

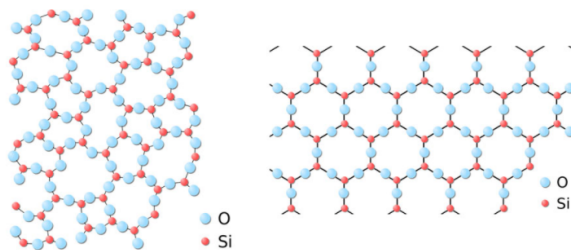
方以类聚,物以群分,吉凶生矣.

— 《周易·系辞》

基于国际晶体学会的定义 [International Union of Crystallography. *Acta Crystallogr. A*, 48, 922-946 (1992).], 固态物质可根据其结构有序性划分为两大范畴: 具有离散布拉格衍射特征的晶体 (包括传统晶体与准晶体), 以及缺乏长程平移序的非晶态固体. 传统晶体的本质特征体现在其三维周期性格点排列. 从对称性视角来描述, 晶体结构打破了连续平移与旋转对称性, 仅保留离散对称操作, 这种对称性破缺过程在朗道相变理论框架下对应序参量的自发对称破缺 (在“相变的物理”一章有进一步讨论).

非晶态固体的微观结构呈现典型的结构无序性特征: 其构成粒子虽在短程尺度 ( $<5 \text{ \AA}$ ) 可能保持局域配位规则 (如  $\text{SiO}_2$  中硅氧四面体的近邻键角约束), 但在介观尺度上完全丧失长程平移序. 统计力学理论表明, 非晶体系的热力学性质本质上是遍历性破缺下多重亚稳态的系综平均, 其宏观各向同性源于无序构型的空间均匀化效应.

以二氧化硅体系为例, 玻璃态石英 (非晶  $\text{SiO}_2$ ) 与  $\alpha$ -石英晶体 (晶态  $\text{SiO}_2$ ) 展现了结构-物性的深刻关联: 前者因淬火无序<sup>1</sup>导致硅氧网络呈现连续随机拓扑结构, 其 X 射线衍射图谱仅显示宽化的第一峰 (对应最近邻 Si-O 键长  $1.62 \text{ \AA}$ ) 和次近邻 O-O 关联; 而晶体石英则呈现尖锐的布拉格衍射峰序列. 这种淬火无序的形成动力学可追溯至熔体快速冷却过程中结构弛豫时间的发散, 使得体系冻结在能量势垒分隔的亚稳态.



2.1 对称和群 . . . . .	2
2.2 布拉维格子 . . . . .	6
§1. 布拉维格子 . . . . .	7
§2. 布拉维格子的对称性 . . . . .	8
§3. 7 大晶系和 14 种布拉维格子 . . . . .	9
2.3 晶向, 晶面, 倒格子 . . . . .	12
§1. 晶向与晶面 . . . . .	12
§2. 倒格子 . . . . .	13
2.4 晶体结构 . . . . .	16
§1. 二维晶体结构 . . . . .	16
§2. 三维晶体结构 . . . . .	16
2.5 晶体的对称性 . . . . .	18
§1. 晶体学点群 . . . . .	18
§2. 晶体的空间群 . . . . .	19
§3. 张量与对称性 . . . . .	20
2.6 准晶的结构 . . . . .	23
2.7 本章小结 . . . . .	23

1: quenched disorder

图 2.1: 无定型态和晶体.

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.

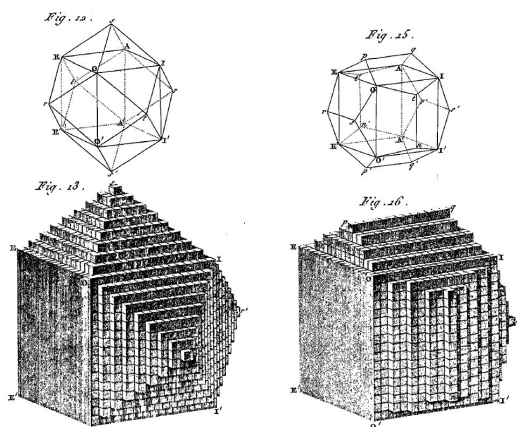


图 2.2: 阿宇伊的晶体. 法国晶体学家阿贝·阿宇伊 (René Just Haüy, 1743–1822) 所著的《晶体学的研究》中, 展示了对微观晶胞的猜想, 以及如何通过晶胞的排列构造出不同取向的晶体表面.

2: A. Bravais

3: W.H. Bragg and W.L. Bragg

4: Shechtman D., et al. *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951-1953 (1984).

晶体结构的周期性假说源自古希腊时期对天然矿物晶面夹角的几何学观察. 19 世纪中叶, 布拉维<sup>2</sup>基于群论原理系统推导出 14 种空间点阵类型, 为晶体学理论奠定了数学基础. 1913 年布拉格父子<sup>3</sup>通过衍射条件建立了 X 射线波长  $\lambda$  与晶面间距  $d$  的确定性关系, 首次在原子尺度验证了晶体的三维周期性. 这一发现不仅催生了现代 X 射线晶体学技术, 更揭示了晶格对称性与宏观物性 (如压电性、光学各向异性) 的内在联系.

20 世纪 80 年代, 谢赫特曼 (D. Shechtman) 在急冷 Al-Mn 合金中观察到具有二十面体对称性的电子衍射图样<sup>4</sup>, 颠覆了传统晶体学禁止 5 次旋转对称的固有认知. 这类准晶体虽缺乏平移周期性, 但其原子排布遵循严格的投影镶嵌规则, 在倒易空间展现出离散的旋转对称性 (如 8 次、10 次、12 次轴). 理论研究表明, 准晶体的结构有序性可通过高维周期结构在物理空间的切片或投影进行数学描述, 其分数维衍射指标直接反映了隐藏的高维对称性.

在固体物理学中, 理想晶态物质——即具有严格三维周期排布且不存在缺陷、无序和表面的完美晶体模型——为描述固态物质的宏观与微观物理特性提供了极大便利, 由此形成的理论框架构成了固体物理学的基石. 事实上, 许多固体理论往往以理想晶体为基本出发点, 非理想状态的物理效应往往通过引入微扰或修正项进行处理. 本章作为理论基础章节, 将系统解析空间周期性排列结构的几何本质特征, 通过建立布拉维格子与基元等核心概念, 为后续章节建立完整的晶体结构理论框架奠定基础.

## 2.1 对称和群

在现代固体物理中, 晶体结构的描述与分类建立于对称性原理之上. 因此, 有必要对对称性及其数学载体——对称群进行基础性阐释. 本节不追求数学体系的完备性, 而是通过概念解析与实例演示相结合的方式, 重点阐明对称操作、对称性及对称群的核心内涵, 旨在帮助读者形成关于对称操作、对称性及对称群的基础性了解.

理解对称性<sup>5</sup>需首先明确对称变换<sup>6</sup>的定义: 特指保持空间任意两点间距不变的几何变换, 这类变换在数学上称为保距映射<sup>7</sup>. 当某物体在特定保距变换作用下与其初始构型完全重合时, 即表明该物体具有对应的对称性特征. 本章着重讨论的对称变换包括离散的平移、连续的旋转, 以及离散的空间反演与镜面反射操作, 同时涵盖这些基本操作的复合变换形式.

5: symmetry

6: symmetry transformation

7: isometry



在晶体对称性分析中, 旋转变换  $C(\phi, \hat{n})$  定义为体系绕旋转轴  $\hat{n}$  转动角度  $\phi$  的几何操作. 特别地, 我们只需关注旋转角满足  $\phi = 2\pi/p$ , 其中  $p$  为正整数的情形; 定义对应的旋转操作符

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

图2.3所示各旋转变换均标记为  $C_p(z)$ , 其中  $z$  轴作为旋转轴垂直于纸面, 对应  $p$  重旋转轴 (简记  $p$  次轴), 其基本旋转角度为  $\phi = 2\pi/p$ . 从几何角度理解, 当体系连续经历  $p$  次  $C_p(z)$  操作时, 总旋转角度将达到  $2\pi$ , 此时体系必然恢复初始状态, 即满足

$$C_p^p(z) = C_1(z) = e, \quad (2.2)$$

其中  $e$  代表恒等变换, 即不改变体系状态的操作. 图2.3中每个晶格图样均由原像经过  $p-1$  次  $C_p$  变换生成, 其几何特征在每次变换后保持完全重合. 这种不变性表明体系具有  $p$  重旋转对称性 (即  $C_p$  对称性), 亦可表述为体系存在  $p$  次旋转轴.

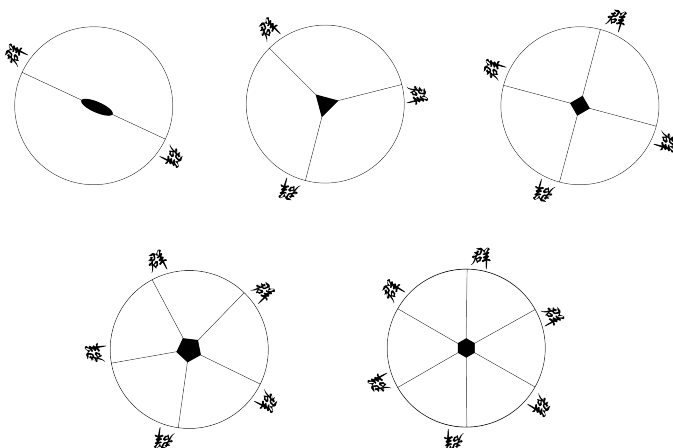


图 2.3:  $n$  次旋转轴,  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ .

