

晶体材料的X射线衍射 原理与应用

王沿东 刘沿东 刘晓鹏 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统讲解了晶体学基础知识、X 射线衍射基本理论以及 X 射线衍射在晶体材料取向分析、应力分析、物相分析、织构分析等方面的应用。全书通过详细的图解对抽象的理论知识、重点和难点进行了详细讲解；对当代各种新技术、新方法做出了富有前瞻性的分析和介绍，力求帮助读者能够轻松愉快的学习。

本书可以作为材料学专业的本科生教材，也可作为冶金、机械等专业的研究生教学用书，对从事 X 射线衍射专业的技术人员也具有较高的参考价值。

版权所有，侵权必究。举报：010-62782989，beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

晶体材料的 X 射线衍射原理与应用/王沿东,刘沿东,刘晓鹏编著. —北京: 清华大学出版社, 2023. 4
ISBN 978-7-302-62108-9

I. ①晶… II. ①王… ②刘… ③刘… III. ①晶体—X 射线衍射—理论 ②晶体—X 射线衍射—应用 IV. ①O721

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 200233 号

责任编辑：鲁永芳
封面设计：常雪影
责任校对：赵丽敏
责任印制：宋 林

出版发行：清华大学出版社

网 址：http://www.tup.com.cn, http://www.wqbook.com
地 址：北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编：100084
社 总 机：010-83470000 邮 购：010-62786544
投稿与读者服务：010-62776969，c-service@tup.tsinghua.edu.cn
质量反馈：010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者：三河市铭诚印务有限公司

经 销：全国新华书店

开 本：185mm×260mm 印 张：16

版 次：2023 年 4 月第 1 版

定 价：56.00 元

字 数：388 千字

印 次：2023 年 4 月第 1 次印刷

产品编号：090949-01

前言

PREFACE

X射线衍射技术是研究材料微观组织特征的重要手段。100多年以来,X射线衍射的基本理论已经非常丰富和完善,这些理论不仅适用于X射线衍射,同样也适用于电子衍射、中子衍射等,因此掌握X射线衍射的基本理论和实验方法对于材料微观组织的研究至关重要。

本书共分为13章,第1章晶体学基础,介绍了晶体结构、空间点阵、晶体的对称、32点群和230个空间群的由来及规定符号等;第2章晶体投影和倒易点阵,介绍了极点在投影图上的旋转操作、单晶体标准投影图的定义和计算方法、倒易点阵的定义、意义和应用;第3章X射线的产生及性质,介绍了X射线管的原理和结构、连续X射线和特征X射线产生条件、滤波片原理及应用、X射线实验参数的选择等;第4章X射线衍射原理及基本实验方法,介绍了布拉格方程的由来,复杂晶体结构因数的计算以及埃瓦尔德作图法的应用等;第5章多晶体衍射原理及实验方法,介绍了多晶体衍射花样的特点和形成原因,德拜-谢乐法衍射分析、多晶衍射强度分析以及多晶衍射花样的指数标定问题;第6章多晶体粉末衍射仪,由于衍射仪是X射线衍射的重要工具,所以介绍了衍射仪的结构、测角台和探测器的工作原理及发展方向;第7章讲解劳厄法,包括多色X射线照射单晶体的衍射实验花样特点和形成原理、晶带曲线以及劳厄法的应用;第8章晶体尺寸与微观应力分析,介绍了谢乐公式、晶粒尺寸与衍射峰的宽化,以及卷积与真实衍射峰形等;第9章晶胞常数的测定,对晶胞常数测定误差的来源进行了分析,以及应如何提高测定的精确度;第10章材料中的织构,重点介绍了织构的分类、织构的表示方法、织构表示方法之间的关系、织构分析方法、织构测试方法,并给出了实测样品的织构分析;第11章宏观应力测定与分析,对宏观应力的测定原理、宏观应力的测定方法及宏观应力测定的主要问题进行了分析;第12章物相分析,介绍了物相分析原理、定性分析、物相定量分析方法等;第13章薄膜材料的微结构表征,介绍了掠入射原理及薄膜X射线的反射率等方面的基础知识。

本书为了方便读者使用,还给出了5个重要的附录:①32点群及230个空间群对应表;②单晶体标准投影图;③质量吸收系数和密度;④某些元素的特征谱与吸收限波长;⑤原子散射因子 f 。希望能方便读者的日常使用。

本书写法力求简明、实用,通过详细的图解将抽象的理论知识、重点和难点之处直观地反映出来,使读者在轻松愉快中学习。

本书可以作为材料学专业的本科生教材,也可作为冶金、机械等专业的研究生教学用书,对从事 X 射线衍射专业的技术人员也具有参考价值。

本书的撰写得益于梁志德、王福老师的《现代物理测试技术》一书,该书的诸多思想、图解均为本书提供了借鉴。另外,东北大学赵骧教授对本书的撰写也给予了有力的支持。感谢贺彤副教授和白杨博士提供了织构测试方面的数据。

