$$\det M = \pm 1, \quad (2.4)$$

分别对应了正规旋转和瑕旋转.

例如, 绕 z 轴的转过 ϕ 角的矩阵为

$$M(C(z, \phi)) = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) & 0 \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

它的行列式为 +1. 对垂直于 z 轴的平面 (即 x - y 面) 的反射变换矩阵

$$M(m(z)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

和中心反演的变换矩阵

$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

的行列式为 -1. 显而易见, $M(i) = M(m(z))M(C(z, \pi))$, 也就是说 $i = m(z)C(z, \pi)$, 因为两个旋转的复合也就是对应的旋转矩阵的乘法. 需要注意, 对称操作的复合不一定是对易的, 例如, 如下关系

$$C(z, 2\pi/3)C(x, \pi) \neq C(x, \pi)C(z, 2\pi/3)$$

可以从它们对应的矩阵相乘得出.

一个几何物体所具有的所有对称性对应的对称变换形成一个特殊的集合, 称为对称群. 群是一个数学概念. 设有一个集合 $G = \{g_1, g_2, \dots\}$, 若满足如下条件, 则此集合称为群⁶

- ▶ 封闭性: 其元素具有二元运算, 称为群的乘法, $g_i g_j \in G$;
- ▶ 结合律: $g_i (g_j g_k) = (g_i g_j) g_k$;
- ▶ 存在恒等元 $e \in G$, $e g_i = g_i e = g_i$;
- ▶ 任意 $g_i \in G$ 有逆元 $g_i^{-1} \in G$, $g_i g_i^{-1} = g_i^{-1} g_i = e$.

群的元素称为群元素, 或者简称群元. 显然, e 是自己的逆, 恒等元素和群元的逆都是唯一的. 群元的数量称为群的阶数. 一般来说, 群的乘法不需要是对易的, $g_i g_j \neq g_j g_i$. 如果一个群的每一对群元都是对易的, 这个群称为阿贝尔群⁷.

对称群的群元素即所有的不改变体系对称变换, 形成群的二元运算是对称变换的复合, 对应其旋转矩阵的乘法. 一个物体保持某特定点不动的所有对称操作的集合形成一个对称群, 称为点群⁸. 通常分子的对称性可以由点群完全描述. 然而, 晶体还具有非转动对称性, 称为平移对称性, 那么其对称性不能由点群完全描述, 我们将在下一节中讨论.

图2.5展示氨分子的对称性. 氨分子 NH_3 的对称群称为 C_{3v} , 元素包括: 三重旋转 $C_3, C_3^2, C_3^3 = e$, 三个通过三重旋转轴和 N-H 键的的镜面 $\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$, 因此 C_{3v} 点群的阶数为 6. 表2.1给出了 C_{3v} 点群的乘法表, 可见 C_{3v} 点群是封闭的, 满足上面群的定义.

上面使用 C_{3v} 作为氨分子的点群的记号, 这称为熊夫利记号⁹. 熊夫利记

6: group

7: abelian group

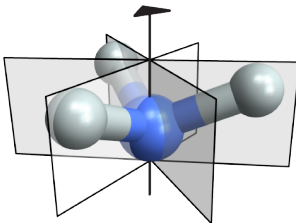


图 2.5: 氨分子和 C_{3v} 点群.

8: point group

9: Schönflies notation

	e	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
e	e	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	e	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_3^2	C_3^2	e	C_3	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	e	C_3	C_3^2
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}	C_3^2	e	C_3
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}	C_3	C_3^2	e

表 2.1: C_{3v} 点群的乘法表

号记号的含义如下: 首字母 C 为循环群, D 为二面体群, T 为四面体群, O 为八面体群, I 为二十面体群, S_{2n} 群具有 $S_{2n} = \sigma C_{2n}$ 对称性 (如图2.6), 其中镜面 σ 与旋转轴垂直, 称为 $2m$ 度旋转反演轴, 等等. 各个点群具体点群命名规则, 这里不作详述, 感兴趣的读者可以参考群论教材. 与晶体相关的点群称为晶体学点群, 将在后面介绍.

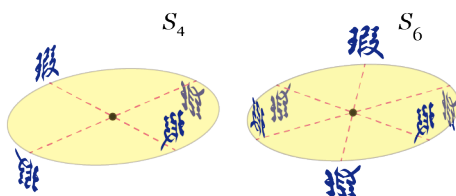


图 2.6: S_{2m} 点群.

2.2 布拉维格子

上面只讨论了点群对称性. 理想晶体具有空间周期性, 在空间中无限延伸, 具有离散平移对称性. 因此, 晶体的对称性不能由点群对称性所完全描述, 而必须考虑平移对称性. 事实上, 正是由于具有平移对称性, 晶体与有限尺寸的物质 (分子, 团簇) 呈现出完全不同的元激发和物性, 因此平移对称性是固体物理中的基本概念之一. 要理解平移对称性, 我们从布拉维格子开始讨论.

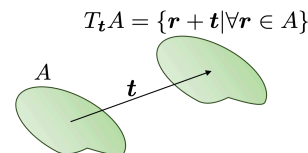


图 2.7: 空间平移操作.

§1. 格子

布拉维格子¹⁰是在空间中周期排列的离散点阵. 由于二维的图样容易可视化, 我们从二维的布拉维格子开始介绍. 下图展示一个二维格子, 其上的每一个点称为格点, 其位置可以写作

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2, \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}. \quad (2.8)$$

线性独立的矢量 a_1 和 a_2 称为格子的基矢, 由它们张开的平行四边形称为格子的晶胞或者单胞¹¹. 二维布拉维格子由基矢的长度和它们之间的夹角 γ 完全决定, 这三个量确定以后, 则它们所对应的二维晶格均是等价的, 只会差一个整体的旋转或整体的平移.

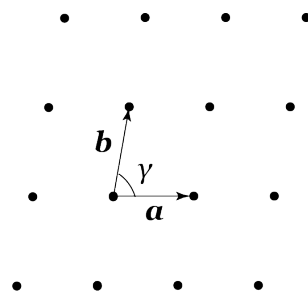


图 2.8: 二维布拉维格子.

在二维布拉维格子上的任意格点的位置之差仍然由公式 (2.8) 所给出, 这样连接两个布拉维格子格点的矢量称为格矢. 显然, 连接晶格上两点的矢量必然是格矢, 任意两个格矢之和也是格矢. 因为 0 是格矢, 所以 $-R$ 也是格矢. 如

10: Bravais lattice

11: unit cell

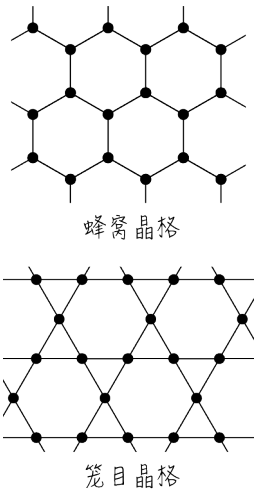


图 2.9: 蜂窝和笼目格子. 这里的格子是指黑点所示意的点的集合. 连接黑点的边只是帮助我们领会点之间的位置关系.

图 2.10: 二维布拉维格子和晶胞. A 和 B 为原胞. C 和 D 为两倍超胞. W 为魏格纳-赛茨原胞.