除了旋转变换, 镜面反射 ( $m$ ) 和中心反演 ( $i$ ) 是第二类对称变换. 在镜面反射下, 几何物体对给定反射平面 (镜面) 做反射, 变为其镜像. 设镜面经过原点, 单位法向量为  $\hat{n}$ , 镜面反射下的坐标变换为

$$mr = r - 2r \cdot \hat{n}\hat{n}. \quad (2.3)$$

相对于原点的中心反演下,

$$ir = -r. \quad (2.4)$$

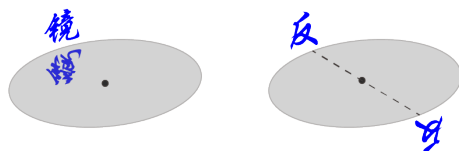


图 2.4: 镜面反射与空间反演.

需要指出, 纯旋转  $c_p(\hat{n})$  不会改变坐标系的手性, 然而第二类对称变换 ( $i$  和  $m$ ) 则会导致手性反转, 左手系将转换为右手系. 手性物体无法通过纯旋转



及平移与其镜像重合, 这样的特性称为手性.<sup>8</sup> 纯旋转不改变几何物体的手性, 镜面反射 ( $m$ ) 和中心反演 ( $i$ ) 等对称操作会导致手性物体发生手性反转, 正如左手的镜像是右手.

8: chirality 或

多个对称操作的复合作用仍保持等距性, 因此构成新的对称操作. 例如

$$\begin{aligned} C_6(z)C_6(z) &= C_6^2(z) = C_3(z), \\ C_2(x)C_2(y) &= C_2(z). \end{aligned}$$

9: 瑕旋转记作  $S_n = \sigma_h C_n$ , 其中  $\sigma_h$  为水平反射面

当纯旋转与手性反转操作 (如镜面反射或中心反演) 复合时, 所得瑕旋转<sup>9</sup>将改变体系手性. 值得注意的是, 纯旋转可通过物体刚体运动实现, 瑕旋转无法通过纯刚体运动实现 (如左手系到右手系的转换). 偶数次瑕旋转复合等价于纯旋转 ( $S_n^{2k} = C_n^k$ ). 在晶体学文献中, 常将纯旋转与瑕旋转统称为 (广义) 旋转操作, 二者的本质区别在于是否改变空间取向的手性特征.

在笛卡尔坐标下, 转动  $\alpha$  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  $\alpha$  操作下变为  $\mathbf{r}' = [r'_1, r'_2, r'_3]^T = [x', y', z']^T$ , 对应的坐标变换可以表述为

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \alpha \mathbf{r}, \\ r'_i &= M(\alpha) \mathbf{r} = [M(\alpha)]_{ij} r_j, \end{aligned} \quad (2.5)$$

此处及以后, 我们采用爱因斯坦求和约定: 当指标  $j$  在单项中重复出现时, 默认对  $j = 1, 2, 3$  求和.

对称操作需保持任意两点  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  间距离不变. 考虑欧氏距离的平方

$$\begin{aligned} \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|^2 &= (x_i - y_i)(x_i - y_i) \\ &= M_{ij}(x_j - y_j)M_{ik}(x_k - y_k) \quad (\text{坐标变换后}) \end{aligned}$$

上式要求  $M_{ij}M_{ik} = \delta_{jk}$ , 即矩阵满足正交条件

$$M^T M = M M^T = I \quad (2.6)$$

满足该条件的矩阵称为正交矩阵. 因此, 在笛卡尔坐标下, 旋转矩阵为三维正交矩阵.

由于  $\det(MM^T) = 1$ , 正交矩阵行列式的模长为 1, 即  $\det M = \pm 1$ . 根据行列式取值可将三维正交矩阵和它们对应的转动操作分为两类

$$\det M = \begin{cases} +1 & \text{纯旋转,} \\ -1 & \text{瑕旋转 (含反射操作).} \end{cases} \quad (2.7)$$

以下给出三类对称操作的矩阵表示及其特性. 绕  $z$  轴旋转  $\phi$  角 (纯旋转)

$$M(C(z, \phi)) = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \det M = +1. \quad (2.8)$$



$x$ - $y$  面镜面反射 (瑕旋转)

$$M(\sigma_h) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \det M = -1.$$

中心反演 (瑕旋转)

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

对称操作的复合与矩阵乘法存在严格对应关系: 设  $\alpha, \beta$  为两个对称操作, 其复合操作  $\alpha\beta$  的矩阵表示为

$$M(\alpha\beta) = M(\alpha)M(\beta). \quad (2.9)$$

例如中心反演可分解为镜面反射与  $\pi$  旋转的复合操作

$$i = \sigma_h C(z, \pi) \implies M(i) = M(\sigma_h)M(C(z, \pi)).$$

需要特别强调的是, 对称操作的复合不具有交换性, 这也对应了矩阵乘法的非对易性. 例如, 绕不同旋转轴的旋转操作复合往往不具有交换性

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

读者也可以通过对应的旋转矩阵乘法运算验证.

任一几何物体全体对称变换构成的集合满足群的公理化定义, 称为该体系的对称群. 数学上, 群  $G = \{g_i\}$  需满足

- ▶ **封闭性:**  $\forall g_i, g_j \in G, g_i \circ g_j \in G$
- ▶ **结合律:**  $\forall g_i, g_j, g_k \in G, (g_i \circ g_j) \circ g_k = g_i \circ (g_j \circ g_k)$
- ▶ **恒等元存在:**  $\exists e \in G, \forall g_i \in G, e \circ g_i = g_i \circ e = g_i$
- ▶ **逆元存在:**  $\forall g_i \in G, \exists g_i^{-1} \in G, g_i \circ g_i^{-1} = g_i^{-1} \circ g_i = e$

其中  $\circ$  表示群乘法 (对称操作的复合). 群元素个数  $|G|$  称为群的阶数. 当  $\forall g_i, g_j \in G$  满足  $g_i \circ g_j = g_j \circ g_i$  时, 称  $G$  为阿贝尔群<sup>10</sup>.

在几何对称性语境中, 对称群的群元对应所有保持体系不变的对称操作. 对称群的群乘法对应对称操作的合成 (对称操作次序执行). 如果在一个对称群中所有群元变换下, 空间某点不变, 这样的对称群称为点群<sup>11</sup>. 在三维欧氏空间中所有保持固定一点不动的对称操作—纯旋转和瑕旋转—形成的对称群, 则称为  $O(3)$  群, 群元素可以表示为三阶正交矩阵. 有限体系 (如分子) 的对称性可由点群完全表征, 但晶体材料因具有离散的平移对称性, 其对称群必须同时包含点群操作与平移操作. 这类同时包含点群与平移操作的对称群称为空间群, 具体分类将在后续章节系统阐述.

如图2.5所示, 氨分子 ( $\text{NH}_3$ ) 的对称性由  $C_{3v}$  点群完整描述. 该对称群包含两类基本操作元: 其一为绕三重旋转轴的循环操作, 包括  $2\pi/3$  旋转  $C_3^1$ 、 $4\pi/3$  旋转  $C_3^2$  以及恒等操作  $C_3^3 = e$ ; 其二为三个特殊的竖直镜面反射  $\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$ , 各镜面均包含旋转轴且分别通过一个 N-H 键. 通过组合这些基本操作, 该群的六个元素 (3 个旋转操作与 3 个反射操作) 满足  $|C_{3v}| = 6$  的群阶数特征.

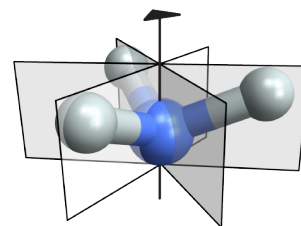


图 2.5: 氨分子和  $C_{3v}$  点群.



10: 如  $C_n$  循环群均为阿贝尔群

11: point group

表2.1所示的群乘法表具体验证了  $C_{3v}$  作为群的特征: 任意两个操作元的复合结果仍属于该群 (封闭性), 每个非恒等元均存在对应的逆操作, 且恒等元  $e$  在合成运算中保持元素不变性. 这些特征严格满足封闭性、结合律、恒等元存在性和逆元存在性四项群公理要求. 值得注意的是, 非对易性在该群中得到体现——例如  $\sigma_{v1}C_3^1 \neq C_3^1\sigma_{v1}$ , 说明  $C_{3v}$  点群是非阿贝尔群.

图2.5展示氨分子的对称性. 氨分子  $\text{NH}_3$  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.

表 2.1:  $C_{3v}$  点群的乘法表

	$e$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$e$	$e$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$e$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$
$C_3^2$	$C_3^2$	$e$	$C_3$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$
$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$e$	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$C_3^2$	$e$	$C_3$
$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$C_3$	$C_3^2$	$e$

12: Schönflies notation, 广泛应用于分子对称性描述

上述  $C_{3v}$  符号体系属于熊夫利记号<sup>12</sup>, 其命名规则遵循特定范式—首字母表征对称轴系类型:  $C_n$  表示  $n$  阶循环群 (含单一  $n$  次旋转轴),  $D_n$  为二面体群 (包含  $n$  次主轴与  $n$  条二次副轴),  $T, O, I$  分别对应四面体群、八面体群及二十面体群. 特殊符号  $S_{2n}$  表征旋转反演群, 其对称操作可分解为  $2n$  次旋转与垂直于转轴的镜面反射的复合 ( $S_{2n} = \sigma_h C_{2n}$ ), 对应国际记号中的  $2n$  次旋转反演轴, 如图2.6所示.