本书相关配套资源请扫二维码观看。

由于作者的水平有限,书中可能有表述不当之处,还请读者批评指正。



作者

2022 年 6 月

清华大学出版社

目录

CONTENTS

第 1 章 晶体学基础	1
1.1 基本概念	1
1.1.1 晶体	1
1.1.2 晶体结构和空间点阵	1
1.1.3 阵胞	2
1.1.4 晶体学平面族、方向和指数	3
1.1.5 晶系的划分	4
1.2 晶体宏观对称及点群	5
1.2.1 晶体的宏观对称元素和对称操作	5
1.2.2 晶体的对称心	5
1.2.3 晶体的对称面	6
1.2.4 晶体的对称轴	6
1.2.5 晶体的旋转反伸轴	8
1.2.6 晶体的旋转反映轴	9
1.2.7 宏观对称元素	9
1.2.8 宏观对称元素的组合	10
1.2.9 晶体的 32 点群	11
1.2.10 晶体的劳厄群	14
1.3 晶体微观对称	14
1.3.1 单位晶胞的投影及其符号表示	15
1.3.2 平移轴	16
1.3.3 滑移面	16
1.3.4 螺旋轴	18
1.4 14 种布拉维格子	20
1.4.1 单位格子的选择、初基格子和非初基格子	20
1.4.2 14 种布拉维点阵	21
1.5 空间群	22
1.5.1 点群和空间群的关系	22

1.5.2	国际晶体学表	23
1.6	常见的晶体结构	26
1.6.1	单质晶体结构	26
1.6.2	AX 型化合物	27
1.6.3	AX ₂ 型化合物	28
1.6.4	AX ₃ 型化合物	29
1.6.5	拓扑密堆型化合物	30
1.6.6	其他复杂结构的化合物	34
第 2 章	晶体投影和倒易点阵	36
2.1	晶体投影	36
2.1.1	球面投影	36
2.1.2	球坐标和角度测定	36
2.1.3	极射赤面投影	37
2.1.4	极式网和乌尔夫网	38
2.1.5	极射赤面投影图上的操作	39
2.1.6	32 点群的极射赤面投影	42
2.2	单晶体标准投影图	46
2.3	倒易点阵	49
2.3.1	倒易点阵的定义	49
2.3.2	倒易点阵与晶体点阵的关系	50
2.3.3	倒易点阵的应用	51
第 3 章	X 射线的产生及性质	55
3.1	X 射线的本质和 X 射线源	55
3.1.1	X 射线的本质和产生条件	55
3.1.2	X 射线管的结构和工作原理	56
3.1.3	连续 X 射线谱和特征 X 射线谱	59
3.2	X 射线的性质	62
3.2.1	X 射线和物质的相互作用	62
3.2.2	X 射线在物质中的衰减	64
3.3	X 射线衍射实验的条件选择	66
3.3.1	阳极靶和滤波片的选择	66
3.3.2	X 射线的防护	68
第 4 章	X 射线衍射原理及基本实验方法	69
4.1	一个电子对 X 射线的散射	69
4.1.1	偏振光的散射现象	70
4.1.2	非偏振光的散射现象	71
4.2	原子对 X 射线的散射	73
4.2.1	核外电子的散射	73
4.2.2	电子云的散射	74

4.3	简单晶体的 X 射线衍射	76
4.3.1	原子群对 X 射线的散射	76
4.3.2	简单晶体对 X 射线的散射	76
4.3.3	布拉格方程	80
4.4	复杂晶体对 X 射线的散射	81
4.4.1	结构因数	81
4.4.2	几种典型晶体结构的结构因数	82
4.5	埃瓦尔德作图法	89
4.6	衍射实验方法	90
4.6.1	单色 X 射线束照射单晶体	90
4.6.2	多色 X 射线束照射单晶体(劳厄法)	90
4.6.3	单色发散 X 射线照射单晶体	91
4.6.4	单色 X 射线束照射多晶体	92
第 5 章	多晶体衍射原理及实验方法	94
5.1	多晶体衍射花样的形成	94
5.2	粉末照相法	95
5.2.1	德拜-谢乐法	95
5.2.2	针孔法	97
5.2.3	聚焦法	97
5.3	多晶衍射强度分析	98
5.3.1	衍射峰峰位和峰形	99
5.3.2	衍射峰面积	103
5.4	多晶衍射花样指数化	109
5.4.1	立方晶系指数化	109
5.4.2	六方晶系指数化	110
5.4.3	解析法指数化	112
第 6 章	多晶体粉末衍射仪	115
6.1	X 射线发生器	115
6.2	测角仪	116
6.2.1	测角仪结构	116
6.2.2	测角仪原理	116
6.2.3	测角仪的狭缝系统	117
6.3	探测器	118
6.3.1	正比计数器	119
6.3.2	闪烁计数器	119
6.3.3	硅漂移探测器	119
6.3.4	三种探测器的比较	120
6.4	数据处理系统	121
6.5	多晶衍射仪的进展	123

