晶体的结构

1. 对称性，布拉维格子和晶体

冯济

2026 年 3 月 9 日

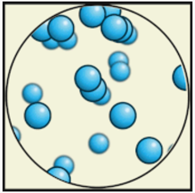
北京大学 物理学院
量子材料科学中心

目录

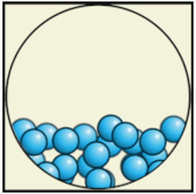
背景、简介和历史

基本物态：气体、液体、固体和等离子体

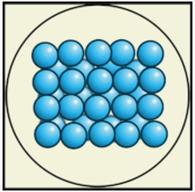
- 传统的四种物质状态：气态，液态，固体，等离子体
- 不同的物态决定于微观粒子（分子，原子，离子，电子）的排列和运动方式，及其集体运动导致的宏观行为
- 液态和固态中，微观粒子之间的距离通常较小．但是固体中原子具有固定的局域结构，导致整体的结构刚度
- 气态和液态物质同为流体，但是液体几乎不可压缩，而气体则可压缩



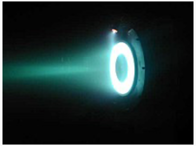
气态：可压缩流体



液态：几乎不可压缩流体



固体：结构刚度



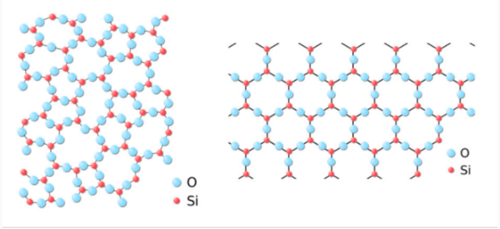
等离子体：电离可压缩流体

图源：维某基

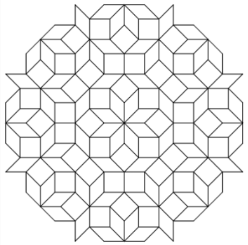
固体按结构分类

- 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
- 晶体：任何具有离散衍射谱的固体 [*Acta Crystallogr. A* **48**, 922 (1992)]，包括传统晶体和准晶体

SiO_2 的两种形态：无定形 SiO_2 和水晶(图源：维某基)



二维准晶：Ammann tiles



- 传统晶体：原子周期排列，同时具有短程序和长程序
- 非晶体：仅具有短程序，无长程序 (关联)

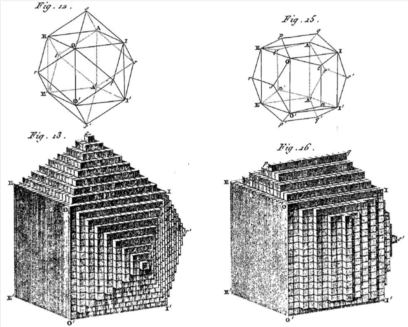
准晶体：具有长程序，原子排列不具有周期性

晶体结构：晶体中原子的排列方式

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.

愚人金: 立方黄铁矿 FeS_2

图源：维某基



阿宇伊: 微观晶胞的周期堆积和规则宏观晶体表面的形成

图源：《晶体学的研究》

晶体衍射：冯-劳厄

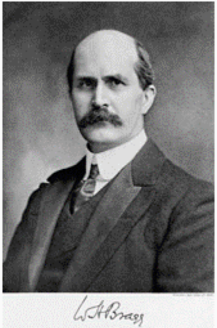
- 马克斯・冯-劳厄猜测电磁波可能在晶体中引起衍射或者干涉现象. 他的同事理论家索末菲并不相信, 于是索末菲的助手弗里德利赫和倪平动手做了实验, 结果恰恰证明了劳厄的猜想, 穿过晶体的 X 射线发生了衍射.
- 1912 年, 冯-劳厄提出了 X 射线通过晶体的衍射的数学公式, 称为冯-劳厄方程. 这一现象不仅说明了 X 射线的波动特性, 更揭示了晶体的本质对称性–离散平移对称性. 冯-劳厄因此在 1914 年获得诺贝尔物理学奖.