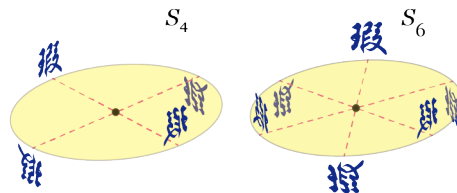


图 2.6:  $S_{2m}$  点群.

需特别指出, 晶体学中可存在的点群称为晶体学点群 (共 32 种), 其对称操作需满足晶格平移相容性条件 (详见第2.5节). 熊夫利体系虽能完整描述分子对称性, 但在晶体学应用中需结合国际记号共同使用. 关于各点群的具体分类规则与特征表示, 建议参阅《群论与化学》《晶体学中的对称群》等专著.

## 2.2 布拉维格子

在欧氏几何中, (空间) 平移操作将体系中的每一点沿给定方向移动相同距离, 也可以理解为在每一点加相同的平移矢量  $t$ :

$$T_t r = r + t. \quad (2.10)$$

点群对称性仅描述晶体的局域对称操作. 理想晶体的特征在于其空间周期性, 在空间中无限延伸, 具有离散平移对称性. 因此, 点群对称性不能完全描述晶体的对称性, 而必须考虑平移对称性. 平移对称性是固体物理中的基本概

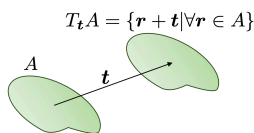


图 2.7: 空间平移操作.  $A$  为给定的一个空间点集,  $T_t$  将这个点集平移  $t$  后的像.



念之一. 事实上, 正是由于具有平移对称性, 晶体的元激发相较于有限尺寸的物质 (分子, 团簇) 呈现出本质差异. 要理解平移对称性, 我们首先讨论布拉维格子的概念.

### §1. 布拉维格子

布拉维格子<sup>13</sup>定义为空间中具有严格周期性的离散点阵系统. 鉴于二维结构的直观性, 我们首先考察二维布拉维格子的构建. 其格点位置可表述为

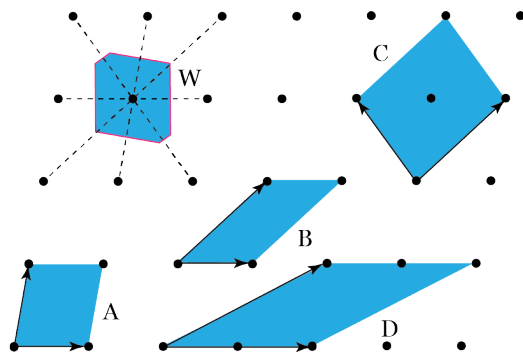
$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (n_1, n_2 \in \mathbb{Z}), \quad (2.11)$$

其中线性独立的矢量  $\mathbf{a}_1$  和  $\mathbf{a}_2$  称为基矢, 由二者张成的平行四边形区域称为晶胞<sup>14</sup>. 二维布拉维格子的分类仅取决于基矢模长  $a_1 = |\mathbf{a}_1|, a_2 = |\mathbf{a}_2|$  及其夹角  $\gamma$ , 具有相同几何参数的晶格可通过刚体变换 (旋转/平移) 相互映射.

布拉维格子的核心特性体现在: 任意两格点间位移矢量  $\Delta \mathbf{R}$  仍满足式 (2.11), 这类矢量统称为格矢. 格矢集合对矢量加法构成封闭群  $\mathcal{L}$ , 且满足  $0 \in \mathcal{L} \Rightarrow -\mathbf{R} \in \mathcal{L}$ . 通过将晶胞沿全体格矢平移, 可实现空间无缝密铺.

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和空间取向完全相同. 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间具有对称等价性, 但其邻域取向存在差异, 故不满足布拉维格子定义.

不难发现, 晶胞的选取不是唯一的. 晶胞的最小化形式称为原胞(primitive cell. 有的文献也称“初基晶胞”), 其仅含单个格点且满足空间填充性. 反之如果一个晶胞不是胞, 也被称为超晶胞或超胞 (supercell), 强调其非初基础性. 原胞选择同样具有非唯一性, 例如图2.10中前两种晶胞均为有效原胞. 特殊地, 魏格纳-赛茨原胞通过几何方法定义: 包含所有距选定格点最近的空间点, 其构造如图2.10中标记为 W 的多边形区域, 且严格保持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. 上述讨论可以推广到维布拉维格子, 由三个线性无关的基矢  $\mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3)$  定义, 其张成的平行六面体构成三维晶胞. 需注意每个基矢  $\mathbf{a}_i$  含三个分量, 但扣除整体平移与旋转自由度后, 独立的几何参数为

$$a_1, a_2, a_3, \alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23},$$

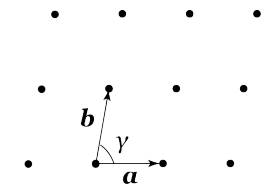
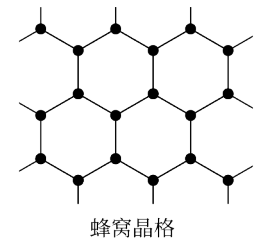


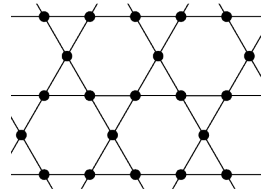
图 2.8: 二维布拉维格子.

13: Bravais lattice

14: unit cell. 有的文献也翻译为单胞.



蜂窝晶格



笼目晶格

图 2.9: 蜂窝和笼目格子. 这里的格子是指黑点所示的点的集合. 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.



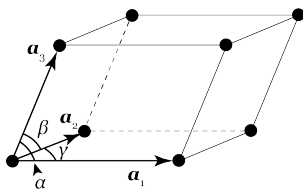


图 2.11: 三维维布拉维格子的原胞.

其中  $\alpha_{ij}$  表示  $\mathbf{a}_i$  与  $\mathbf{a}_j$  的夹角. 三维格矢的普遍形式为

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.12)$$

晶胞体积由基矢混合积给出

$$V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad (2.13)$$

基矢顺序按右手定则约定, 即  $V_c > 0$ , 以消除手征不确定性.

## §2. 布拉维格子的对称性

由于平移对称性的出现, 晶体结构或者布拉维格子在空间的各个方向无限周期性延伸. 不仅如此, 晶体或布拉维格子的对称性一半包含点群变换和平移分量, 其一般形式可表述为

$$[\alpha, \mathbf{t}](\mathbf{r}) = \alpha \mathbf{r} + \mathbf{t} = M(\alpha) \mathbf{r} + \mathbf{t}. \quad (2.14)$$

$[\alpha, \mathbf{0}]$  是一个点群对称操作,  $[\mathbf{e}, \mathbf{t}]$  是单纯平移.

公式 (2.14) 定义的对称操作以如下方式合成

$$[\alpha', \mathbf{t}'][\alpha, \mathbf{t}] = [\alpha' \alpha, \mathbf{t}' + \alpha' \mathbf{t}]. \quad (2.15)$$

根据合成规则, 对应的逆元运算满足

$$[\alpha, \mathbf{t}]^{-1} = [\alpha^{-1}, -\alpha^{-1} \mathbf{t}]. \quad (2.16)$$

给定布拉维格子, 集合  $\mathcal{T} = \{[\mathbf{e}, \mathbf{t}] | \mathbf{t} \in \mathcal{L}\}$  构成 (离散) 平移群或者格子群. 平移群的恒元为  $[\mathbf{e}, \mathbf{0}]$ , 平移群不是点群. 群的乘法为平移的合成

$$[\mathbf{e}, \mathbf{R}_1][\mathbf{e}, \mathbf{R}_2] = [\mathbf{e}, \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2],$$

该运算天然满足结合律, 且每个元素  $[\mathbf{e}, \mathbf{R}]$  均有逆元  $[\mathbf{e}, -\mathbf{R}] \in \mathcal{T}$ . 因为矢量和满足  $\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_1$ , 平移操作对易, 所以平移群是阿贝尔群.

基于布拉维格子的平移对称性, 任意格矢  $\mathbf{R}$  的逆元  $-\mathbf{R}$  必然属于平移群, 这赋予了布拉维格子中心反演对称性. 进一步地, 平移对称性对点群对称操作施加几何约束, 具体表现在旋转操作的容许角度上.

设  $\alpha$  为作用于布拉维格子的点群操作, 其在笛卡尔坐标系中的矩阵表示为  $M(\alpha)$ . 对于纯旋转  $C(\phi, \hat{\mathbf{n}})$  (绕轴  $\hat{\mathbf{n}}$  旋转  $\phi$  角), 可以先通过坐标转动  $\gamma$  将  $\hat{\mathbf{n}}$  变换为  $z$  轴, 根据 (2.8) 求迹, 再将  $z$  轴通过坐标转动  $\gamma^{-1}$  旋转回  $\hat{\mathbf{n}}$ , 可得矩阵迹

$$\begin{aligned} \text{Tr}[M(\alpha)] &= \text{Tr}[M(\gamma^{-1} C(\phi, z) \gamma)] \\ &= \text{Tr}[M(\gamma^{-1}) M(C(\phi, z)) M(\gamma)] \\ &= \text{Tr}[M(C(\phi, z))] \\ &= 1 + 2 \cos \phi, \end{aligned}$$



其中用到  $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ . 若  $\alpha$  为瑕旋转 (旋转反射操作), 可以写作  $iC(\phi, \hat{n})$ , 则对应迹值为

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

当  $\alpha$  作为布拉维格子的对称操作时, 其矩阵在格矢基底下必为整数矩阵. 由于矩阵迹在基变换下不变, 且整数矩阵的迹必为整数, 得到约束条件

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

由此解得  $\cos \phi = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1$ , 对应容许的旋转角为  $\phi = 2\pi/p$ , 其中  $p = 1, 2, 3, 4, 6$ . 这一结论被称为晶体学限制定理: 布拉维格子的点群仅允许  $1/2/3/4/6$  次旋转轴 (含瑕旋转情形).