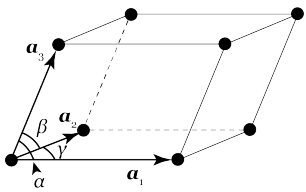
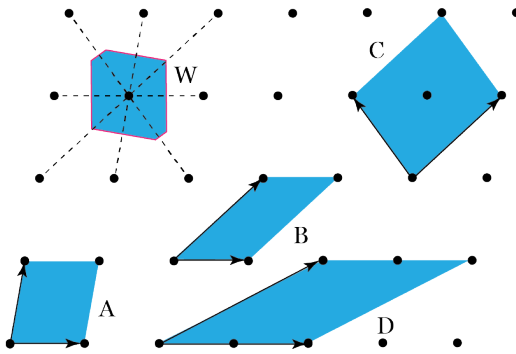


图 2.11: 三维维布拉维格子的原胞.

果我们将晶胞以一个晶格按式 (2.8) 所给出的格矢做平移后复制, 可以覆盖整个平面.

布拉维格子上的每一个格点, 都可以通过格矢平移相互联系. 因此, 每一个格点的周边环境是完全相同的, 而且每个格点的环境的取向也是完全相同的. 如下图所示的蜂窝晶格和笼目晶格, 虽然每个晶格中的黑点都是对称等价的, 但是不同格点的周边环境的取向并不一样. 因此这两种被称为晶格的二维点阵并不是布拉维格子.

对于同一个格子, 最小的晶胞只会包含一个格点, 这样的晶胞称为原胞. 原胞的选取也不是唯一的, 例如上面前两种晶胞都是原胞. 而第三种晶胞并不是原胞, 因为它包含两个格点. 有一种特殊的原胞称作魏格纳-赛茨原胞, 定义为空间中距离某一特定格点比其他任一格点更近的所有点的集合. 在图2.10中, 魏格纳-赛茨原胞是标记为 W 的多边形. 需要指出, 格纳-赛茨原胞具有布拉维格子的点群对称性.

大多数实际材料具有三维的晶体结构. 将上面的讨论推广到三维的情形. 三维格子由三个线性不独立的三维矢量给出, $\mathbf{a}_i, i = 1, 2, 3$, 我们通常会使用由着三个基矢所张开的平行六面体作为对应的单胞. 三个基矢总共有 9 个实数, 然而, 扣除旋转自由度 (三个欧拉角), 实际上只有六个自由度, 可以有三个矢量的长度和他们之间的夹角, α, β, γ , 即可确定一个独特的格子. 三维的格矢可以写作

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \tag{2.9}$$

如此生成的格子的单胞体积为

$$V_c = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3. \tag{2.10}$$

通常会选择 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 的排序使得 V_c 为正实数.

§2. 布拉维格子的对称性

保持空间任意两点距离不变的几何变换, 除了上面介绍的点群对称操作, 还有空间上的移动, 称为平移操作

$$[e, t](\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \mathbf{t} \tag{2.11}$$

如果移动矢量 \mathbf{t} 的选择范围是一个格子的所有格矢 \mathbf{R} , 显然这样的几何变换的集合形成一个基于矢量和的群, 这样的群称为 (离散) 平移群或者格子群. 平移

群的恒元为 $[e, \mathbf{0}]$, 平移群不是点群. 群的乘法为

$$[e, \mathbf{R}_1][e, \mathbf{R}_2] = [e, \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2], \quad (2.12)$$

显然满足结合律. $[e, \mathbf{R}]$ 的逆元为 $[e, -\mathbf{R}]$. 因为矢量和是对易的, 所以平移群是阿贝尔群.

必须指出, 布拉维格子不仅具有平移对称性, 也具有点群对称性. 由于 \mathbf{R} 的逆元 $-\mathbf{R}$ 一定也在平移群内, 所以布拉维格子一定具有中心反演对称. 布拉维格子还可以具有更多与平移对称性匹配的点群对称性. 事实上, 平移对称性对旋转对称有严格的限制. 设 $M(g)$ 为旋转 g 在笛卡尔坐标下矩阵, 那么它的迹为

$$\text{Tr}[M(g)] = \pm(1 + 2 \cos \phi).$$

原因如下: 若 g 是正规转动 $C(\phi, \hat{\mathbf{n}})$, 可以将 $\hat{\mathbf{n}}$ 转动轴转到 z 方向, 容易得出迹为 $1 + 2 \cos \phi$, 而迹在坐标变换下不变; 若 g 是瑕转动, 总可以写为 $iC(\phi, \hat{\mathbf{n}})$, 因此求迹时会多一个负号. 如果 g 是格子的对称性, 那么在 g 的作用下, 任何格点都会被映射到格子上的一个相同或者不同格点. 可以推断, 若以格子的基矢为基, $M_{\text{latt}}(g)$ 的为整数矩阵. 由于迹在基的变换下不变, 且 $\text{Tr}[M_{\text{latt}}(g)] = \text{整数}$, 可知

$$1 + 2 \cos \phi \in \mathbb{Z}$$

可见, $\phi = 2\pi/p$, $p = 1, 2, 3, 4, 6$. 因此, 晶格点群只允许出现 1, 2, 3, 4, 6 次旋转轴 (正规或瑕旋转).

格子或者晶体的对称性, 并不仅限于上节讨论的点群对称和本节讨论的平移对称. 在格子上, 可以出现平移和转动结合的对称性, 所以晶体中的对称操作一般可以包括转动和平移两个部分, 称为转动平移操作, 记作

$$[\alpha, \mathbf{t}](\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r}) + \mathbf{t} = M(\alpha)\mathbf{r} + \mathbf{t}. \quad (2.13)$$

如果 α 是转动操作, $[\alpha, \mathbf{t}]$ 是保距变换.

公式 (2.13) 定义的转动平移操作的乘法如下

$$[\alpha', \mathbf{t}'][\alpha, \mathbf{t}] = [\alpha'\alpha, \mathbf{t}' + \alpha'\mathbf{t}]. \quad (2.14)$$

根据乘法的定义, 可以推断操作 $[\alpha, \mathbf{t}]$ 的逆元

$$[\alpha, \mathbf{t}]^{-1} = [\alpha^{-1}, -\alpha^{-1}\mathbf{t}]. \quad (2.15)$$

当位移矢量 \mathbf{t} 为零时, $[\alpha, \mathbf{0}]$ 是点群旋转, 而当 $\alpha = e$ 时, $[e, \mathbf{R}]$ 是格矢平移. 然而, 当 α 和 \mathbf{t} 皆不是恒等变换时, 这样的复合变换可以既不是点群转动也不是平移, 称为非点式对称变换.

现在考虑非点式对称性 $g = [\alpha, \mathbf{t}]$, 其中 $\alpha \neq e$ 且 $\mathbf{t} \neq \mathbf{R}$. 如果转动为空间反演, $\alpha = C_i$, 引入坐标变换 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{t}/2$, 非点式操作中的平移可以被消除. 因此无需引入 α 为空间反演的非点式对称性. 对于其他转动, 总可以把 \mathbf{t} 分解为平行和垂直分量

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_{//} + \mathbf{t}_{\perp}$$

其中 $t_{//}$ 平行于 α 的正规旋转轴或镜面. 设若 α 为 n 阶操作, $\alpha^n = e$. 则

$$g^n = [e, (\alpha^{n-1} + \dots + e)t_{\perp} + nt_{//}]$$

由于 $\alpha \neq e$, 所以 $\alpha(\alpha^{n-1} + \dots + e) = \alpha^{n-1} + \dots + e$, 这意味着 $\alpha^{n-1} + \dots + e = 0$. 因此

$$nt_{//} = R \Rightarrow t_{//} = \frac{p}{n}R.$$

12: Bradley and Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids.*

所以, 给定 α 为 n 阶转动, $t = t_{\perp} + pR/n$. 可以验证,¹² t_{\perp} 也可以通过坐标变换消除. 因此, 人们通常将非点式对称性写作

$$[\alpha, pR/n] \tag{2.16}$$

其中 R 是平行于 α 所对应的轴或镜面的给定方向上的最小格矢.