第7章 单晶衍射技术——劳厄法	128
7.1 劳厄法实验过程	128
7.2 劳厄衍射斑点的形成及晶带曲线	129
7.2.1 劳厄衍射斑点的形成原因	129
7.2.2 劳厄法的晶带曲线	130
7.3 劳厄法的晶带曲线分析	131
7.3.1 晶面取向的确定	131
7.3.2 晶带轴取向的确定	132
7.3.3 格氏网的应用	134
7.3.4 衍射花样的指数化和晶体取向确定	135
7.4 劳厄法的应用	139
7.4.1 劳厄法和同步辐射	139
7.4.2 劳厄法单晶体定向切割	142
7.4.3 滑移面和滑移方向的确定	142
第8章 晶体尺寸与微观应力分析	145
8.1 晶粒尺寸与衍射峰的宽化	145
8.1.1 谢乐公式的由来	145
8.1.2 谢乐公式的应用	147
8.2 微观应力与衍射峰的宽化	148
8.3 卷积与真实衍射峰形	150
8.3.1 实测峰形与真实峰形	150
8.3.2 近似函数法	151
8.4 两种物理因素共同导致的衍射线宽化	153
第9章 晶胞常数的测定	154
9.1 晶胞常数精确测定原理	154
9.2 实验误差的来源	155
9.2.1 实验样品的状态	156
9.2.2 衍射仪的系统误差	156
9.2.3 仪器误差的校正	158
9.2.4 改善精度的方法	158
第10章 材料中的组织	161
10.1 组织的分类	161
10.2 组织的表示方法	163
10.2.1 晶体学指数表示法	163
10.2.2 极图表示法	163
10.2.3 反极图表示法	165
10.2.4 取向分布函数表示法	166
10.3 组织表示方法之间的关系	169
10.3.1 坐标架的转动	169

10.3.2	从极图到 ODF	170
10.3.3	从 ODF 到极图和反极图	170
10.4	织构分析方法	171
10.4.1	ODF 分析法	171
10.4.2	极图分析法	172
10.4.3	反极图分析法	175
10.5	织构测试方法	176
10.5.1	透射法	176
10.5.2	反射法	177
10.5.3	透射法和反射法比较	178
10.5.4	标准样品的作用	179
10.5.5	极图的构建	180
10.6	实测织构分析	181
10.6.1	低碳钢板的冷变形织构	181
10.6.2	低碳钢板的再结晶织构	183
第 11 章	宏观应力测定与分析	185
11.1	宏观应力的测定原理	186
11.1.1	平面应力状态	186
11.1.2	应力与晶面间距的关系	187
11.1.3	应变量与布拉格角的关系	188
11.1.4	主应力的确定	189
11.2	宏观应力的测定方法	189
11.2.1	同倾法	189
11.2.2	侧倾法	190
11.3	宏观应力测定的主要问题	190
第 12 章	物相分析	192
12.1	物相分析原理	192
12.2	定性分析	192
12.2.1	PDF 卡片	193
12.2.2	PDF 数据库的应用	197
12.2.3	物相检索方法	199
12.2.4	物相定性分析实例	200
12.2.5	物相分析需注意问题	201
12.3	物相定量分析	203
12.3.1	外标法	204
12.3.2	内标法	204
12.3.3	K 值法	205
12.3.4	参比强度法	206
12.3.5	直接比较法	206

12.3.6 参比强度法定量分析实例	207
第 13 章 薄膜材料的微结构表征	208
13.1 掠入射原理和配置	208
13.2 掠入射条件对吸收因素的影响	210
13.3 穿透深度和信息深度	211
13.4 X 射线的折射率与全反射	214
13.5 X 射线反射率	217
13.5.1 均匀平板的反射	218
13.5.2 多层膜的镜面反射	220
13.5.3 薄膜反射率曲线和薄膜性质	221
13.6 薄膜晶体取向的测定	224
附录一 32 点群及 230 个空间群对应表	226
附录二 单晶体标准投影图	228
附录三 质量吸收系数和密度	235
附录四 某些元素的特征谱与吸收限波长	238
附录五 原子散射因子 f	241
参考文献	245