对于非点式对称操作  $g = [\alpha, \mathbf{t}]$  (其中  $\alpha \neq e$  且  $\mathbf{t}$  非格矢), 需特别分析其平移分量的不可约性. 当  $\alpha$  为空间反演操作  $C_i$  时, 通过引入坐标平移  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{t}/2$  可将操作约化为纯点式对称性, 故此类非点式操作无实质物理意义.

对于其他转动操作, 将平移矢量  $\mathbf{t}$  分解为平行与垂直转轴 (或镜面) 的分量  $\mathbf{t} = \mathbf{t}_{//} + \mathbf{t}_{\perp}$ . 设  $\alpha$  为  $n$  阶操作, 满足  $\alpha^n = e$ . 则

$$g^n = [e, (\alpha^{n-1} + \dots + e)\mathbf{t}_{\perp} + n\mathbf{t}_{//}].$$

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

$$n\mathbf{t}_{//} = \mathbf{R} \Rightarrow \mathbf{t}_{//} = \frac{p}{n}\mathbf{R}.$$

所以, 给定  $\alpha$  为  $n$  阶转动,  $\mathbf{t} = \mathbf{t}_{\perp} + p\mathbf{R}/n$ . 进一步分析表明<sup>15</sup>  $\mathbf{t}_{\perp}$  总可以通过坐标变换消除. 因此, 非点式对称操作的标准形式为

$$[\alpha, p\mathbf{R}/n], \quad (2.17)$$

其中  $\mathbf{R}$  是平行于  $\alpha$  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<sup>16</sup>和螺旋轴<sup>17</sup>. 滑移面是  $[m, \mathbf{t}]$  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  $\mathbf{t}$  总是沿平行于镜面方向的半格矢. 螺旋轴  $[C_n(\hat{\mathbf{u}}), t\hat{\mathbf{u}}]$  是纯旋转和平行于旋转轴的平移的复合, 基于式2.17中  $p$  的取值通常称为

$$n_p \text{轴}.$$

例如图 2.12 所展示的  $3_1$  轴.

### §3. 7 大晶系和 14 种布拉维格子

晶体的完整对称群——空间群——由点群操作、平移群以及二者的非点式组合共同构成. 其中非点式对称操作  $[\alpha, \mathbf{t}]$  的平移分量  $\mathbf{t}$  并非格矢, 而通常表现为格矢  $\mathbf{R}$  的分数平移  $\mathbf{R}/n (n > 1)$ . 此类分数平移不可约化为纯点群操作与格矢平移的复合, 故构成独立对称元素.

基于点群对称性特征, 三维布拉维格子可划分为七大晶系, 按对称性降序排列为: 立方晶系 (对称性最高)、六方晶系、菱方晶系、四方晶系、正交晶系、

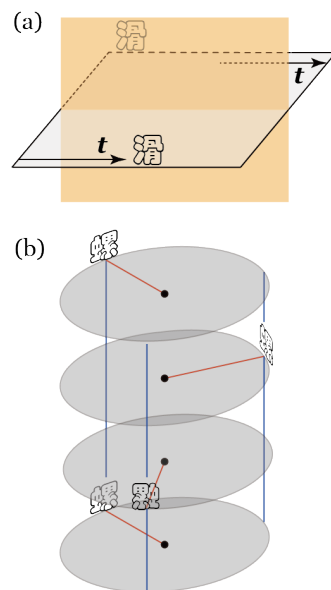


图 2.12: 滑移面和  $3_1$  螺旋轴.

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

16: glide plane

17: screw axis



单斜晶系以及三斜晶系 (对称性最低). 当计入空间群非点式对称性后, 三维晶中共存在 14 种不等效的布拉维格子类型.

1. 立方晶系: 晶胞参数满足  $a = b = c$ , 轴间夹角均为  $90^\circ (\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$ . 对称性包含 4 条 3 次旋转轴沿空间对角线方向, 3 条 4 次旋转轴 (或镜面对称轴) 沿立方边方向. 典型布拉维格子包括简单立方、体心立方及面心立方, 常见于金属 (如铜、银) 和离子晶体 (如 NaCl).
2. 六方晶系: 晶胞参数满足  $a = b \neq c$ , 轴间夹角  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ . 特征对称性为 1 条 6 次旋转轴 (或 6 次旋转反射轴) 沿  $c$  轴方向. 代表性结构如密堆积金属镁、锌, 以及石墨层状结构.
3. 菱方晶系 (三方晶系): 晶胞参数  $a = b = c$ , 但轴间夹角  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ , 通常在  $60^\circ$  至  $109^\circ$  之间. 对称性包含 1 条 3 次旋转轴, 典型例子为方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 和  $\alpha$ -石英的高温相.
4. 四方晶系: 参数满足  $a = b \neq c$ , 轴间角均为  $90^\circ$ . 特征对称性为 1 条 4 次旋转轴 (或镜面对称轴) 沿  $c$  轴方向, 常见于金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 和超导材料 YBCO 中.
5. 正交晶系: 晶胞参数  $a \neq b \neq c$ , 但所有轴间角均为  $90^\circ$ . 对称性包含 3 条相互垂直的 2 次旋转轴或镜面, 典型结构如硫磺晶体 ( $\text{S}_8$ ) 和斜方硫铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ).
6. 单斜晶系: 参数满足  $a \neq b \neq c$ , 仅一个轴间角  $\beta \neq 90^\circ$  (其余为  $90^\circ$ ). 特征对称性为 1 条 2 次旋转轴或镜面, 常见于石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和单斜硫晶体.
7. 三斜晶系: 晶胞参数  $a \neq b \neq c$ , 且所有轴间角  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . 无任何旋转对称轴或镜面对称, 仅含恒等操作, 代表物质如蓝矾 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 及某些复杂有机晶体.

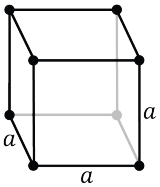
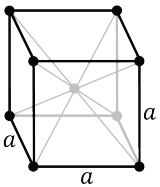
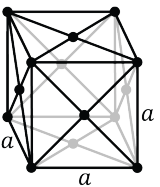
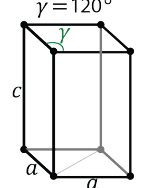
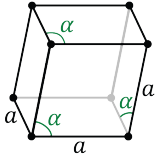
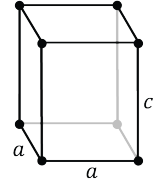
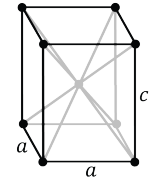
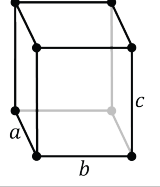
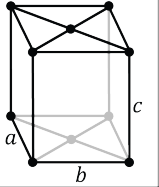
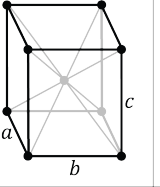
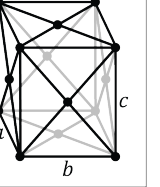
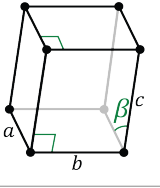
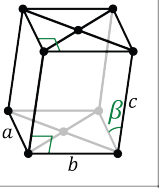
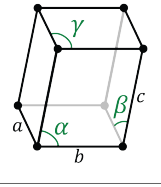
每个晶系的布拉维格子数目分别为: 立方 (3 种)、六方 (1 种)、菱方 (1 种)、四方 (2 种)、正交 (4 种)、单斜 (2 种)、三斜 (1 种), 共 14 种三维布拉维格子. 对称性递降规律直接反映在晶胞参数约束条件的逐步放宽上.

三维布拉维格子的分类史可追溯至 1842 年德国晶体学家莫瑞兹·弗兰肯海姆<sup>18</sup>提出的 15 种晶格模型. 1845 年, 法国物理学家奥古斯特·布拉维<sup>19</sup>通过严格数学分析修正了早期结论, 确立 14 种正确分类, 史称布拉维格子体系.

18: Moritz Ludwig Frankenheim

19: Auguste Bravais



晶系	对应点群	“心”分类			
		初基( <i>P</i> )	底心( <i>A, B, C</i> )	体心( <i>I</i> )	面心( <i>F</i> )
立方	$O_h, O, T_d, T_h, T$				
六方	$D_{6h}, D_6, D_{3h}, C_{6v}, C_{6h}, C_{3h}, C_6$				
菱方	$D_{3d}$				
四方	$D_{4h}$				
正交	$D_{2h}$				
单斜	$C_{2h}$				
三斜	$C_1$				

The lattices drawings are based on original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by Stannered.  
 点群的匹配来自: Group Theory and Its Applications in Physics. Teturo Inui, Yukito Tanabe, Yosataka Onodera



## 2.3 晶向, 晶面, 倒格子

衍射实验解析晶体结构的本质, 在于真实晶格与其倒易空间之间存在的严格数学对应. 本节将介绍倒格子 (倒易空间中的点阵) 这一重要概念. 倒格子的概念与真实晶格的晶向和晶面等概念紧密联系. 晶向与晶面标记法可以系统描述晶体中原子排列的几何规律, 不仅是晶体结构和衍射实验的桥梁, 也可以帮助理解晶体宏观取向和形貌. 倒易空间和倒易点阵的概念也是理解晶体中电子结构理论的重要基础.