由上述分析可知, 非点式对称可以分为两类: 滑移面和螺旋轴. 滑移面是 $[\sigma, t]$ 镜面和平行于反射面的平移的复合. 由于镜面的阶数为 $n = 2$, 所以滑移面的 t 总是沿平行于镜面方向的半格矢. 螺旋轴 $[C_n(\hat{u}), t\hat{u}]$ 是正规旋转和平行于旋转轴的平移的复合, 基于式2.16中 p 的取值通常称为 n_p 轴, 例如图 2.12 所展示的 3_1 轴.

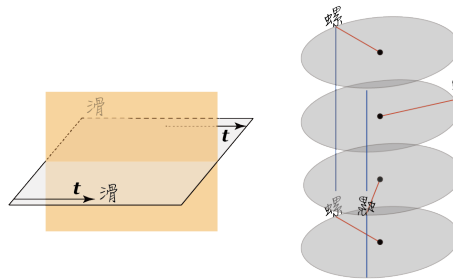


图 2.12: 滑移面和 3_1 螺旋轴.

§3.7 大晶系和 14 种布拉维格子

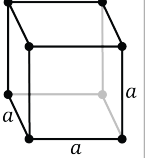
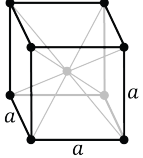
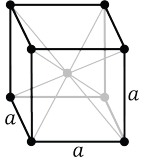
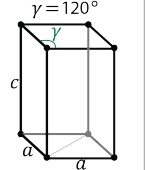
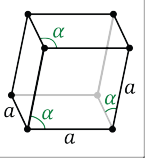
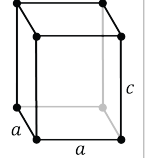
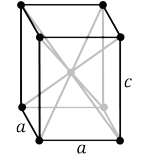
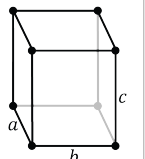
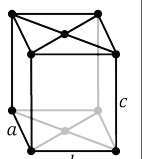
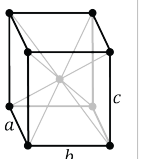
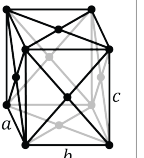
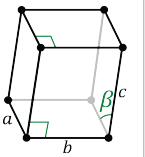
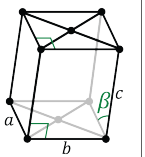
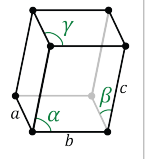
因此, 特定的晶体所具有的对称性包括点群、平移和非点式对称性, 形成的对称群称为空间群. 注意, 晶体中的非点式对称性 $[\alpha, t]$ 中的 t 不是格矢, 而通常是格矢的 R/n , 其中 n 为大于一的整数, 因为 $[\alpha, R]$ 可以分解为独立点群和平移对称性. 根据点群对称性, 可以将三维布拉维格子划分为 7 种晶系. 大致按照对称性由高到低, 分别为:

- ▶ 立方晶系
- ▶ 六方晶系
- ▶ 菱方晶系
- ▶ 四方晶系
- ▶ 正交晶系
- ▶ 单斜晶系
- ▶ 斜方晶系

如果进一步考虑空间群对称性, 总共有 14 种不等价的三维布拉维格子. 三维布拉维格子的分类最早由德国晶体学家莫瑞兹·弗兰肯海姆¹³在 1842 年提出. 不过他给出 15 种不等价的三维格子. 1845 年, 法国物理学家奥古斯特·布拉维¹⁴给出了正确的分类, 因此称为布拉维格子.

13: Moritz Ludwig Frankenheim

14: Auguste Bravais

晶系	熊夫利记号	“心”分类			
		初基(P)	底心(A, B, C)	体心(I)	面心(F)
立方	O_h				
六方	D_{6h}				
菱方	D_{3d}				
四方	D_{4h}				
正交	D_{2h}				
单斜	C_{2h}				
三斜	D_i				

The lattices drawings are based on original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by Stannered.

2.3 晶向, 晶面, 倒格子

§1. 晶向与晶面

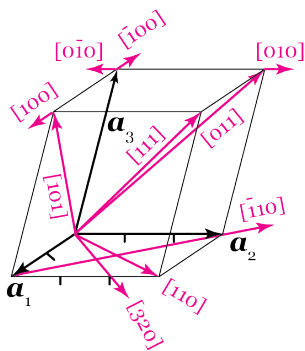


图 2.13: 三维维布拉维格子晶向. 为了清楚展示, 红色箭头的方向有意义, 长短做了调整.

15: crystallographic direction

16: 更一般地, 正交曲线坐标系.

17: 这里是晶体的对称性, 不是布拉维格子的对称性. 由于晶体结构下一小节才介绍, 内容顺序安排上有点超前.

布拉维格子上的每一个格点相对于原点的位置由格矢指定. 格矢作为矢量可以用晶格的基矢展开, 如 (2.9). 格矢也指定了格子上的特殊方向, 称为晶向¹⁵. 晶向通常使用如下记号给出. 对于格矢 (2.9), 设 $R_0 = \sum u_j a_j$ 是和 R 平行且同向的最短非零格矢, 那么

$$[u_1 u_2 u_3] = \hat{R}, \quad (2.17)$$

这个有序数组称为晶向指数. 由于 R_0 是该方向上最短非零格矢, u_1, u_2, u_3 为互质整数, 可以是正整数或者负整数. 按照惯例, 负整数 $-u_j$ 记作 \bar{u}_j . 例如, a_j 对应的方向记作 $[100], [010], [001]$. $-a_1 + a_2$ 的方向记作 $[\bar{1}10]$.

需要注意, 由于基矢并不一定正交, 两组晶向指数 $[u_1 u_2 u_3]$ 和 $[v_1 v_2 v_3]$ 满足 $u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = 0$ 并不说明这两个晶向是正交的, 这是因为

$$R \cdot R' = \sum_{i,j=1}^d n_i n'_j a_i \cdot a_j$$

而一般情况下, $a_i \cdot a_j \sim \delta_{ij}$ 并不成立, 上式中的 d^2 项都必须考虑, 得不到类似于笛卡尔坐标系¹⁶下的简化. 因此, 对于计算矢量内积, 使用非正交基矢并不方便. 后面将会介绍的倒格矢, 会为矢量内积的计算提供一定的便利.

由于晶体¹⁷具有对称性, 一些晶向在对称性下是相互关联的. 例如, 布拉维格子总是具有空间反演对称性, $[\bar{u}_1 \bar{u}_2 \bar{u}_3]$ 和 $[u_1 u_2 u_3]$ 是通过空间反演对称联系的晶向. 常用 $\langle u_1 u_2 u_3 \rangle$ 来表示一组对称性联系的晶向. 以简单立方格子为例, 如图2.14所示, $\langle 100 \rangle$ 代表 6 个等价晶向, $\langle 110 \rangle$ 代表 12 个等价晶向, $\langle 111 \rangle$ 代表 8 个等价晶向.