1.1 基本概念

1.1.1 晶体

在一定温度和压力条件下,物质通常以气态、液态或固态存在,在特殊热力学平衡条件下,会呈现两相或多相共存状态。构成固态结构的原子、离子或分子可以在空间随机分布,但这些粒子间具有强相互作用,有序和重复的分布方式可能对应较低的能量状态,即形成晶体。长程有序的粒子分布状态使材料具有结构各向异性,因此晶体的宏观性质与方向有关,即宏观各向异性。晶体最明显的特点是存在长程有序,即组成物质的原子或分子在空间呈周期性排列。因此,晶体是大量物质单位(原子、离子或分子)在三维空间按一定周期有序排列的。但是,有些材料没有三维周期结构,只在二维甚至是一维具有周期性,例如具有非公度调制结构和复合结构的固体、某些聚合物和准晶材料。应该指出的是,并非所有的固体都是晶体或长程有序的,例如玻璃既有形状又有体积,但构成其结构的粒子排列却呈长程无序,因此被归类为非晶态固体。一般认为,非晶态固体为短程有序的,由于缺乏长程有序性,非晶态固体的宏观性质是各向同性的。也有些固体具有近似的长程有序结构,这种状态仅具有短程有序性。与晶体状态相似,短程有序的固体可以用晶体点阵的扭曲程度来描述。

1.1.2 晶体结构和空间点阵

理想晶体的周期结构一般用点阵来描述。三维空间点阵的基本单元是平行六面体,每个平行六面体的形状和包含的内容相同。当粒子在一个单元分布情况确定时,无论其物理尺寸如何,晶体都可以通过该单元沿一个、两个或三个方向平移获得。如图 1.1(a)所示,对于同一晶体点阵,有多种划分方法,均可以通过点阵的平移获得一定尺度的晶体。

为了更形象而简单地描述晶体内部物质点排列的周期性,通常把晶体中按周期重复的那一部分物质点抽象成几何点,而不考虑重复周期结构所包含的具体内容(原子、离子或分子),从而集中地反映周期重复的方式。在研究晶体结构中各类物质点排列的规律性时,我

们将晶体结构中在同一取向上几何环境和物质环境都相同的点称为等同点,如图 1.1(a)所示,可以找到无穷多类的等同点。如图 1.1(b)所示,在晶体结构中,等同点在三维空间排列规律的几何图形,称为晶体结构的点阵。空间点阵中每个等同阵点称为阵点或节点。每个阵点代表一定的具体内容(一个原子、原子团或离子等物质点),如图 1.1(c)所示,这一具体内容称为结构基元。因此,晶体结构是空间点阵(晶体点阵)和结构基元的组合。

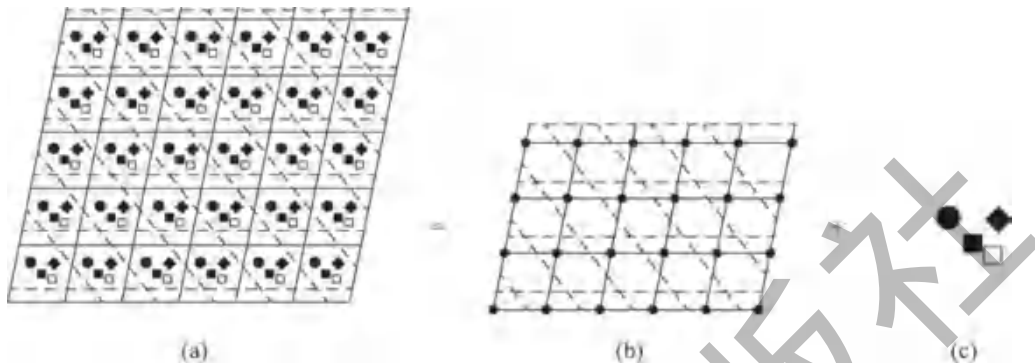


图 1.1 不同划分方式的平面二维点阵
(a) 晶体结构; (b) 空间点阵; (c) 结构基元

1.1.3 阵胞

空间点阵可选择三个不相互平行的单位矢量,将点阵分割为许多完全相同并周期重复的平行六面体,这些平行六面体被称为点阵的阵胞。阵胞是构成空间点阵的基本单位,整个空间点阵是由完全相同的阵胞紧密堆积而成的。以平行六面体三个棱边 a 、 b 、 c 为基向量,则三维晶格中的任何阵点都可以用图 1.2 中定义的向量 r 来描述,其中 u 、 v 和 w 是整数,如式(1.1)所示:

$$r = ua + vb + wc \quad (1.1)$$

如图 1.3 所示,阵胞可以通过六个参量描述,这六个参量是 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$,前三个参量 (a, b, c) 表示单元边缘的长度,后三个参量 (α, β, γ) 表示单元基向量之间的角度。按照惯例, α 是 b 和 c 之间的夹角, β 是 a 和 c 之间的夹角, γ 是 a 和 b 之间的夹角,这六个参量也称为点阵参数或晶胞参数。单位格子的长度单位通常用 $\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 或 nm ($1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$) 表示,以度($^\circ$)表示基向量之间的角度。