### §1. 晶向与晶面

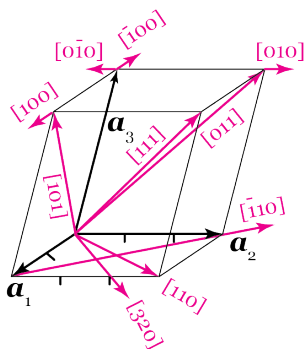


图 2.13: 三维布拉维格子晶向. 为了清楚展示, 红色箭头的方向有意义, 长短做了调整.

布拉维格子的每个格点位置由格矢  $R$  唯一确定, 其表达式如式 (2.12) 所示. 格矢定义的特定空间方向称为晶向, 其标准化描述采用晶向指数: 取与  $R$  同向的最短非零格矢  $R_0 = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3$ , 其中  $u_j$  为互质整数, 则晶向记为  $[u_1 u_2 u_3]$ . 负值分量采用顶标符号标记, 例如  $-a_1 + a_2$  方向写作  $[\bar{1}10]$ .

需特别注意, 由于晶格基矢  $a_i$  的非正交性, 晶向指数  $[u_1 u_2 u_3]$  与  $[v_1 v_2 v_3]$  满足  $u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = 0$  并不意味着两方向正交. 其矢量点积为

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

需完整计算所有交叉项. 这种内积计算的复杂性可以通过引入倒格矢概念得以简化.

晶体的点群对称性导致特定晶向具有等价类关系. 例如空间反演对称性使  $[u_1 u_2 u_3]$  与  $[\bar{u}_1 \bar{u}_2 \bar{u}_3]$  构成共轭方向. 对称等价晶向的集合用角括号  $\langle uvw \rangle$  标记: 简单立方晶系中  $\langle 100 \rangle$  包含沿坐标轴正负方向的 6 个等价晶向,  $\langle 110 \rangle$  对应 12 个面对角线方向,  $\langle 111 \rangle$  涵盖 8 个体对角线方向 (见图 2.14).

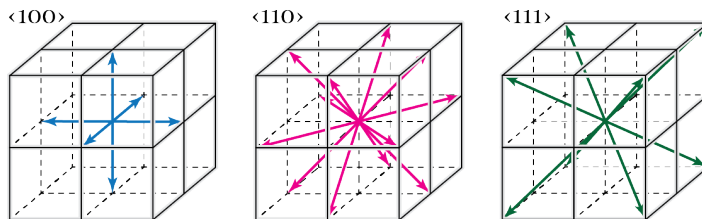


图 2.14: 简单立方格子上的晶向.

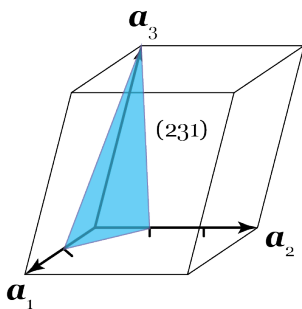


图 2.15: 三维布拉维格子晶面.

在三维布拉维格子上任意选取两个非共线格矢 ( $R_1$  和  $R_2$ ) 张开的平面称为晶面. 晶面穿过的格点组成二维布拉维格子, 其原胞面积可能小于  $R_1$  和  $R_2$  围成的平行四边形. 这样的平面及其通过  $R_1$  或  $R_2$  平移副本构成晶面族. 一个晶面族及所承载的二维布拉维格子不重不漏地重构原本的三维点阵.

对于给定晶面族, 选取包含坐标原点的基准平面后, 相邻晶面在基矢  $a_i$  方向的截距满足  $pu_i a_i (p \in \mathbb{Z})$ , 其中参数  $u_i$  由几何约束条件

$$u_i a_i \cdot \hat{n} = d \quad (i = 1, 2, 3) \tag{2.18}$$

唯一确定,  $d$  为相邻晶面之间的距离. 这里  $\hat{n}$  为晶面法向单位矢量,  $d$  为晶面间距. 通过解算该方程组可得  $u_i = 1/h_i$ , 其中  $h_i$  必须为整数以保证晶面族遍历所



有格点. 由此导出的米勒指数<sup>20</sup>( $h_1 h_2 h_3$ ) 定义为截距倒数的最小整数比, 即  $h_i$  需互质<sup>21</sup>, 该定义既规避了无穷大截距参数的出现, 又保证了晶面取向的唯一性表征. 例如, 平行于基矢  $\mathbf{a}_1$  的晶面记为 (100).

20: Miller index. 许多文献中用 ( $hkl$ ) 记号米勒指标.

21: 公约数限制为  $\pm 1$

需特别说明的是, 根据国际晶体学联合会的规范定义, 米勒指数限定为互质整数组合. 然而在部分文献中允许指数为非互质情形, 此时对应的晶面间距将按比例因子  $1/k (k \in \mathbb{Z}^+)$  缩放. 这类广义表述虽破坏了点阵的严格遍历性要求, 但在实际衍射分析中具有重要应用价值——例如 X 射线衍射图谱中出现的分数指数可解释为虚晶近似下次级衍射效应的表征.

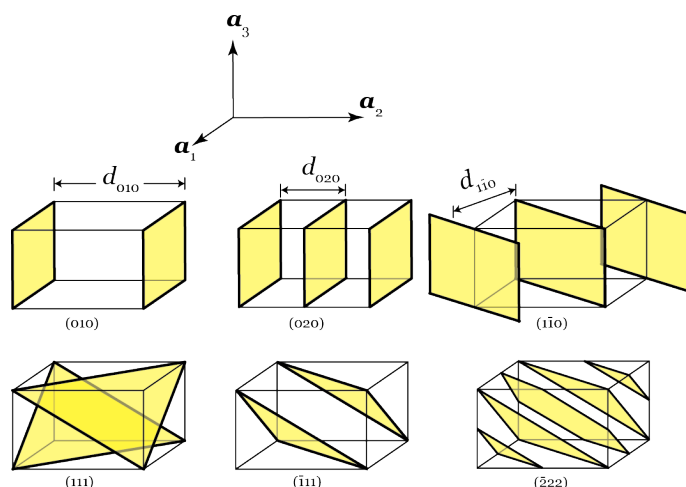


图 2.16: 晶面族的米勒指标.

## §2. 倒格子

基于方程 (2.18) 的几何关系, 可将米勒指数 ( $h_1 h_2 h_3$ ) 对应的非归一化法向量构造为

$$\mathbf{G} = \sum_{l=1}^3 h_l \mathbf{b}_l, \quad (2.19)$$

其中倒空间基矢  $\{\mathbf{b}_l\}$  与正空间基矢  $\{\mathbf{a}_j\}$  满足双正交关系<sup>22</sup>

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

此处引入  $2\pi$  因子符合固体物理学的通用约定 (晶体学定义通常省略该因子). 由此可直接导出晶面间距  $d$  与倒格矢模长的简明关系

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

这表明  $\mathbf{G}$  矢量同时编码了晶面族的取向与间隔信息.

22: biorthogonality. 该关系在信号处理与量子力学中均有广泛应用



倒空间基矢的具体构造式为

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2, \end{aligned} \tag{2.22}$$

其中  $V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  为正格子原胞体积. 以这些基矢生成的离散点阵称为倒格子<sup>23</sup>, 其量纲为 [长度]<sup>-1</sup>, 与波矢空间自然契合, 对应的原始点阵则称为正格子<sup>24</sup>.

23: reciprocal lattice

24: direct lattice

倒格子也可这样定义: 所有满足  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi N (N \in \mathbb{Z})$  的矢量  $\mathbf{G}$  的集合. 这一条件对任意正格矢  $\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{a}_j$  均成立, 导致米勒指数  $(h_1, h_2, h_3)$  必为整数组合. 由此立刻可以发现倒格子的对偶性<sup>25</sup>

25: duality

$$\text{倒格子(倒格子)} = \text{正格子}. \tag{2.23}$$

该对称性源于双正交关系的可逆性——将  $\{\mathbf{a}_j\}$  与  $\{\mathbf{b}_j\}$  互换后, 方程 (2.19) 的形式保持不变.

现在考察倒格子的对称性. 对于正格子的点群对称操作  $\alpha$ , 其作用在任意格矢  $\mathbf{R}$  后得到的  $\alpha\mathbf{R}$  仍为格矢. 考虑倒格矢  $\mathbf{G}$  与变换后格矢的内积关系

$$\mathbf{G} \cdot (\alpha\mathbf{R}) = m \cdot 2\pi \quad (m \in \mathbb{Z}).$$

利用点积在正交变换下的不变性, 可得

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

根据正格矢的封闭性,  $\alpha^{-1}\mathbf{G}$  必为倒格矢. 由于点群操作的逆元  $\alpha^{-1}$  仍属于原对称群, 因此倒格子和正格子具有完全相同的点群对称性<sup>26</sup>.

26: point group symmetry

以二维方格子为例, 其正格子基矢为  $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$  和  $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$ , 对应的倒格子基矢计算得

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

27: first Brillouin zone

倒格子仍保持四方对称性, 其第一布里渊区<sup>27</sup>是以原点为中心、边长为  $2\pi/a$  的正方形区域, 如图2.17所示.