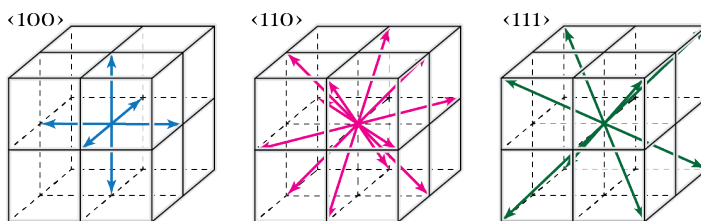


图 2.14: 简单立方格子上的晶向.

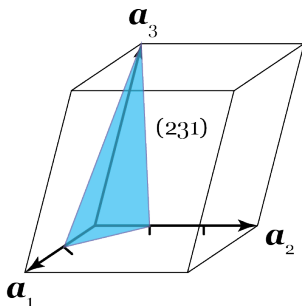


图 2.15: 三维维布拉维格子晶面.

我们可以任意选取两个非共线格矢, 其张开的平面上的点阵是二维布拉维格子, 二维布拉维格子的单胞可能比以上的二个基矢张开的平行四边形要小. 三维布拉维点阵中这样的二维布拉维格子所处的平面, 称为晶面¹⁸. 这样的晶面平行周期 (等间距) 排列, 则不重不漏地组成完整的三维布拉维点阵. 一组晶面由法向量 \hat{n} 与间距 d 给定. 一个布拉维格子可以有无穷多不同的晶面.

考虑特定晶面, 其法向量为 \hat{n} , 最小间距为 d . 选其中一个晶面上任意一个格点为原点. 其他所有晶面周期性切割基矢所在的直线, 交点为 $pu_i a_i, p = \pm 1, \pm 2, \dots$. 其中, u_i 必须是有理数, 并且 $u_i = 1/h_i, h_i$ 为整数; 如若

18: crystallographic plane

不然, 这族晶面将不会再经过 \mathbf{a}_i 所在晶列上的其他格点, 则违反了一组晶面经过所有格点的性质. 由于如下几何关系

$$u_i \mathbf{a}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} = d, \quad (2.18)$$

可以等价地用三个截距参数 u_i 来指定晶面族. 然而, 当某晶面族平行于某一晶格基矢时, 在该方向上的截距为无穷远. 为了避免使用无穷远, 而是用 $(h_1 h_2 h_3)$ 来指定晶面, 这样的有序整数组被称为米勒指标¹⁹.

19: Miller index

注意, 需要注意. 不同教材对晶面的定义不完全一致. 在一些教材中, 晶面的定义可以扩展到 $(h_1 h_2 h_3)$ 为整数却不一定互质的情形. 例如给定一套对应 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面, 可以有 $(2h_1, 2h_2, 2h_3)$ 晶面族, 后者截距都减半, 间距也减半. 这样推广定义的晶面, 不要求晶面族中的每一个平面穿过布拉维格子的格点.

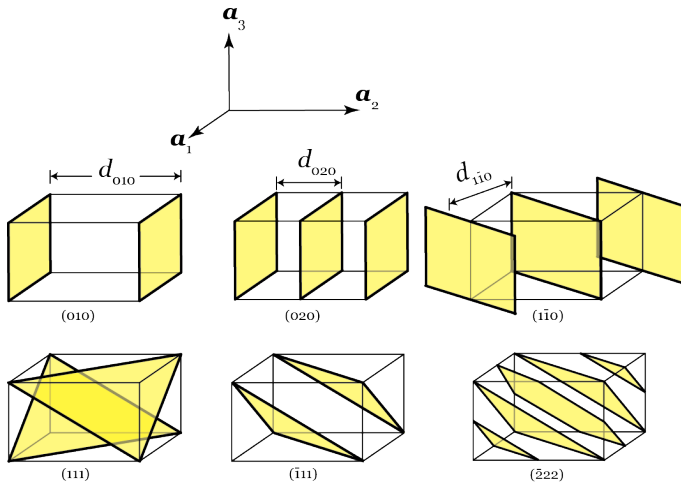


图 2.16: 晶面族的米勒指标.

§2. 倒格子

由式 (2.18) 启发, 试图将 $(h_1 h_2 h_3)$ 的法向量 (忽略归一化) 写为

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 h_j \mathbf{b}_j. \quad (2.19)$$

其中 \mathbf{b}_j 是一套新的基矢, 与晶格的基矢满足双正交关系²⁰

20: biorthogonality

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_l = 2\pi \delta_{jl}, \quad j, l = 1, 2, 3. \quad (2.20)$$

2π 因子并不必要, 这里引入符合在固体物理文献中的通用惯例. 我们立刻发现

$$d = \frac{2\pi}{G}. \quad (2.21)$$

因此, 矢量 \mathbf{G} 同时指定了一组晶面的取向和间距.

基矢 \mathbf{b}_j 的量纲为 $1/L$, 可以写为

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \quad (2.22)$$

21: reciprocal lattice
22: direct lattice

如果以此为基矢, 基于整数系数形成一套布拉维格子, 这被称为倒格子²¹, 倒格矢由式 (2.19) 给出. 相应的, 原本的格子常被称为正格子²², 以示区别. 容易发现

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \sum_j n_j h_j, \quad (2.23)$$

是 2π 的整数倍.

事实上, 可以这么定义倒格子: $\{\mathbf{G} | \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = \text{整数} \times 2\pi\}$, 即与所有格矢的内积为 2π 整数倍的点的集合. 这是因为对于任意格矢 $\mathbf{R} = (n_1, n_2, n_3)$, 要 (2.23) 中的求和为整数, (h_1, h_2, h_3) 必须全是整数. 由此可以立刻推断, 倒格子的倒格子即是原本的正格子, 因为以上定义对 \mathbf{R} 和 \mathbf{G} 是对称的.

如果 α 是正格子的点群对称操作, 那么 $\alpha\mathbf{R}$ 也是正格矢, 因此

$$\mathbf{G} \cdot \alpha\mathbf{R} = m2\pi$$

其中 m 为整数. 由于点乘在旋转下不变

$$\mathbf{G} \cdot (\alpha\mathbf{R}) = (\alpha^{-1}\mathbf{G}) \cdot (\alpha^{-1}\alpha\mathbf{R}) = (\alpha^{-1}\mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}.$$

可见 $\alpha^{-1}\mathbf{G}$ 亦是倒格矢. 由群的定义 $\{\alpha^{-1}\} = \{\alpha\}$, 所以, 倒格矢和正格矢具有相同的点群对称性.

先考虑二维格子的倒格子. 对于二维方格子,

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \mathbf{a}_2 = a\hat{y}.$$

立刻可以得到

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}.$$

显然, 方格子的倒格子也是方格子. 倒格子的魏格纳-塞茨原胞被称为第一布里渊区. 方格子的第一布里渊区²³为正方形.

23: the first Brillouin zone

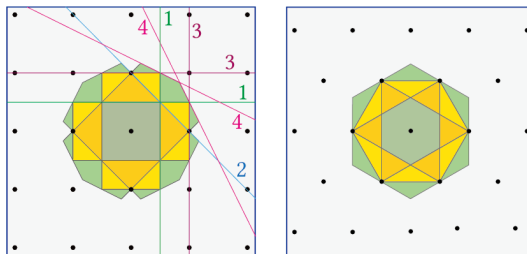


图 2.17: 二维方格子和 hcp 的的倒格子和布里渊区.