Max von Laue

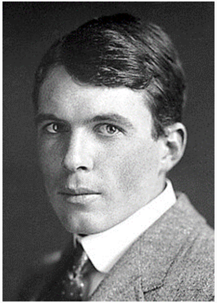
图源：维某基

晶体衍射：布拉格父子

- 1912 年, 22 岁的劳伦斯・布拉格提出晶体衍射的布拉格定律, 建立了 X 射线波长和晶体中晶面间距的关系. 他的父亲威廉・布拉格建造了实验装置, 可以精准旋转晶体并测定反射光的能量.
- 布拉格父子合作, 利用这套装置测定了一系列简单晶体的晶面间距. 这是固体物理学上的一个重要里程碑, 开启了人们利用衍射实验探测物质微观结构的不断探索, 进而为建立物质的微观理论奠定了基础. 因此项贡献, 布拉格父子获得 1915 年诺贝尔物理学奖



Henry Bragg



Lawrence Bragg

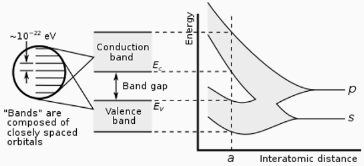
图源：维某基

对称变换、对称性和点群

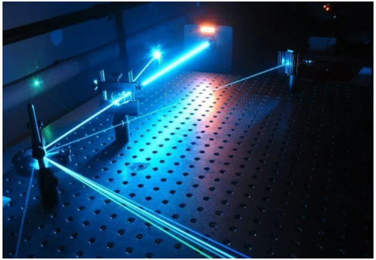
为什么要了解晶体对称性

- 物理规律必须尊重对称性
- 对称性与守恒量
- 内在对称和对称破缺

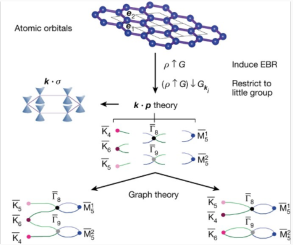
能带论



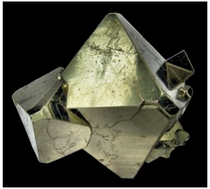
宏观性质与微观对称性



拓扑量子化学

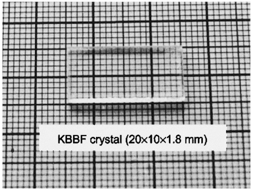


晶体的宏观形态反映了晶体的微观对称性



黄铁矿FeS_2，立方晶系

绿柱石$Be_3Al2(SiO_3)_6$，六方晶系



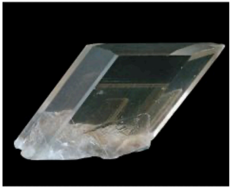
KBBF，菱方方晶系

Opt. Mater., 26, 425 (2004)

蔷薇辉石，单斜晶系

鱼眼石，四方晶系

硫矿石，正交晶系

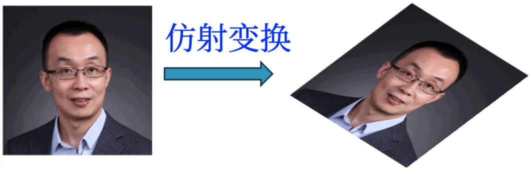


石膏硫酸钙，单斜晶系

图源：https://opengeology.org

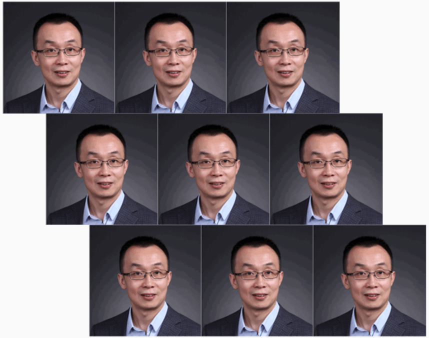
对称变换是保距映射

对称变换是 (时) 空间的几何变换. 在对称变换下, 变换对象内任意两点之间的距离不变. 因此, 几何的对称变换也称为保距映射.