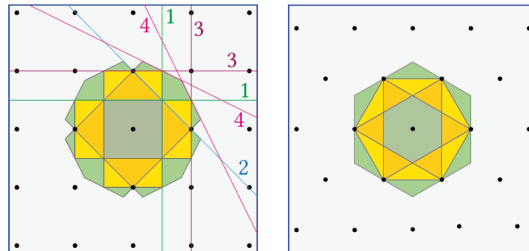


图 2.17: 二维方格子和 hcp 的的倒格子和布里渊区.

28: Bragg plane

倒空间中连接两个倒格点的垂直平分面 (二维时为直线) 称为布拉格面<sup>28</sup>. 从倒格子原点出发, 不需要穿越任何布拉格面即可到达的区域构成第一布里



渊区. 类似地, 第二布里渊区定义为只需穿越一个布拉格面即可到达的区域, 第  $n$  布里渊区则需穿越  $n - 1$  个布拉格面. 图2.17展示了方格子和 hcp 结构的各阶布里渊区分布. 其中第一布里渊区因其在能带论中的核心地位常被简称为布里渊区.

对于二维六方密堆积 (hcp) 晶格, 其正空间基矢选取为

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

通过直接计算验证, 对应的倒空间基矢为

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

如图2.17所示, 该倒格子仍然保持 hcp 结构, 但呈现出两个显著特征: 其晶格常数为原格子的  $4\pi/\sqrt{3}a$  倍, 且基矢取向相对于正格子绕垂直轴旋转了  $90^\circ$ . 图2.17中同时展示了该晶格的前四阶布里渊区分布, 其中第一布里渊区呈现规则的六边形结构. 高阶区虽被分割为复杂几何图形, 但各阶布里渊区均完整保留倒格子的六重旋转对称性, 但是每一阶布里渊区都和倒格子具有相同的点群对称性, 这种对称守恒特性源于正/倒格子的对偶关系.

布里渊区的体积 (二维情形为面积) 均等于倒格子的原胞体积, 这类似于魏格纳-塞茨原胞在正格子中的基本原胞属性. 虽然高阶布里渊区在几何上表现为分裂的有限区域, 但每个子区域均可通过特定倒格矢  $\mathbf{G}$  的平移操作严格映射至第一布里渊区, 且该映射过程保持覆盖的完备性和唯一性. 这种将高阶布里渊区平移回第一区的操作称为布里渊区折叠<sup>29</sup>.

通过矢量代数运算<sup>30</sup>可严格证明, 倒格子原胞体积与正格子原胞体积满足互易关系

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

其中  $V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  为正格子原胞体积,  $V_c^*$  为对应的倒格子原胞体积. 该关系也反映了实空间与倒易空间的对偶性.

三维布拉维格子的倒格子特性可以通过具体实例直观理解. 以简单立方体系为例, 其正空间基矢为  $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ 、 $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$ 、 $\mathbf{a}_3 = a\hat{z}$ , 对应的倒格子基矢计算得  $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$ 、 $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$ 、 $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}$ . 可见简单立方的倒格子仍保持简单立方结构, 仅晶胞参数缩放为  $2\pi/a$ , 形成自对偶体系.

对于体心立方晶格, 若选用非正交基矢描述

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

则通过倒格矢公式可推导出对应的倒格子基矢

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

该基矢生成面心立方结构的倒格子, 晶胞参数扩展为  $4\pi/a$ , 其布里渊区呈现独特的菱形十二面体构型 (图2.18). 根据对偶性原理, 面心立方格子的倒格子必然回归体心立方结构, 对应的布里渊区则由六边形和正方形界面构成的截角八面体<sup>31</sup>. 值得注意的是, 体心立方与面心立方格子的对应关系在 X 射线衍

29: zone folding

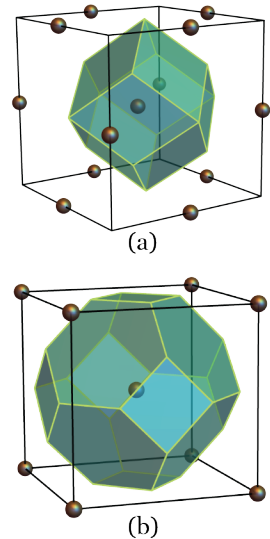


图 2.18: (a) 体心立方和 (b) 面心立方格子的倒格子和布里渊区.

30: 应用三重积公式  $\mathbf{u} \times (\mathbf{v} \times \mathbf{w}) = \mathbf{v}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{w}) - \mathbf{w}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})$

31: truncated octahedron



射分析中具有重要应用——例如面心立方晶体的衍射斑点分布模式与其体心立方倒格子的对称性直接相关。

## 2.4 晶体结构

晶格作为抽象的数学点阵体系, 仅描述三维空间中周期排列的几何格点. 要构建真实晶体结构, 需在每个格点处“安置”相同原子团簇——这些周期性排布的原子团被称为基元<sup>32</sup>. 由此可得晶体结构的数学表述

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

其中晶格决定晶体的平移对称性, 基元则提供其化学组分信息. 当原胞基元仅含单个原子时, 称为单原子晶体<sup>33</sup>; 与之相反, 含两个及以上原子的原胞则构成复式晶体, 其结构可视为多个布拉维格子的对称嵌套, 此时整体结构不再满足布拉维格子的数学定义, 故特称为复式晶格<sup>34</sup>.

32: basis

33: monatomic crystal

34: non-Bravais lattice

### §1. 二维晶体结构

图2.19展示了四种典型二维晶体结构, 其中黑色边框多边形为各结构的魏格纳-塞茨原胞. 第一种是二维方格子结构, 作为最简单的布拉维晶格, 其原胞仅含单个原子. 第二种在方格子基础上形成双原子复式晶格, 原胞内两个原子分别位于  $0$ (黑点) 和  $\frac{1}{2}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_2$ (圆圈), 两类原子均具有四个等距最近邻.

第三种是二维六方密堆积 (hcp) 结构, 作为单原子晶体的典型代表, 其六重旋转对称性体现为每个原子被六个等间距近邻原子环绕. 最后所示的蜂窝状晶格则展现出更复杂特征——原胞内含两个不等价原子构成基元, 可视为两套 hcp 晶格的非对称嵌套. 特别需要注意的是, 这种结构打破了传统蜂窝格子的中心反演对称性<sup>35</sup>, 形成独特的复式晶格体系.

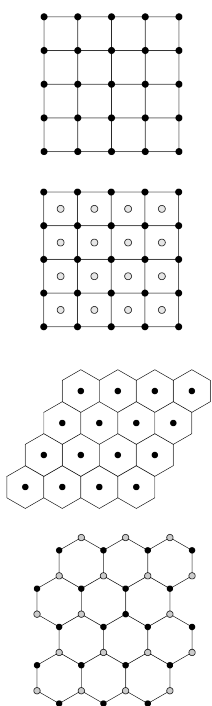


图 2.19: 二维晶体结构. 黑线为边的多边形是每种结构的魏格纳-塞茨原胞.

### §2. 三维晶体结构

立方晶系布拉维格子具有  $O_h$  点群对称性, 包含简单立方、体心立方和面心立方三种基本类型. 当每个格点安置相同原子时即形成对应的单原子晶体, 其惯用原胞通常选取立方体形式. 简单立方的立方原胞为最小重复单元, 但由于空间利用率极低, 仅  $\alpha$ -钋<sup>36</sup>等少数元素以此结构存在. 复杂晶体如氯化铯的布拉维格子亦为简单立方. 体心立方与面心立方的立方晶胞分别包含 2 个和 4 个格点, 虽非原胞(最小的晶胞), 但因能直观展现立方对称性而被广泛采用, 此类非最小重复单元称为惯用晶胞<sup>37</sup>.

35: inversion symmetry breaking

36: Polonium, Po.  
图 2.20: 简单、体心、和面心立方多面体为魏格纳-塞茨原胞.

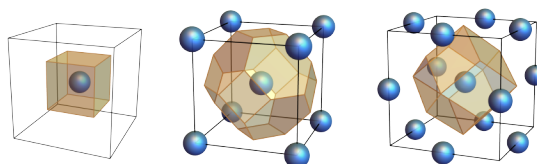


图2.20展示了三种格子的魏格纳-塞茨原胞结构, 均保持  $O_h$  对称群特征. 其中体心立方的截角八面体原胞可视为切除六个顶点的正八面体, 面心立方的菱形十二面体原胞则与其倒格子的布里渊区形状构成几何对偶, 体现了正/倒空间的互易关系.

面心立方结构因具有最高堆积密度被称为立方密堆结构(cubic close-packed (ccp) structure). 其 (111) 晶面呈现二维六方密排排列 (图2.22(a)), 沿 [111] 方向的 ...ABCABC... 堆垛序列如图2.22(b) 所示. 在等径硬球模型中, 球半径  $r = a/(2\sqrt{2})$  时达到最密堆积 (原胞参数  $a$ ), 单个原胞内含四个原子的空间占有率计算为

$$\eta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%,$$

此数值代表三维空间的理论最高填充效率.

不难想象, 立方密堆积并非等径硬球唯一的密排方式. 通过调控二维六方密排层沿垂直方向的堆垛序列 (如 ABAB 或 ABCABC), 同时保持层间距为  $\sqrt{\frac{8}{3}}R$ , 均可实现等同的空间占有率. 除面心立方结构的立方密堆外, 另一典型密排形式为六方密堆积结构 (hexagonal close packed (hcp) structure), 其层间采用 ...ABAB... 周期序列, 如图2.23所示. hcp 结构并非简单布拉维格子, 而是由两套六方晶格沿  $a_3$  方向偏移  $a_3/2$  嵌套构成, 面内位移使子晶格原子精确嵌入另一子晶格的三角空隙, 满足密堆积几何条件  $a_3 = \sqrt{\frac{8}{3}}a_1$ .