24: Bragg plane

在倒空间中, 两个倒格点之间连线的垂直平分面被称为布拉格面²⁴. 在二维格子上, 布拉格面为直线, 如图2.17中所展示的方格子的倒格子的部分布拉格面. 那么第一布里渊区可以定义为沿着从倒格矢的原点 (设为倒格点) 出发的射线运动, 不需要跨过任何布拉格面即可到达的点的集合. 这个定义可以被推广, 给出高阶布里渊区. 第二布里渊区则是沿着从原点出发的射线运动, 只

in zone

须穿过一个布拉格面的即可到达的点的集合; 第 n 布里渊区²⁵则是沿着从原点出发的射线运动, 只须穿过 $n - 1$ 个布拉格面的即可到达的点的集合. 图2.17展示了方格子和 hcp 格子的第一到第四布里渊区. 由于很多情况下, 只需要讨论第一布里渊区, 因此直接简称为布里渊区²⁶.

事实上, 每一个布里渊区的体积 (面积) 都一样, 也都是倒格子的单胞, 正如魏格纳-塞茨原胞是布拉维格子的单胞一样. 高阶布里渊区会被切分成很多小的有限区域, 每一块都可以通过一个倒格矢的平移, 落回第一布里渊区, 并不重不漏地覆盖第一布里渊区. 将高阶布里渊区通过倒格矢平移, 挪回到第一布里渊区的过程称为布里渊区折叠²⁷. 容易证明²⁸, 倒格子单胞的体积或者布里渊区的体积为

$$V_c^* = \frac{(2\pi)^3}{V_c}. \quad (2.24)$$

对于二维 hcp 格子,

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} - \frac{1}{2} \hat{y} \right), \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x} + \frac{1}{2} \hat{y} \right).$$

容易验证

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{y} \right), \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{y} \right).$$

其倒格子如图2.17所示, 仍然是二维 hcp 格子, 只是格点尺度发生了改变, 且取向相对于正格子旋转了 90° . 图2.17也展示了格子的 1 到 4 阶布里渊区.

下面可一些三维布拉维格子的倒格子的例子. 简单立方的倒格子非常简单, 也是简单立方格子, 晶胞参数为 $2\pi/a$. 晶胞参数为 a 的体心立方格子的基矢为

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

可以得到倒格矢为

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}), \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z})$$

因此, 体心立方格子的倒格子是面心立方格子, 晶胞参数为 $4\pi/a$. 倒格子的倒格子是原本的格子, 所以面心立方格子的倒格子是体心立方格子. 如图2.18所示, 体心立方的布里渊区是菱形十二面体, 而面心立方的布里渊区是截角正八面体²⁹.

2.4 晶体结构

晶格是一个抽象的数学概念, 只告诉我们一套在空间中抽象的点阵. 要得到晶体结构, 我们还要在每一个格点上“粘贴”同样的原子团簇, 这些被复制的原子团簇, 称为晶体的基元. 因此, 我们可以在形式上认为:

$$\text{晶体结构} = \text{晶格} \otimes \text{基元}$$

26: Brillouin zone

27: zone folding

28: 使用矢量恒等关系 $u \times (v \times w) = v(u \cdot w) - w(u \cdot v)$.

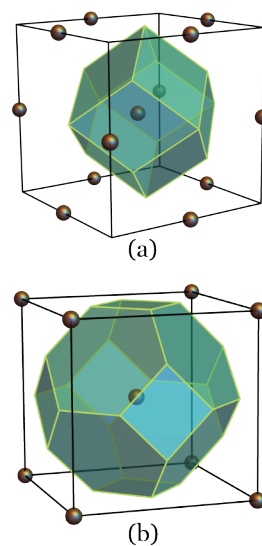


图 2.18: (a) 体心立方和 (b) 面心立方格子的倒格子和布里渊区.

29: truncated octahedron

30: monatomic crystal

31: non-Bravais lattice

晶格包含了晶体结构平移对称的全部信息, 而基元则给出了晶体的具体化学组成. 如果原胞的基元只包含一个原子, 这样的晶体有时被称为单原子晶体³⁰. 反之则称为复式晶体, 其原胞基元中有两个或以上的原子, 对应的结构可以看作是多布布拉维格子嵌套, 称为复式晶格³¹.

§1. 二维晶体结构

图2.19展示几种常见的二维单原子晶体结构.

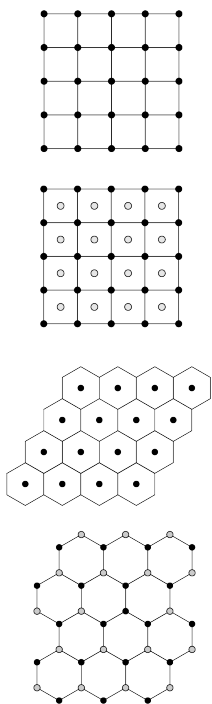


图 2.19: 二维晶体结构. 黑线为边的多边形是每种结构的魏格纳-赛茨原胞.

- ▶ 第一个是二维方格子. 这是一个简单晶格.
- ▶ 第二个结构方格子上一个双原子复式晶格, 在一个原胞中, 第一个原子(黑点)在 $0 \times a_1 + 0 \times a_2$, 第二个原子(圆圈)处在 $\frac{1}{2}a_1 + \frac{1}{2}a_2$. 两种原子各有四个最近邻原子.
- ▶ 第三个是二维六方晶格, 又称为二维六方密堆晶格, 是一种单原子晶体结构. 称之为六方晶格, 是因为它具有六重旋转对称. 每个原子具有 6 个等价的最近邻原子.
- ▶ 第四个结构类似于蜂窝格子, 但是其每一个原胞中有两个原子可以不等价, 也就是说它的基元具有两个原子, 可以看作是嵌套的两套 hcp 晶格, 是一种复式晶格. 注意, 蜂窝格子具有中心反演对称, 而这里的结构破缺中心反演对称.

§2. 三维晶体结构

立方晶系的布拉维格子具有 O_h 点群对称性. 对应的布拉维格子有三种: 简单立方, 体心立方和面心立方, 如果在每个格点上放置同样的原子, 则形成对应的单原子晶体. 如下图所展示, 这些单原子晶体都可以选取一个立方体作为原胞. 简单立方格子的立方原胞是单胞, 由于对空间利用率非常低, 已知的元素中仅有 α -钋³²具有这样的晶体结构.³³ 然而, 体心立方的立方原胞包含两个格点, 面心立方格子的立方原胞包含四个格点, 都不是单胞. 虽然所展示的体心立方和面心立方的原胞都不是单胞, 由于它们更能体现立方对称性, 人们会更多地采用这样的原胞进行展示, 这样的原胞选择称为惯用原胞.

32: 拼音 [pō]. Polonium, Po.

33: 有更为复杂的晶体的布拉维格子是简单立方, 例如氯化铯晶体.

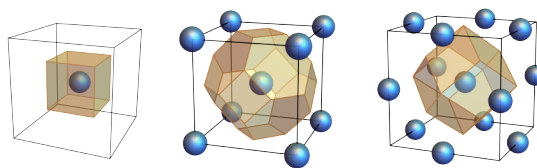


图 2.20: 简单, 体心, 和面心立方. 多面体为魏格纳-赛茨原胞.