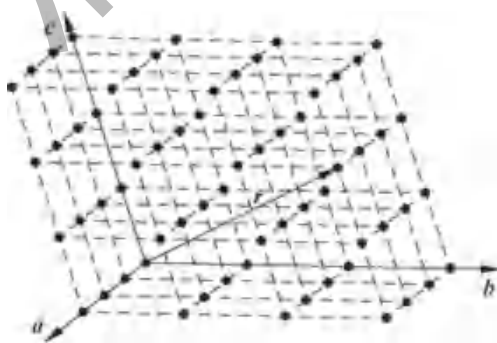


图 1.2 三维晶格中阵点的矢量

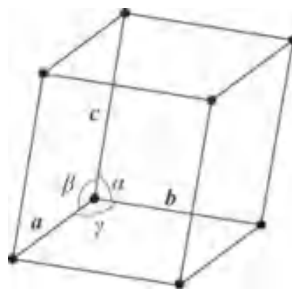


图 1.3 点阵参数

通常根据矢量 a 、 b 、 c 选择晶体的坐标轴 x 、 y 、 z ，使它们分别和矢量 a 、 b 、 c 平行。国际上实行右手定则以确定坐标系(右手的大拇指代表 x 轴，食指为 y 轴，中指为 z 轴)，图 1.2 的空间点阵就是按右手定则确定的坐标系。

我们把分布在同一直线上的阵点叫作直线点阵(阵点列)，分布在同一平面上的阵点叫作平面点阵(阵点平面)。

1.1.4 晶体学平面族、方向和指数

晶体学平面族是指一组彼此平行，间隔相等的平面，简称晶面族。相邻平面之间的距离称为面间距 d 。晶面族用三个整数指数 h 、 k 和 l (称为晶面指数或米勒指数)，即 (hkl) 表示。晶面指数采用晶面在三个基矢上截距的倒数表示，如图 1.4 所示。当晶面平行于某一基矢时，对应的米勒指数为 0。

晶体点阵中的方向用穿过点阵原点并与某一方向平行的向量来描述。由于晶格是无限的，从原点向任何方向画的线都必须穿过无限多的晶格点。因此，晶体学方向是指除原点以外的第一个点的坐标(用 u 、 v 和 w 描述，如图 1.5 所示)，该晶体学方向为 $[uvw]$ 。为了区分晶面指数，晶体学方向的指数用方括号 $[uvw]$ 来表示，简称晶向指数。

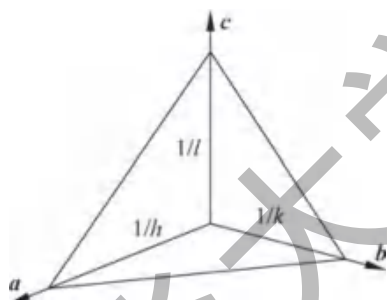


图 1.4 晶面指数的确定

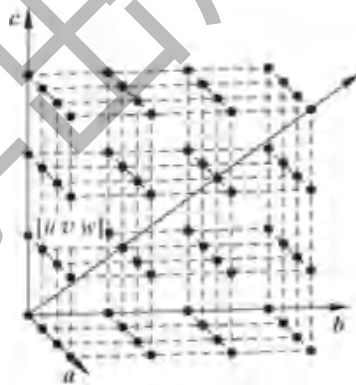


图 1.5 晶向指数的确定

由于六方晶系的标准定向为：1 个 6 次轴为 c 轴， a_1 轴、 a_2 轴为二次轴， a_1 轴与 a_2 轴成 120° ，按照米勒指数的规定， (100) ， (010) ， $(\bar{1}10)$ ， $(\bar{1}00)$ ， $(0\bar{1}0)$ ， $(1\bar{1}0)$ 为 6 次对称关系，但米勒指数不能体现这种对称性，为了描述这种对称关系，我们通常引入第四个指数，使添加的 a_3 与 a_1 和 a_2 均成 120° ，如图 1.6 所示，有 $a_3 = -(a_1 + a_2)$ 的关系。当三轴坐标系中的晶面指数为 (hkl) 时，写成四轴坐标系为 $(hkil)$ ，可以证明 $i = -(h + k)$ 。因此，上面的六个晶面可以写成 $(10\bar{1}0)$ ， $(01\bar{1}0)$ ， $(\bar{1}100)$ ， $(\bar{1}010)$ ， $(0\bar{1}10)$ ， $(1\bar{1}00)$ ，这样可以充分地体现出晶体的对称性。同样 (110) ， $(\bar{2}10)$ ， $(1\bar{2}0)$ 是以 c 轴为三次对称轴的晶面，在三轴坐标系中不能体现出其对称性，而在四轴坐标系中上面的 3 个晶面可以写成 $(11\bar{2}0)$ ， $(\bar{2}110)$ ， $(1\bar{2}10)$ 。因此对于六方晶系，采用四轴坐标系可以直观地表达出同一晶面族的米勒指数。三轴坐标系中晶向指数为 $[uvw]$ 的晶向，在四轴坐标系中的晶向指数为 $[uvtw]$ ，指数的确定采用 C. S. Barrett 提出的方法操作，即从原点出发，沿着平行于四个晶轴的方向依次移动，最后到达欲标定的方向上某一点，移动时必须选择适当的路线，使沿着 a_3 轴移动的距离等于沿着 a_1 和 a_2 轴移动距离之和，但符号相反。根据基矢之间的关系，可以写成

$$\begin{cases} U = u - t \\ V = v - t \\ W = w \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} u = (2U - V)/3 \\ v = (2V - U)/3 \\ t = -(u + v) = -(U + V)/3 \\ w = W \end{cases} \quad (1.2)$$