对称性

- 如果物体在对称变换下形成的像与原像完全重合，则物体具有该变换对应的对称性.
- 本章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.



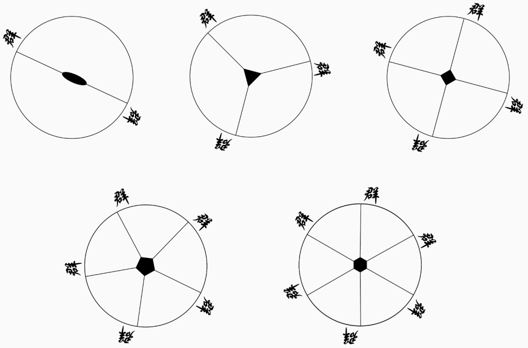
旋转变换和旋转对称性

- 旋转变换 $C(\hat{n}, \phi)$, 体系绕旋转轴 $\hat{n}$ 转动角度 ϕ. 记作

$$C_p(\hat{n}) = C(\hat{n}, 2\pi/p), \ \ p = 1, 2, \cdots \qquad (1)$$

$$C_p^k(\hat{n}) = C(\hat{n}, k2\pi/p), \ \ p = 1, 2, \cdots \qquad (2)$$

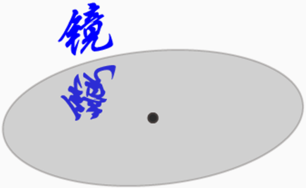
- $C_p^p = e$ 为恒等变换 (恒元)
- 在 C_p 变换下不变的物体, 具有 p 次旋转对称性，或者说具有 p 次旋转轴
- C_p 不改变物体的手性, 称为纯旋转(proper rotation)

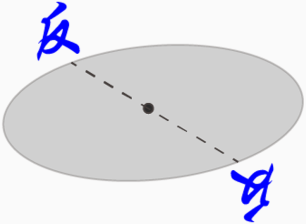


具有 C_p 对称性的二维图形 $(p = 2, 3, 4, 5, 6)$

镜面反射和中心反演

- 镜面反射 (σ) 和中心反演 (i), 作用后体系的手性发生反转





- 改变体系手性的对称变换称为瑕旋转(improper rotation).
- 纯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.
- 一些文献中，纯旋转和瑕旋转统称为旋转

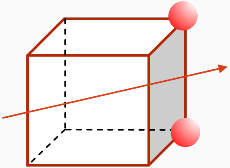
对称操作的合成

- 可以对一个物体依次进行两次或多次对称变换，显然这样的合成操作也是保距映射，因此也是对称变换

$$O = O_2 O_1 \tag{3}$$

$$C_6(\hat{z})C_6(\hat{z}) = C_6^2(\hat{z}) = C_3(\hat{z})$$

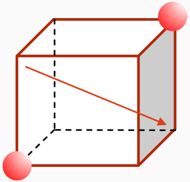
$$C_2(\hat{x})C_2(\hat{y}) = C_2(\hat{z})$$



- 对称操作合成不一定对易．例如

$$C_4(z)C_2(x) = C_2([1,1,0]^\intercal)$$

$$C_2(x)C_4(z) = C_2([1,-1,0]^\intercal)$$



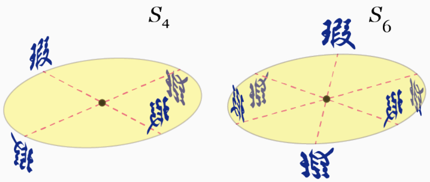
纯旋转和瑕旋转的复合

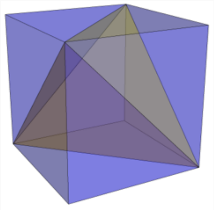
- 纯旋转和瑕旋转的复合是瑕旋转
- 旋转反射 S_{2m} $(m = 1, 2, \cdots)$:

$$S_{2m}(\hat{n}) = \sigma(\hat{n}) C_{2m}(\hat{n}) \quad (4)$$

$$S_{2m}^2(\hat{n}) = C_m(\hat{n}) \quad (5)$$

- 为什么没有 S_{2m-1}?
- 具有 S_{2m} 对称的物体，不一定具有 C_{2m} 对称性





几何对称变换的坐标表示

- 旋转 (纯旋转或瑕旋转) 下，空间中至少有一点不发生移动
- 旋转为线性变换，$\alpha : \vec{r}' = \alpha(\vec{r})$，可以表示为 $\vec{r}' = M(\alpha)\vec{r}$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{xz} \\ M_{yx} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{zy} & M_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{6}$$