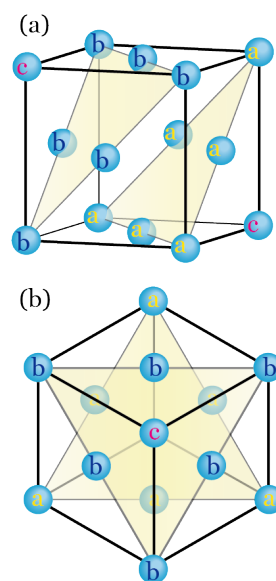
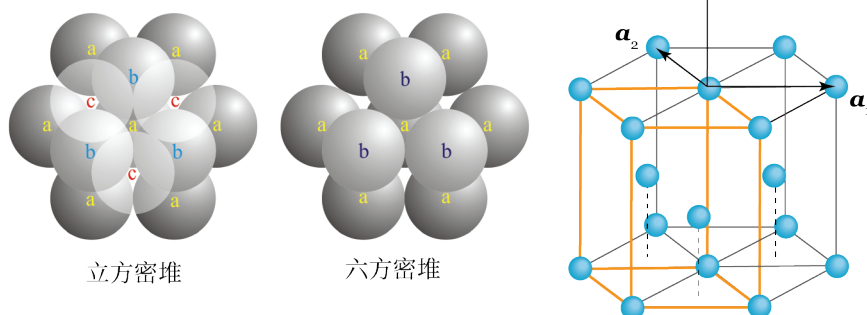


图 2.21: 面心立方结构.

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  $109^\circ 28'$ , 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. 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,  $\alpha$ -锡等单质在常温常压下具有金刚石结构.

金刚石结构本质上是两套面心立方子晶格沿 [111] 方向相对位移体对角线长度的  $1/4$  交错嵌套构成. 这种结构特征与闪锌矿结构<sup>38</sup>高度相似, 其核心差异在于闪锌矿结构的两套面心立方子晶格分别由异种原子占据 (如 Zn 和 S), 而金刚石结构的两套子晶格完全由同种原子组成. 具有闪锌矿结构的半导体材料在光电领域应用广泛, 如砷化镓 (GaAs)、硫化锌 (ZnS)、碲化镉 (CdTe) 等典型代表, 其能带结构特性直接源于这种异质原子的周期性排列.

38: zincblende structure, 以硫化锌 (ZnS) 矿物 sphalerite 为典型代表



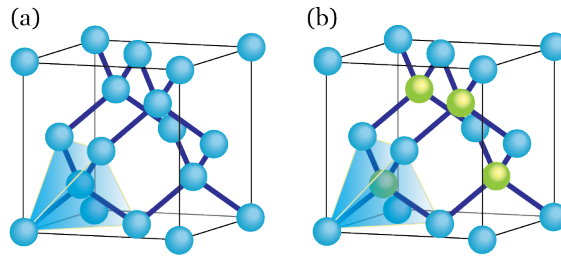


图 2.23: 金刚石和闪锌矿结构.

## 2.5 晶体的对称性

前文分析揭示, 相同布拉维格子配以不同基元可产生对称性迥异的晶体结构. 以面心立方、金刚石和闪锌矿结构为例, 三者共享相同布拉维格子, 却展现出完全不同的空间对称特征. 面心立方具有完整  $O_h$  点群对称性, 而金刚石与闪锌矿仅保留  $T_d$  点群对称. 值得注意的是, 虽然金刚石与闪锌矿共享  $T_d$  点群, 但前者具有空间反演对称性, 后者却不具备——这证明仅通过布拉维格子和点群分析无法完整表征晶体对称性<sup>39</sup>.

39: 对称性破缺源于基元原子排列的差异

40: 如非球形原子或复杂分子基元

41: crystallographic point group

42: space group

在对称性分类框架中, 三维晶体受限于 7 大晶系约束, 仅存在 14 种布拉维格子. 当基元结构破坏连续旋转对称性时<sup>40</sup>, 晶体对称群种类激增. 根据晶体学定理, 考虑点群操作可得 32 种晶体学点群<sup>41</sup>; 若计入平移与螺旋/滑移反射等复合操作, 则衍生出 230 种空间群<sup>42</sup>. 这些对称群的系统分类构成了晶体学核心理论体系, 其详细证明涉及群论在三维周期系统中的严格应用. 本节对晶体的点群和空间群的基本概念做简要介绍, 但不讨论这些划分的细节过程.

### §1. 晶体学点群

32 个晶体学点群可分为九大类别, 其分类依据主轴旋转对称阶数  $n \in \{1, 2, 3, 4, 6\}$  及附加对称操作类型.

$C_n$  系列包含基础旋转群.  $C_1$  群表征完全破缺几何对称性的体系;  $C_i$  (即  $S_2$ ) 群仅含空间反演操作; 典型  $C_n$  群由  $n$  阶循环旋转生成, 例如  $C_3$  群元素为  $\{E, C_3, C_3^2\}$ , 构成阿贝尔群结构. 引入镜面对称后,  $C_{nh}$  群在  $C_n$  基础上叠加水平反射面  $\sigma_h$ , 形成  $2n$  阶对称群 (如  $C_{3h}$  含 6 个操作), 其中  $C_{1h}$  等价于仅含单一镜面的  $C_s$  群.

垂直镜面对称的  $C_{nv}$  群则通过主轴旋转生成  $n$  个垂直反射面, 导致  $2n$  阶非阿贝尔结构. 特别地,  $C_{3v}$  群在氨分子中的实现见图 2.5. 旋转-反演组合产生  $S_{2m}$  瑕旋转群 ( $m = 1, 2, 3$ ), 其中  $S_2$  对应  $C_i$  群,  $S_4$  和  $S_6$  具有独特几何特征如图 2.6 所示.

提升对称性层级后,  $D_n$  群体系引入  $n$  条垂直二重轴, 基础  $D_n$  群含  $2n$  个操作, 扩展为  $D_{nd}$  时增加通过主轴的镜面,  $D_{nh}$  则叠加水平镜面形成  $4n$  阶群.

立方对称体系通常具有较高的对称性.  $T$  群描述四面体纯旋转对称, 其扩展形式  $T_d$  (含镜面) 见于金刚石结构,  $T_h$  则包含空间反演;  $O_h$  群完整描述立方体/八面体对称 (含 48 个群元), 而  $O$  群排除瑕旋转操作.



值得指出的是,传统晶体受周期性限制仅呈现 32 种点群对称,但准晶态物质可突破此约束,例如具有二十面体对称的  $I_h$  群(含 120 个操作)常见于铝锰合金等准晶体中,这为凝聚态物质对称性研究开辟了新维度。

## §2. 晶体的空间群

晶体的对称性本质包含平移与点群操作的复合作用。虽然一般性的对称操作  $[\alpha, \mathbf{t}]$ (其中  $\alpha$  为点群操作,  $\mathbf{t}$  为平移矢量)并不构成线性变换,但这些操作满足群论的封闭性和可逆性条件,由此形成的 230 个空间群<sup>43</sup>完整描述了晶体所有可能的对称模式。

空间群体系可划分为两个基本类别: 73 个点式空间群<sup>44</sup>的对称操作均能分解为纯旋转与晶格平移的直积形式  $[\alpha, \mathbf{R}]$ ( $\mathbf{R}$  为布拉维格矢); 而剩余的 157 个非点式空间群<sup>45</sup>必须包含不可分解的复合操作  $[\alpha, p\mathbf{R}/n]$ , 这类操作通常表现为螺旋轴或滑移反射面等特征对称元素<sup>46</sup>。

空间群分类为晶体学研究提供核心理论框架。在结构解析中,空间群信息决定衍射图谱的系统消光规律; 在能带计算中,它约束电子波函数的对称性分类; 在晶格动力学分析中,它给出声子模的不可约表示。完整空间群数据载于晶体学权威参考书《国际晶体学表-卷 A》<sup>47</sup>, 其分类标志着人类对固态物质有序性的系统性认知。

43: space group

44: symmorphic space group

45: nonsymmorphic space group

46: 如金刚石结构中的  $d_{1/4}$  滑移面

47: *International Tables for Crystallography Vol.A*, ed. M.I.Aroyo, 详尽列出每个空间群的 Wyckoff 位置与对称操作生成元

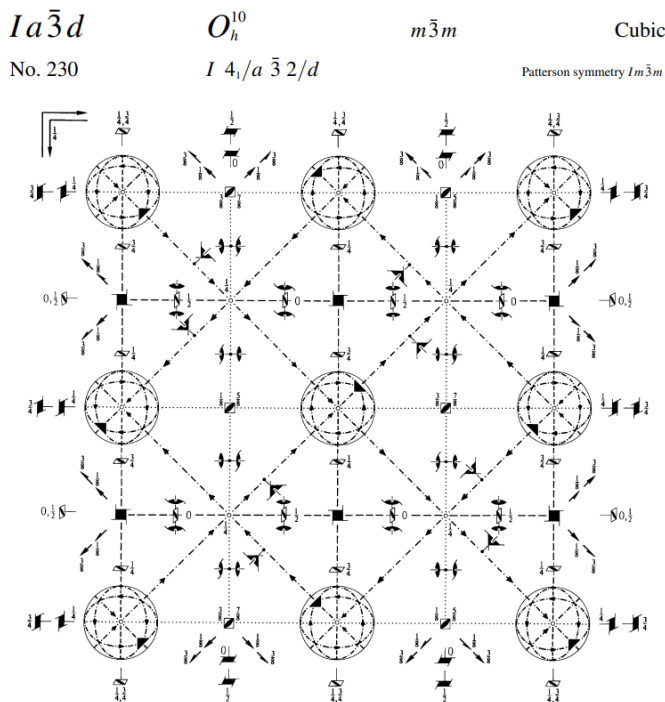


图 2.24: « 国际晶体学表卷 A: 空间群对称性 » 页面 (*International Tables for Crystallography Vol. A*).