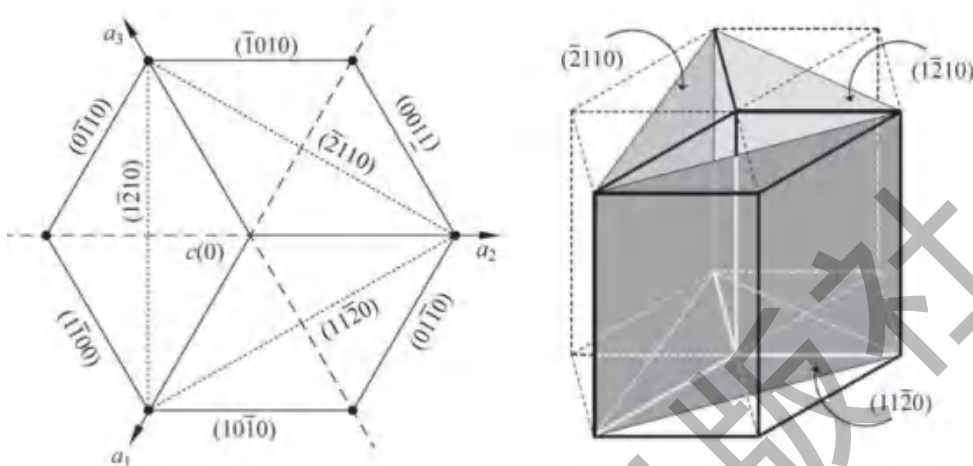


图 1.6 采用四轴坐标表示六方晶系的晶面指数

1.1.5 晶系的划分

晶体晶轴 a 、 b 、 c 的选择一定是使它们与晶体点阵的三个最主要的阵点列相重合,而且以阵点上最短的阵点之间距离作为晶轴的单位轴长,从而确定 a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 、 γ 6 个参量。所以,这 6 个参量被称为晶体的点阵参数。以此 6 个参量不难建立一个平行六面体,这样的平行六面体是晶体点阵内的一个基本单元,称为晶体点阵的单位格子。平行六面体的选取必须遵循以下三个原则:

- (1) 所选取的平行六面体应能反映结点分布固有的对称性;
- (2) 在上述前提下,所选取的平行六面体棱与棱之间的直角力求最多;
- (3) 在满足以上两条件的基础上,所选取的平行六面体的体积最小。

晶体内部结构的特征是以同样的 a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 、 γ 6 个参量在晶体内部划分的平行六面体来表达的。它的大小和形状与抽象的晶体点阵中的单位格子一样,但它却包含着具体的结构基元,我们把这种包含着具体结构内容的平行六面体称为晶体结构的单位晶胞(简称晶胞)。因而我们也把晶体点阵参数称为晶体的晶胞参数。晶体内部结构就是由晶胞沿三维方向周期排列的结果。单位平行六面体的对称性符合空间点阵的对称性,选定了单位平行六面体,就确定了空间格子的坐标系。根据上述平行六面体的选择原则,在空间点阵中划分出的单位平行六面体的类型有七种,分别对应七个晶系,属于各晶系中对称程度最高的那个点阵。这七个晶系的单位平行六面体的形状和点阵参数特征见表 1.1。

表 1.1 七个晶系的点阵参数

三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 120^\circ$
六方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方晶系(菱方晶系)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

续表

正交晶系(斜方晶系)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶系(四方晶系)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.2 晶体宏观对称及点群

在研究晶体结构时,除了要了解晶体学基本概念,我们还需要对晶体单元进行分析。一般来讲,晶体单元具有对称性。所谓对称是指晶体中的相同部分有规律地重复。晶体对称有着自己特殊的规律性,晶体对称的主要特征在于:①晶体是由在三维空间规则重复排列的原子或原子团组成的,可以通过平移使之重复,这种规则的重复就是平移对称性的一种形式,所以从微观的角度来看,所有的晶体都是对称的;②晶体的对称同时也受点阵构造的限制,只有符合点阵构造规律的对称才能在晶体上出现;③晶体的对称不仅体现在外形上,同时也体现在其物理性质上(如光学、力学和电学性质等),其对称不仅具有几何意义,也具有物理意义。