- 对称变换不改变距离，即 $||\vec{r}|| = ||\alpha(\vec{r})||$. $\vec{x}, \vec{y}$ 为任意两点，令 $\vec{r} = \vec{x} - \vec{y}$:

$$||\vec{r}|| = \sqrt{\sum_i (x_i - y_i)(x_i - y_i)} = ||\alpha(\vec{r})|| = \sqrt{\sum_{ijk} M_{ij}(\alpha) M_{ik}(\alpha)(x_j - y_j)(x_k - y_k)}.$$

以上等式要求 $\sum_i M_{ij}(\alpha) M_{ik}(\alpha) = \delta_{jk}$. 这说明旋转矩阵 $M(\alpha)$ 为正交矩阵

$$M(\alpha)^{-1} = M(\alpha)^{\intercal}. \tag{7}$$

旋转矩阵

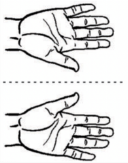
绕 z 轴旋转 ϕ 角度的旋转

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

恒等变换

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

垂直于 z 轴的镜面反射

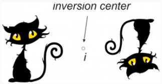


$$\sigma_z \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

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

中心反演

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

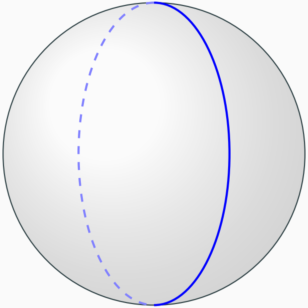


$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

对称群

- 一个几何物体所具有的所有对称性对应的对称变换的集合，称为对称群
- 3 维空间的旋转变换的表示矩阵通过矩阵乘法形成正交群 O(3)

$$\det(MM^T) = 1 \Rightarrow \det(M) = \begin{cases} 1, & \text{纯旋转} \\ -1, & \text{瑕旋转} \end{cases}$$



群的概念

- 一个集合 G 和一个在 G 上的运算 $\circ$, 满足以下条件, 则称 G 为一个群:
  - 封闭性: $a, b \in G \Rightarrow a \circ b \in G$
  - 结合性: $a, b, c \in G \Rightarrow a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$
  - 存在单位元 $e \in G$, 满足 $a \circ e = a$ 和 $e \circ a = a$
  - 存在逆元: 对任意 $a \in G$, 存在 $a^{-1} \in G$, 满足 $a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e$
- 群的元素称为群元素, 或者简称群元.
- 单位元 e 是自己的逆. 单位元是唯一的, 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 $\circ$ 不需要是对易的, $a \circ b \neq b \circ a$.
- 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.

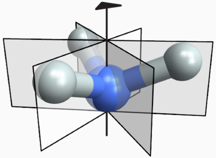
对称群，点群

- 几何物体的不变对称变换的集合在对称变换的合成下构成一个群，称为对称群.
- 有限大物体的对称群构成点群. 一个点群的群元具有一个共同的不动点
- 氨分子 NH_3 的对称群称为 C_{3v}，阶数为 6
  - 三重旋转 $C_3, C_3^2, C_3^3 = e$
  - 通过三重旋转轴和 N-H 键的的镜面 $\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$
- 群元的乘法可以通过旋转矩阵的乘法来实现. 例如，$C_{3v} \circ \sigma_{v1} = \sigma_{v3}$

$$M(C_{3v})M(\sigma_{v1}) = M(\sigma_{v3})$$

以此构建 C_{3v} 点群的乘法表

NH_3 分子



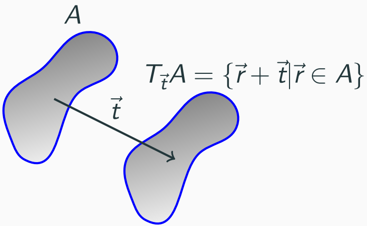
C_{3v} 点群的乘法表

	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

平移对称性，布拉维格子和晶体

平移对称性

- 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. 必须考虑平移对称性.
- 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
- 平移变换：物体中每一个点沿相同方向移动相同距离，位移向量为 $\vec{t}$. 平移变换记作 $T_{\vec{t}}$