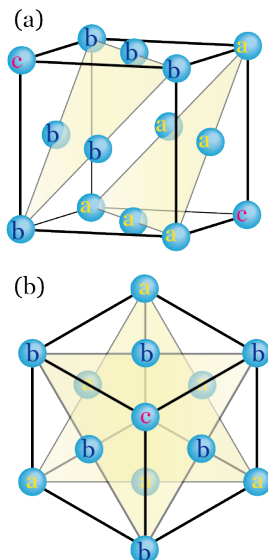


图2.20中我们还展示了这三种格子的魏格纳-赛茨原胞, 都是具有 O_h 群对称性的多面体. 体心立方格子的魏格纳-赛茨原胞称为截角八面体, 可看做是切去 6 只角的正八面体. 面心立方格子的魏格纳-赛茨原胞是一个菱形十二面体. 这当然与之前展示的两种晶格的布里渊区的形状正好互换.

面心立方结构又常被称为立方密堆结构.³⁴ 如图2.22(a)所示, 面心立方结构的 (111) 晶面是二维六方密堆晶格, 面心立方结构则是这样的密堆晶面沿着 [111] 方向紧密堆垛而成. 在图2.22(b)中展示了面心立方在 [111] 方向的投影, 可以看出二维六方密堆晶面是按 $\dots abcabc\dots$ 周期排列的. 如果所有的原子为

等半径硬球, 当其形成面心立方结构, 球互相接触, 可以达到最高的堆积密度 (即空间利用率). 此时立方惯用原胞的原胞参数为 a , 则最密堆积时的球半径为 $a/\sqrt{2}$, 一个惯用原胞内有四个球, 可得最高空间占有率为 $\pi/3\sqrt{2} \approx 0.74$.

不难想象, 立方密堆不是唯一的等半径硬球唯一的密堆方式. 只需要将二维六方密堆在垂直的方向 a, b, c 构成的形成某种序列即可, 且层间间距为 $\sqrt{\frac{8}{3}}R$, 都具有同样的堆积密度. 除了立方密堆结构 (即面心立方) 外, 另一种简单且常见的密堆结构采用 $\dots abab\dots$ 序列, 被称为六方密堆³⁵结构, 如图2.23所示. 六方密堆结构不是布拉维格子, 而是两套三维布六方拉维格子交错排列, 相互沿着 \mathbf{a}_3 方向有 $a_3/2$ 的位移, 在面内的相对位移使得一个子格子上的原子正对另一个子格子上的三角形空位. 不难得到, $a_3 = \sqrt{\frac{8}{3}}a_1$.

35: hexagonal close packed, hcp

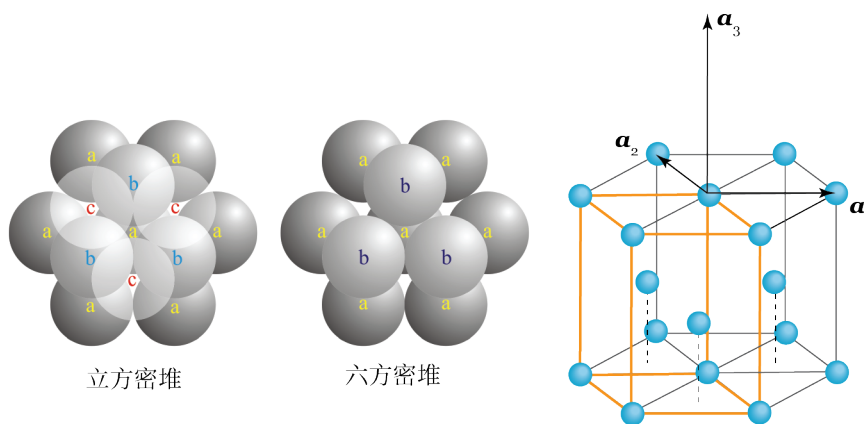


图 2.22: 立方和六方密堆结构.

金刚石结构的原型是金刚石的晶体结构. 在金刚石晶体中, 每个碳原子的 4 个价电子以 sp^3 杂化的方式, 形成 4 个完全等同的原子轨道, 与最相邻的 4 个碳原子形成共价键. 这 4 个共价键之间的角度都相等, 约为 $109^\circ 28'$, 精确值, 这样形成由 5 个碳原子构成的正四面体结构单元, 其中 4 个碳原子位于正四面体的顶点, 1 个碳原子位于正四面体的中心. 因为共价键难以变形, C-C 键能大, 所以金刚石硬度和熔点都很高, 化学稳定性好. 共价键中的电子被束缚在化学键中不能参与导电, 所以金刚石是绝缘体, 不导电. 金刚石结构的堆积密度为 (又称占位比 $\sqrt{3}\pi/16$, 为) 远低于密堆结构, 也低于体心立方结构. 碳, 硅, 锗, α -锡等单质在常温常压下具有金刚石结构.

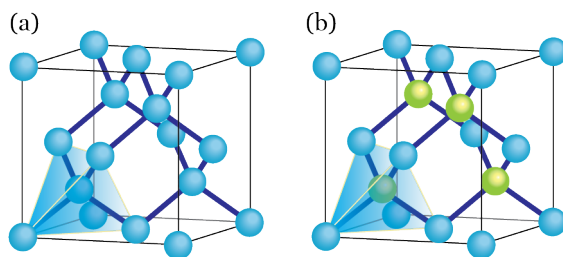


图 2.23: 金刚石和闪锌矿结构.

金刚石结构可以看做是由两套交错排列的面心立方结构的子晶格组成. 两套子晶格沿着立方晶胞的 $[111]$ 方向, 为立方体体对角线长度的 $1/4$. 从这点上讲, 金刚石结构与闪锌矿结构³⁶非常相似. 不同之处在于, 构成闪锌矿结构的两个面心立方点阵上的原子是不同种类的, 而构成金刚石结构的原子是

36: zincblende structure. ZnS. 矿物名称为 sphalerite.

同种类的. 一些重要的半导体材料具有闪锌矿结构, 如砷化镓 (GaAs), 硫化锌 (ZnS), 碲化镉 (CdTe) 等.

2.5 晶体的对称性

前一节的例子展示, 给定布拉维格子, 配以不同的基元, 可以得到不同的晶体结构, 对称性也完全不同. 例如, 面心立方结构, 金刚石结构和闪锌矿结构的布拉维格子是一致的, 但是它们的结构不一样, 对称性也不同. 因此, 单纯考虑格子的对称性并不能完全刻画晶体的对称性. 面心立方结构具有 O_h 点群, 金刚石结构和闪锌矿结构具有 T_d 点群. 虽然两者具有同样的点群, 金刚石结构具有空间反演对称性, 而闪锌矿并没有, 这说明单看布拉维格子和晶体的点群对称性, 也不能完全刻画晶体的对称性.

事实上, 三维点阵只具有 7 大晶系 (点群), 14 种布拉维格子, 当格点不是点³⁷而是基元时, 对称群的数目会大大增加. 单考虑点群对称性, 晶体可以有 32 个不同的晶体学点群³⁸. 如果考虑所有的旋转, 平移和符合操作, 晶体完整对称性可以划分为 230 个空间群³⁹. 本节对晶体的点群和空间群做简要介绍, 但不讨论这些划分的细节过程.

37: 或者球. 关键是基元具有连续旋转不变性.