1.2.1 晶体的宏观对称元素和对称操作

晶体的宏观对称主要表现在外部形态上,如晶体的晶面、晶棱和角顶作有规律的重复。若使得对称图形中等同部分重复,就必须通过一定的操作,这种操作就称为对称操作。对称操作不改变物体等同部分内部任何两点间的距离,而使物体各等同部分调换位置后恢复到原状。对称操作需要借助点、线、面来进行,这些点线面及它们之间的组合,称为对称元素。宏观晶体中可能出现的对称元素共有五类:对称心、对称面、对称轴、旋转反伸轴和旋转反映轴,与之相对应的对称操作为反伸操作、反映操作、旋转操作、旋转反伸操作和旋转反映操作。后两种操作是复合操作。

对称操作就是对应点进行坐标变换。在某一坐标系中,如果有一点的坐标为 (x, y, z) ,经过对称操作后变换到另外一点 (X, Y, Z) ,则可按照式(1.3)变换:

$$\begin{cases} X = a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ Y = a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ Z = a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \Delta \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \quad \text{其中,} \quad \Delta = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

式中, Δ 为对称变换矩阵。对任一对称操作,都有唯一的对称变换矩阵与之对应。

1.2.2 晶体的对称心

对称心为一假想的几何点,相应的对称操作是对于这个点的反伸。这个对称操作的习惯符号用C来表示,国际符号记为 $\bar{1}$ 。其含义是,如果通过此点作任意直线,在距对称心等距离的两端,一定可以找到相对应的点,如图1.7所示。 (x, y, z) 经过对称心变换后可以得到另外一点 $(-x, -y, -z)$,变换式为

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \Delta \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \quad \text{其中,} \quad \Delta = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

晶体可能有对称心,也可能没有对称心。若晶体存在对称心,如图 1.7 所示,它必定与几何中心重合。晶体若有对称心,则其所有晶面必定两两平行,大小相等,方向相反。

1.2.3 晶体的对称面

对称面是一个假想的平面,相应的对称操作是对于这个平面的反映,习惯符号用 P 来表示,国际符号用 m 表示。如图 1.8 所示,对称面将图形分为上下两个互为镜像的部分。对称面必通过晶体几何中心,且垂直平分某些晶面、晶棱,或包含某些晶棱。有的晶体没有对称面,最多的有 9 个对称面。若在空间存在一点 (x, y, z) 通过对称面操作可以得到对称点,则以 Oxy 为对称面的对称点为 $(x, y, -z)$,以 Oxz 为对称面的对称点为 $(x, -y, z)$,以 Oyz 为对称面的对称点为 $(-x, y, z)$ 。

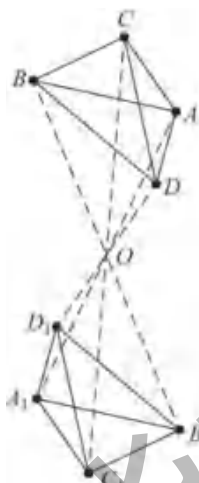


图 1.7 晶体的对称心

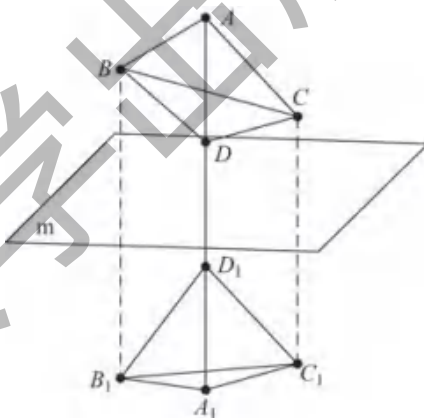


图 1.8 晶体的对称面

1.2.4 晶体的对称轴

对称轴是通过晶体中心的一根假想直线,晶体绕此直线旋转一定的角度后,可使晶体上的相等部分重复,或者说晶体重合。对称轴的操作是绕直线旋转。旋转一周重复的次数称为轴次。重复时所旋转的最小角度称为基转角 α 。基转角和轴次 n 之间的关系是: $n = 360^\circ / \alpha$ 。习惯用符号 L^n 来表示,国际符号用 n 表示,图 1.9 给出 1、2、3、4、6 次对称轴的图示。

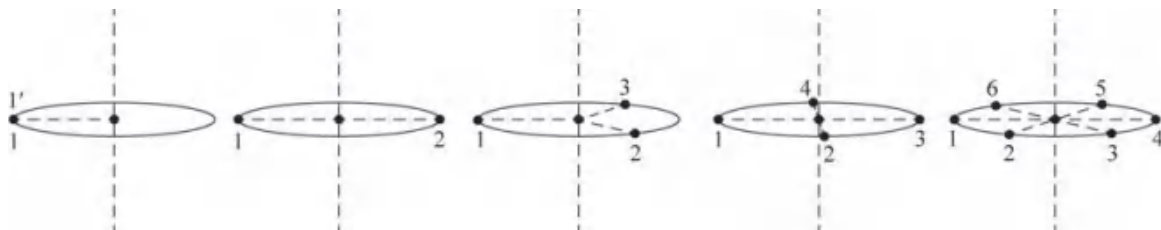


图 1.9 晶体的对称轴 ($n=1, 2, 3, 4, 6$)