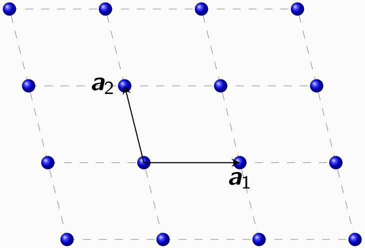


平移对称性：布拉维格子

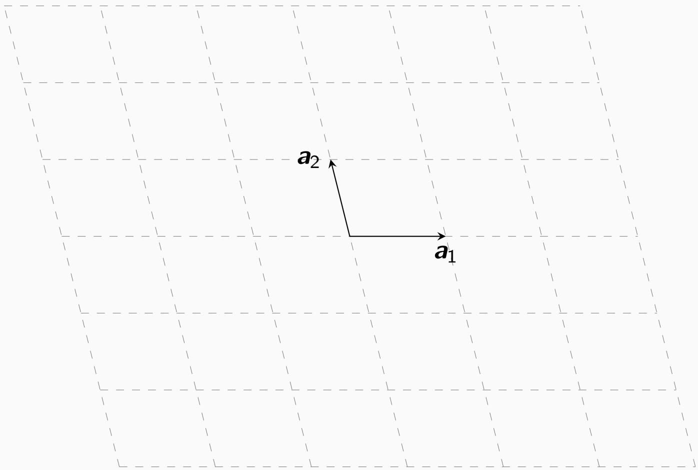
- 布拉维格子是在周期排列的离散点阵，是具有（离散）平移对称性的最基本结构
- d 维布拉维格子由 d 个基向量$\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \ldots, \vec{a}_d\}$ 指定. 格子上任意两点由格矢$\vec{R}$ 连接

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + \cdots + n_d\vec{a}_d \tag{8}$$