空间群的命名体系采用国际晶体学联合会 (IUCr) 标准规范, 分为完整式与简写式两种形式。以体心立方晶系典型空间群

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



为例, 其首字母  $I$  表示体心布拉维格子, 随后三分式依次描述三个特征晶向的对称操作

- ▶ 第一分式  $\frac{4_1}{a}$  对应  $[001]$  方向, 含四重螺旋轴  $4_1$ (绕轴旋转  $90^\circ$  后沿轴平移  $a/4$ ) 与  $a$  型滑移面 (平移矢量  $t = a/2$ );
- ▶ 第二项  $\bar{3}$  表示  $[111]$  体对角线方向存在三重旋转反演轴, 因该方向无镜面对称故省略分母;
- ▶ 第三分式  $\frac{2}{d}$  对应  $[110]$  面内方向, 含二重旋转轴与  $d$  滑移面 (沿面对角线平移  $a + b$  的  $1/4$ ).

简写命名法则保留首字母与各方向的分母特征, 上述空间群因而缩写为

$$Ia\bar{3}d.$$

这种命名体系通过特征对称操作的组合, 精准映射晶体结构的空群类型.

空群的数学结构包含两个核心要素: 平移群与点群. 平移群作为空群的阿贝尔子群<sup>48</sup>, 由所有纯平移操作  $[e, \mathbf{R}]$  构成. 而空群点群  $G_0$  定义为

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

虽与晶体学点群同态, 但并非其子群——仅当  $G_0$  中每个旋转  $\alpha$  均存在对应纯旋转操作  $[\alpha, 0] \in G$  时, 空群才是点式群 (共 73 种). 非点式空间的群结构因包含不可分解的螺旋/滑移操作, 其点群元素无法独立存在于对称操作集中, 这深刻影响了晶体的物理响应特性.

空群理论体系虽在晶体衍射分析、能带计算等领域具有基础性作用, 但其严格数学证明涉及抽象代数在三维周期系统中的扩展应用, 需结合《国际晶体学表》中详尽的 Wyckoff 位置与操作生成元数据进行系统研究.

### §3. 张量与对称性

考虑外加电场中晶体的电极化响应, 可展开为多阶张量形式

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

其中爱因斯坦求和约定隐含对重复笛卡尔指标求和. 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. 零阶项  $\epsilon^{(0)}$  表征自发极化矢量 (一阶张量), 对应铁电材料的本征电极化特性. 一阶响应张量  $\epsilon^{(1)}$  作为  $3 \times 3$  矩阵描述线性介电响应

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

二阶非线性响应系数张量  $\epsilon^{(2)}$  则为  $3 \times 3 \times 3$  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 ( $\mathbf{P}$ ) 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.

考虑在外加电场下, 晶体的电极化

$$P_a = \epsilon_a^{(0)} + \epsilon_{ab}^{(1)} E_b + \epsilon_{abc}^{(2)} E_b E_c + \dots, \quad (2.28)$$



48: 平移群是空群的不变子群, 其商群同构于点群

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  $3 \times 3$  的矩阵, 是将三维矢量转变为三维矢量的线性变换

$$\epsilon^{(1)} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^{(1)} & \epsilon_{xy}^{(1)} & \epsilon_{xz}^{(1)} \\ \epsilon_{yx}^{(1)} & \epsilon_{yy}^{(1)} & \epsilon_{yz}^{(1)} \\ \epsilon_{zx}^{(1)} & \epsilon_{zy}^{(1)} & \epsilon_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

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 ( $\mathbf{P}$ ) 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矢量为 一阶张量. 晶体的宏观物性可以表示为张量, 例如, 体系的总能量是标量, 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<sup>49</sup>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<sup>50</sup>, 这样的现象称为铁电性<sup>51</sup>. 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  $\alpha$ ,<sup>52</sup>

$$M(\alpha)\mathbf{A} = \mathbf{A}, \quad \alpha \in G, \quad (2.30)$$

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

$$\delta\mathbf{A} = \tau\mathbf{F}, \quad (2.31)$$

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

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

49: polar vector

50: ferroelectric material

51: ferroelectricity

52: 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	$T, T_h, O, T_d, O_h$

因此

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

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

$$\tau = M(\alpha)\tau M(\alpha)^{-1}, \forall \alpha \in \text{晶体点群}, \quad (2.32)$$

这可以大幅缩减其非零独立分量.

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群.

## 2.6 准晶的结构

[暂无内容]

## 2.7 本章小结

本章以对称性原理为纲, 系统阐述了晶体结构的理论框架. 开篇从群论的基本概念切入, 将旋转、反射、反演等几何操作抽象为数学上的群元, 点群与空间群的分类由此建立——前者刻画局域对称性, 后者则包含平移操作, 完整描述晶体的长程有序特征. 布拉维格子的引入是这一理论的核心: 三维空间中仅存在 14 种不等价的布拉维格子, 可归入七大晶系, 从立方到三斜, 对称性逐级递降. 这一分类的严格性源于晶体学限制定理, 平移周期性对旋转轴次的约束深刻揭示了几何与代数的内在联系.

倒格子的构造架起了实空间与倒易空间的桥梁. 米勒指数对晶面的标记、布里渊区的定义, 均为衍射实验与能带计算奠定了语言基础. 值得强调的是, 正格子与倒格子之间的对偶性——简单立方对应简单立方, 体心立方与面心立方互为对偶——这一数学结构在现代固体电子论中具有根本性地位. 继而, 通过引入基元概念, 布拉维格子从抽象点阵落实为具体晶体结构: 面心立方的立方密堆、六方密堆的 ABAB 堆垛、金刚石结构的两套子晶格嵌套, 这些实例展现了相同布拉维格子配以不同基元可衍生出迥异的物性特征.

晶体对称性的分析最终归于张量与对称性的关系. 诺伊曼原理表明, 晶体宏观物性必须在对称操作下保持不变, 这一约束大幅缩减了独立张量元的数目. 以立方对称性为例, 二阶响应张量退化为标量形式, 对称性对物性的限制力量由此可见一斑.

展望当代凝聚态物理的发展, 本章所奠定的经典框架正面临多重拓展与深化. 准晶体的发现打破了晶体必须具有平移周期性的传统认知, 二十面体对称性的电子衍射图样揭示长程有序可以存在于非周期结构之中, 分数维衍射指标直接映射隐藏的高维对称性. 拓扑绝缘体与拓扑半金属的兴起, 则将分类学从空间群对称性推进至拓扑不变量——陈数、 $Z_2$  指数等量子数超越了传统晶体学的描述范畴, 230 个空间群与拓扑分类的融合催生了“拓扑晶体学”这一新兴领域. 二维材料研究中的莫尔超晶格工程尤为引人注目: 当两层石墨烯以特定转角堆叠, 周期性莫尔势场诱导出平带与强关联效应, 超导与绝缘态的涌现表明人工设计的“晶体”可以拥有自然界不存在的电子结构.

磁性材料的系统研究催生了磁空间群与自旋空间群的理论建构. 当晶体兼具磁有序时, 时间反演对称性破缺引入新的分类维度——磁空间群将普通空间群的操作与时间反演操作相结合, 形成 1651 种磁点群与 1651 种磁空间群的完整分类; 而自旋空间群则进一步区分晶格对称操作与自旋旋转操作, 允许二者独立变换, 这一框架对于描述非共线磁结构以及拓扑磁振子态至关重要. 近



年来,磁拓扑材料与交错磁体的实验发现,正推动这一经典理论在自旋电子学领域的复兴.

更为根本性的拓展来自人工晶体的精密构筑.光晶格中冷原子被驻波激光场束缚于周期性势阱,晶格常数与势阱深度均可人为调控,这一体系不仅模拟了传统固体中的能带结构,更实现了天然晶体难以企及的参数 regime——从深晶格中的莫特绝缘态到浅晶格中的超流转变,从正方晶格到蜂窝晶格、笼目晶格的几何切换,光晶格已成为研究强关联物理与拓扑物态的理想平台.人工设计的周期性结构进一步延伸至光子晶体、声子晶体与力学超材料,这些体系的“原子”实为电磁场或弹性波的媒质单元,其空间群对称性同样遵循本章所述的分类法则,却展现出天然晶体所不具备的可重构性与动态可调性.

与此同时,机器学习算法正革新晶体结构预测的方法论,生成式模型从化学组分直接生成稳定结构,高通量计算遍历空间群以筛选功能材料,人工智能与第一性原理的结合有望加速新材料发现的历史进程.凡此种种,皆表明晶体结构的经典理论非但未成陈迹,反而在拓扑、关联、磁性、人工量子模拟等新的物理语境中焕发生机,持续为人类理解物质世界提供概念基石与数学工具.