38: crystallographic point group

39: space group

§1. 晶体学点群

以下列举 32 个晶体学点群. 一个点群通常有一个转轴的阶数高于其他转轴. 对称性最高的轴通常被选为主轴, 其阶数称为 n , 在命名点群时会用到. 以下关于晶体点群的讨论中, n 取值限于 $\{1, 2, 3, 4, 6\}$.

(1) C_1 群: 无任何点群对称性.

(2) C_i 群: 仅有空间反演对称, 通常记作 S_2 见下.

(3) C_n 群: 仅具有 C_n 对称性, 是 n 阶阿贝尔群, 也是循环群:

$$C_n = \{C_n^k | k = 0, 1, \dots, n-1\}.$$

40: horizontal

(4) C_{nh} 群: 由 C_n 群和垂直于旋转主轴的镜面 σ_h (称为水平⁴⁰镜面)

$$C_{nh} = \{C_n^k \sigma_h^j | k = 0, 1, \dots, n-1, j = 0, 1\}.$$

由于 C_n 和 σ_h 对易, 这是 $2n$ 阶阿贝尔群. 图2.3中的图样具有 C_{nh} 点群对称性. C_{1h} 群仅具有镜面对称, 也记作 C_s 群.

41: vertical

(5) C_{nv} : 具有 n 阶旋转和经过该旋转轴的镜面 (称为垂直⁴¹镜面). 由于主轴和镜面的法线垂直, 主轴的转动可以生成 n 个等价的垂直镜面

$$\mathbf{r} \sim \sigma_v(\mathbf{r}) \sim C_n(\sigma_v(\mathbf{r})) = (C_n \sigma_v)(\mathbf{r}).$$

因此, C_{nv} 有 $2n$ 个群元. 由于 C_{1v} 和 C_{1h} 等价, 所以晶体可能具有的 C_{nv} 点群只有 4 个. 图2.5展示具有 C_{3v} 对称性的氨分子.

(6) S_{2m} 群. 这里 $n = 2m = 2, 4, 6$. 若 n 为奇数, S_n 与 C_{nh} 等同. S_2 只有两个元素, 空间反演和恒等变换, 通常记作 C_i . 图2.6中展示了 S_4 和 S_6 群的图样. S_{2m} 群都是阿贝尔群.

(7) D_n 群. 有一条 n 重旋转轴和 n 条垂直于这条主轴的二重轴

(8) D_{nd} 群. D_n 群加上 n 个通过 (包含) n 次旋转轴的镜面

(9) D_{nh} 群. D_n 群加上与 n 次旋转轴垂直的镜面

(10) 立方体群.

- ▶ T 四面体群. T 群具有四面体的对称性, 扣除旋转-镜面反射对称和中心反演; T_d 包括旋转-镜面反射对称; T_h 则是 T 群加上中心反演.
- ▶ O 八面体群. O_h 群具有正八面体或者立方体的对称性. O 群则要扣除瑕旋转.

其他点群不在一般的晶体中出现. 不过准晶体可以具有不同的对称性, 例如 20 面体群: I, I_d, I_h .

§2. 晶体的空间群

晶体具有平移对称性和转动对称性. 晶体的一般对称性为2.13所示的转动平移对称性, 虽然 $[\alpha, t]$ 一般不是线性变换, 但是其复合满足结合律, 且具有逆元, 因此转动平移对称性的集合, 可以形成对称群, 称为晶体的空间群, 或者通常称为空间群.

230 个空间群分为两类. 点式空间群所有对称操作均为 $[\alpha, R]$, 也称为简单空间群, 共有 73 个. 剩下的 157 个空间群, 一定具有 $[\alpha, pR/n]$ 这样的非点式对称性, 称为非点式空间群, 或者非简单空间群.

空间群对晶体的对称性给出了全面描述, 对于了解晶体的基本对称性, 晶体结构的解析, 晶体的电子结构和振动模式的划分等等, 都有重要的作用. 230 个空间群的信息, 在 « 国际晶体学表-卷 A: 空间群对称性 »⁴²中详细列出. 限于篇幅, 这里就不作详述.

空间群的名称的有两种格式, 完整格式和简写格式. 完整的空间群名称如

$$I \frac{4_1}{a} \frac{2}{3} \frac{2}{d}$$

第一位总是一个大写的字母: P, I, F, A, B, C , 正对应了布拉维格子心的情况. 后面为三个分式, 分别给出某一独特晶体方向的对称性: 分子给出该方向的最高旋转对称性 (正规旋转轴, 瑕旋转轴, 或螺旋轴), 分母是垂直该方向的镜面或者滑移面对称性.

这里给出的例子是一个体心立方晶系. 第一个方向是立方晶胞由四度轴的方向, 具有 4_1 螺旋轴和 a 滑移面 ($t = a/2$); 第二个方向是体对角线方向具有三度旋转反射轴 $\bar{3}$, 该方向没有镜面, 因此略去了分母; 第三个方向是立方晶胞面对角线的方向, 具有 2 度旋转轴和 d 滑移面 (t 沿着面对角线方向).

空间群名称简写时, 保留首字母, 后面三位保留分母. 对于没有镜面的方向, 则保留分子. 所以, 上面的例子简写为

$$Ia\bar{3}d$$

42: *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*. Edited by M. I. Aroyo.

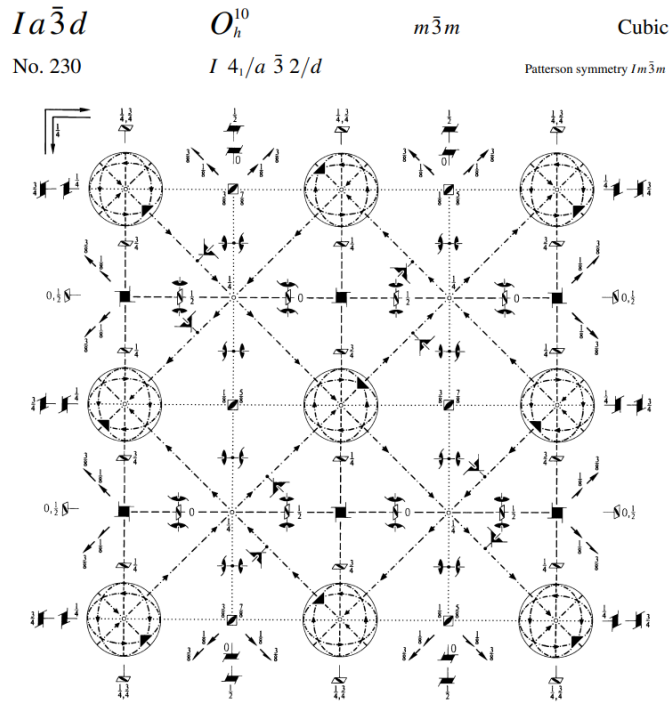


图 2.24: « 国际空间群对称性 »

43: 可以进一步证明是不变子群, 这里就不展开了.

显然, 空间群中的纯平移操作 $[e, \mathbf{R}]$ 形成一个群, 称为平移群. 平移群是空间群的子群⁴³.

空间群的点群和晶体学点群不是同一概念. 空间群 G 的点群 G_0 定义为

$$G_0 = \{\alpha | [\alpha, \mathbf{t}] \in G\}. \tag{2.25}$$

可以看出, G_0 是空间群群元的转动部分构成的群, 不一定是空间群的子群, 因为 G_0 的群元未必是 G 的群元. 如果 G_0 是 G 子群, G 就是简单空间群, 反之则为非简单空间群.