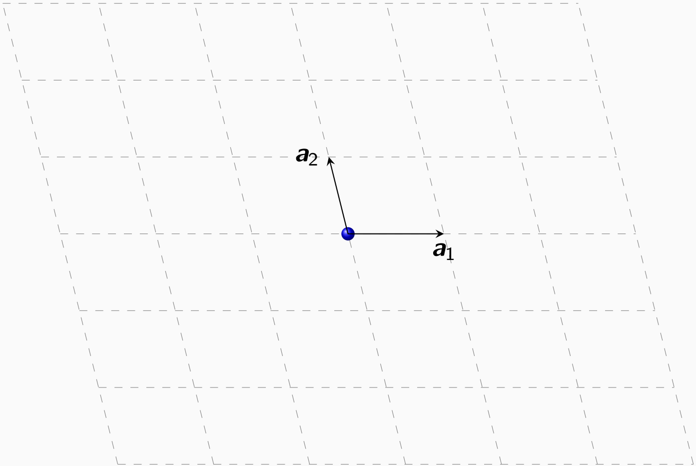
- 布拉维格子上的格点为抽象的点，不具有任何物理内容
- 二维布拉维格子



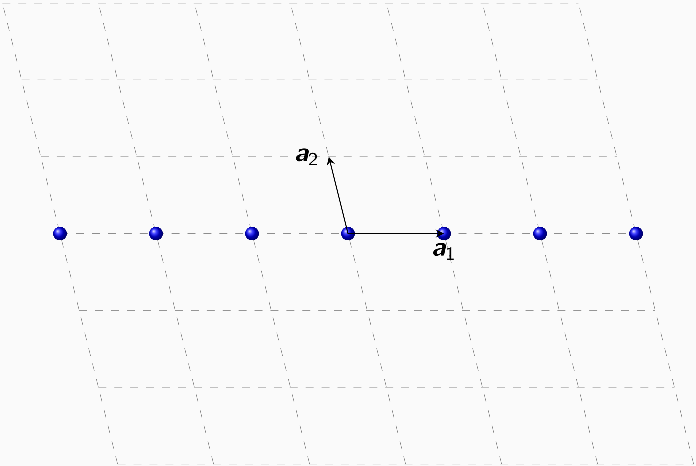
生成布拉维格子



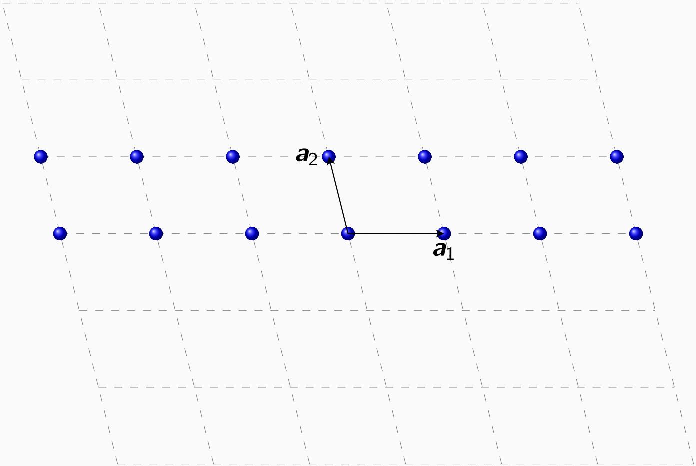
生成布拉维格子



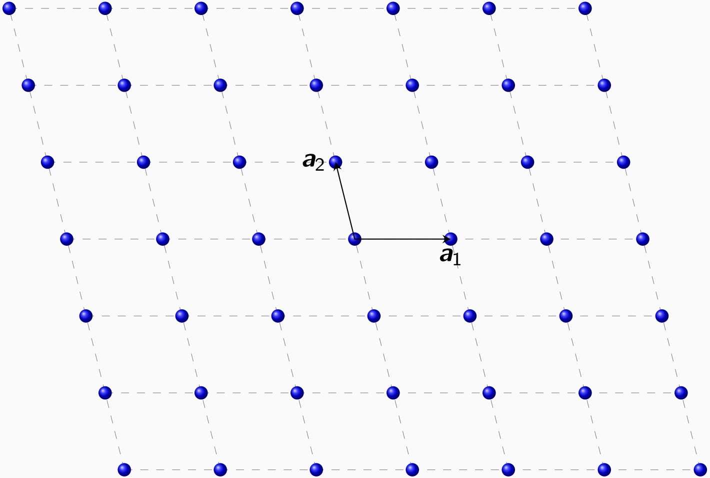
生成布拉维格子



生成布拉维格子

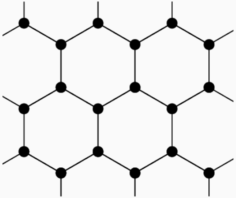


生成布拉维格子

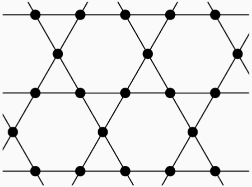


晶格 $\neq$ 布拉维格子?

- 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
- 晶格 (lattice) 虽然有时被作为布拉维格子 (Bravais lattice) 的简称，但是实际文献中，许多不属于布拉维格子的结构也被称为晶格.
- 下面两个二维点阵不是布拉维格子



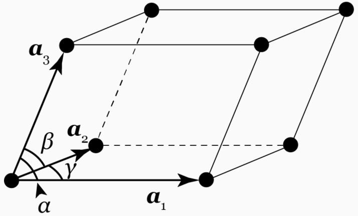
蜂窝晶格



笼目晶格

晶胞 = 单胞 ≠ 原胞

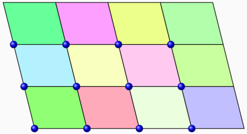
- 单位晶胞 (unit cell)是一个空间区域，可以通过格矢 (或其子集) 平移操作, 不重不漏地铺满整个空间. 简称单胞或者晶胞