空间群跟平移群和空间群的点群的关系, 形成了空间群的基本结构. 空间群的基本结构在空间群的应用. 虽然相关讨论并不深奥, 但是限于本课程教学目标, 就不展开讨论.

§3. 张量与对称性

考虑在外加电场下, 晶体的电极化

$$P_a = \epsilon_a^{(0)} + \epsilon_{ab}^{(1)} E_b + \epsilon_{abc}^{(2)} E_b E_c + \dots \tag{2.26}$$

其中, 笛卡尔指标 $a, b, c = x, y, z$. 我们使用爱因斯坦惯例, 上式隐含对一个乘积中两次出现的笛卡尔指标求和. 矢量 \mathbf{P} 是晶体的宏观物性, 由一系列系数 $\epsilon^{(n)}, n = 0, 1, 2, \dots$ 决定, 这些系数表示矢量与 (一系列) 矢量之间的关系, 称为张量. 零阶系数 $\epsilon^{(0)}$ 是一阶张量, 也就是矢量, 对应了体系的自发电极化. 一阶响应系数 $\epsilon^{(1)}$ 是二阶张量, 就如一个 3×3 的矩阵, 是将三维矢量转变为三维矢

量的线性变换

$$\epsilon^{(1)} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^{(1)} & \epsilon_{xy}^{(1)} & \epsilon_{xz}^{(1)} \\ \epsilon_{yx}^{(1)} & \epsilon_{yy}^{(1)} & \epsilon_{yz}^{(1)} \\ \epsilon_{zx}^{(1)} & \epsilon_{zy}^{(1)} & \epsilon_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

二阶响应系数 $\epsilon^{(2)}$, 是 $3 \times 3 \times 3$ 的三维数组, 描述将两个三维矢量 (电场) 转变为一个三维矢量 (P) 的线性变换. n 阶响应系数 $\epsilon^{(n)}$ 是 3^{n+1} 的 $n+1$ 维数组, 每个张量元 $\alpha_{a_1 \dots a_{n+1}}^{(n)}$ 有 $n+1$ 个笛卡尔指标. 零阶张量也就是标量.

正如上面所介绍的电极化为一阶张量, 晶体的宏观物性可以表示为张量, 例如, 体系的总能是标量, 或者零阶张量. 晶体的物性由晶体的微观结构所决定. 如果晶体具有某一对称性, 在该对称变换下, 晶体与自身重合, 那么相应的宏观物性也应该有相应的变换, 标量 (零阶张量) 应该保持不变, 极矢量⁴⁴应该跟随晶体转动, 高阶张量也应该做相应的变化.

零阶响应系数 $\epsilon^{(0)}$ 是无外场时的电极化, 称为自发电极化或铁电极化, 具有自发电极化的晶体称为铁电材料⁴⁵, 这样的现象称为铁电性⁴⁶. 一般地, 我们考虑极矢量物性 \mathbf{A} . 对于晶体的点群 G 的群元 α ,⁴⁷

$$M(\alpha)\mathbf{A} = \mathbf{A}, \quad \alpha \in G, \quad (2.28)$$

即 \mathbf{A} 是晶体点群的不变矢量.

如果晶体的点群为 C_n , 仅具有 C_n 旋转对称. 设 C_n 轴为 z 轴

$$M(\alpha)\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} cA_x - sA_y \\ sA_x + cA_y \\ A_z \end{bmatrix},$$

其中 $\theta = 2\pi/n$. $n = 1$ 时, 显然 A_x, A_y, A_z 分量都是不变的; $n > 1$ 时, 仅有 A_z 是不变的. 因此, C_n 群可以具有非零 \mathbf{A} .

若晶体在 C_n 轴 ($n > 1$) 的基础上, 还具有垂直于 C_n 轴的水平镜面对称或者 C_2 轴, 这些操作下 A_z 会发生变号. 因此 D_n 群, D_{nd} , D_{nh} 和 C_{nh} 群 ($n > 1$) 都不会具有非零 \mathbf{A} .

作为极矢量, $C_i\mathbf{A} = -\mathbf{A}$, 因此若晶体具有中心反演对称, \mathbf{A} 为零. 容易验证, 立方群下, \mathbf{A} 是零.

所以, 仅仅具有 C_n , $C_s = C_{1h}$ 和 C_{nv} 群可以有铁电性.

一般地, 我们考虑物理量 \mathbf{A} 对外场矢量外场 \mathbf{F} 的线性响应

$$\delta\mathbf{A} = \tau\mathbf{F} \quad (2.29)$$

其中线性响应系数 τ 为二阶张量. 对坐标系施加转动 α , 在新的坐标系下

$$\delta\mathbf{A}' = M(\alpha)\delta\mathbf{A}, \quad \mathbf{F}' = M(\alpha)\mathbf{F}. \quad (2.30)$$

因此

$$\delta\mathbf{A}' = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}\mathbf{F}'. \quad (2.31)$$

$\tau' = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}$ 是在新的坐标系下的响应系数. 如果 α 是晶体的对称性 (属于晶体点群), 那么 $\tau' = \tau$. 所以对称性对响应系数给出约束, 对于晶体点群对

44: polar vector

45: ferroelectric material

46: ferroelectricity

47: 对于一些矢量, 在旋转下可能会有晶格平移带来的不确定度. 我们这里忽略, 也许以后讨论能带电极化时会提及.

表 2.2: 七大晶系的最低对称性和允许的点群. 共 32 个晶体点群.

晶系	最低对称性	允许的点群
三斜	无	C_1, C_i
单斜	一条 C_2 轴或一条 S_2 轴	C_2, C_s, C_{2h}
正交	两条正交的 C_2 或 S_2	D_2, C_{2v}, D_{2h}
菱方	一条 C_3 轴	$C_3, C_{3h}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
四方	一条 C_4 或者 S_4 轴	$C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}, S_4, D_{2d}$
六方	一条 C_6 或者 S_6 轴	$C_6, C_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{6h}, C_{3h}, D_{3h}$
立方	四条非共线的三度轴	T, T_h, O, T_d, O_h

称性 α , 响应系数具有如下不变性

$$\tau = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}. \quad (2.32)$$

那么, 只有在所有的晶体点群元变化下不变的张量元才可以是非零的.

作为例子, 我们考虑立方对称性. 具有立方对称性的晶体的最低对称性要求是具有四个独立 3 次旋转轴. 不难验证, 在 $[001]$ 方向有 2 次轴 C_2 , 在 $[111]$ 方向有 3 次轴 C_3 , 可以生成这样的对称性. $[001]$ 方向上 C_2 的笛卡尔坐标表示为

$$M(C_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

在 2 度旋转下

$$M(C_2)\tau M(C_2)^{-1} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & -\tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & -\tau_{yz} \\ -\tau_{zx} & -\tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix},$$

立刻可以推断

$$\tau_{xz} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{zy} = 0.$$

同样, 在三度旋转矩阵为

$$M(C_3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

也就是 $x' = y, y' = z, z' = x$, 立刻可以得到

$$\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz}.$$

再结合上面的结果 ($\tau_{yz} = \tau_{zy} = 0$), 我们进一步发现

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = 0.$$

因此, 在最低立方对称性下, 二阶张量可以表示为标量

$$\tau_{ab} = \tau_0 \delta_{ab}. \quad (2.33)$$

在表 2.2 列出七大晶系的最低对称性和与之匹配的点群.