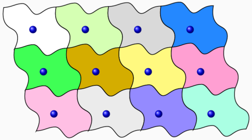


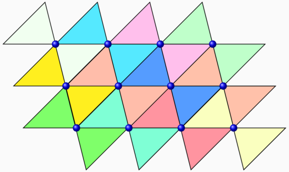
- 原胞(primitive cell) 是最小的晶胞. 原胞的基矢称为初基矢(primitive basis vector)
- 单胞和原胞都不是唯一的. 晶胞的形状在满足上述定义的前提下是任意的. 很多时候我们使用线段 (1 维)、平行四边形 (2 维)、平行六面体 (3 维) 作为晶胞.

晶胞选取不唯一

给定基矢, 可以选取不同的晶胞. 以下都符合晶胞 (原胞) 的定义: 每个格点附近同色区域都是一个晶胞 (“附近” 也不是晶胞选取的充分或必要条件, 晶胞也不必是一个连通的空间区域)

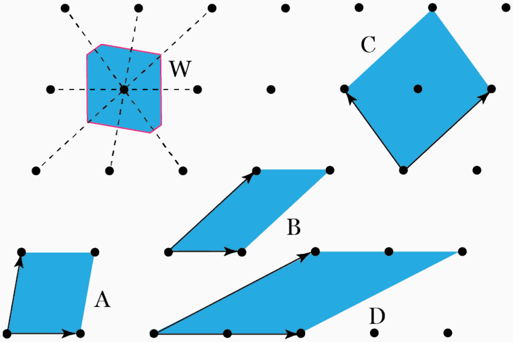






超胞

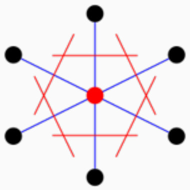
- 给定布拉维格子, 基矢的选取也不是唯一的, 晶胞的选取于基矢无关
- 超胞 (super cell)是指通过复制原晶胞或多个晶胞，在空间中构造出的一个扩大的周期性重复单元.
- 超胞基矢为原胞基矢的线性组合. 事实上, 同一布拉维格子的不同单胞选取方式的基矢互为线性组合
- 超胞也对应一套布拉维格子, 为原胞布拉维格子的一个子格子. 超胞包含多个格点, 其体积是原胞的整数倍

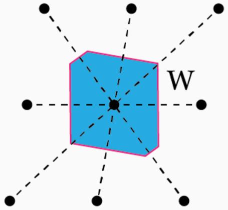


二维布拉维格子和晶胞. A 和 B 为原胞. C 和 D 为两倍超胞. W 为魏格纳-赛茨原胞.

魏格纳-赛茨原胞

- 魏格纳-赛茨原胞是一种特殊的原胞，它是包裹一个格点的多面体，且具有该格点所有的旋转对称性.
- 魏格纳-赛茨原胞可以通过构造方式定义，构造规则“离谁最近就归谁”：布拉维格子上一个格点周围的魏格纳-赛茨原胞，定义为空间中与这个格点的距离小于与任何其它格点的距离的点的集合.



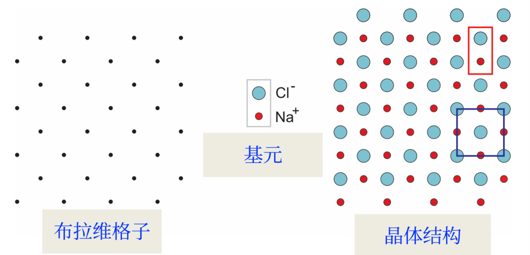


晶体结构

- (传统) 晶体可以看作是原子、离子或分子按照一定的周期性在空间排列形成的宏观固体
- 理想晶体可以看作是在布拉维格子每个格点上装配相的重复单元形成的周期性结构

$$\text{晶体结构} = \text{布拉维格子} \times \text{基元} \tag{9}$$

- 重复单元称为基元. 基元是晶体结构的基本单元, 包含晶胞内原子或离子的位置信息



谢谢！