晶体的轴次受到晶体在三维空间的周期性排列规律所限,不存在 5 次对称轴和高于 6 次的对称轴。

设阵点 A_1, A_2, A_3, A_4 的间距为 a , 由于每个阵点的周围环境相同, 以 a 为半径旋转 α , 可以得到其他阵点。设绕 A_2 顺时针旋转 α 可得到 B_1 , 绕 A_3 逆时针转动 α , 可得 B_2 , 如图 1.10 所示, 根据阵点的构造规律可知, $B_1B_2 \parallel A_1A_2$, 则 B_1B_2 应该为 a 的整数倍, 记为 ma , m 为整数, 则有

$$a + 2a \cos \alpha = ma \Rightarrow \cos \alpha = \frac{m-1}{2} \Rightarrow \frac{|m-1|}{2} \leq 1 \quad (1.5)$$

因此, m 只能取 $-1, 0, 1, 2, 3$, m 取不同值时对应的轴次、基转角及作图表示符号见表 1.2。

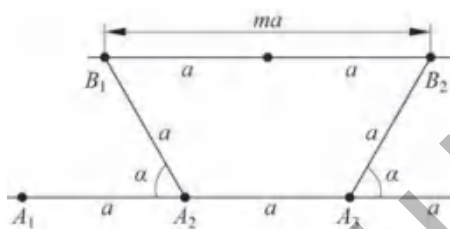


图 1.10 存在的旋转轴轴次示意图

表 1.2 旋转轴的轴次、基转角及作图表示符号

m	3	2	1	0	-1
$\cos \alpha$	1	1/2	0	-1/2	-1
α	0°	60°	90°	120°	180°
n	1	6	4	3	2
作图表示符号		$\odot$	$\square$	Δ	0

如图 1.11 所示, 向量 $\vec{OM}$ 在坐标系旋转 ψ 前后的向量表达式为

$$\vec{OM} = x\vec{i} + y\vec{j}, \quad \vec{OM} = x_1\vec{i}_1 + y_1\vec{j}_1 \quad (1.6)$$

分别用 $\vec{i}_1$ 和 $\vec{j}_1$ 点乘 $\vec{OM}$ 可得

$$\begin{cases} x_1 = (\vec{i} \cdot \vec{i}_1)x + (\vec{j} \cdot \vec{i}_1)y \\ y_1 = (\vec{i} \cdot \vec{j}_1)x + (\vec{j} \cdot \vec{j}_1)y \end{cases} \quad (1.7)$$

由于

$$\begin{cases} \vec{i} \cdot \vec{i}_1 = \cos \psi, & \vec{j} \cdot \vec{i}_1 = \sin \psi \\ \vec{i} \cdot \vec{j}_1 = -\sin \psi, & \vec{j} \cdot \vec{j}_1 = \cos \psi \end{cases} \quad (1.8)$$

所以, 对称轴的矩阵变化可以表达为

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \Delta \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \quad \text{其中, } \Delta = \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

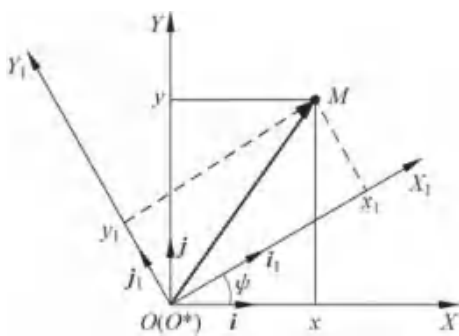


图 1.11 对称轴的变换矩阵

1.2.5 晶体的旋转反伸轴

旋转反伸轴也称为反轴或反演轴,相应的操作是一种复合的对称操作,它借助的几何要素有两个:一根假想的直线和此直线上的一个定点。相应的对称操作为围绕此直线旋转一定的角度并对于此定点的反伸,反演轴与旋转轴一样也不存在 5 次和高于 6 次的反演轴,只有 1、2、3、4 和 6 次反演轴,国际符号分别记为 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$,习惯符号用 L_n^n 来表示, n 为反演轴的轴次。反演轴是一个点(对称心)和对称轴的复合操作,所以旋转反伸操作的对称变换矩阵为对称心变换矩阵和对称轴变换矩阵的乘积,可以写成

$$\Delta = \begin{bmatrix} -\cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & -\cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

如图 1.12 所示,1、2、3、6 次反演轴的操作效果均可以由其他操作的组合代替。1 次反演轴相应的对称操作为旋转 360° 后再反伸,因此相当于对称心的操作,国际符号记为 $\bar{1}$,即 $\bar{1}=C$ 。2 次反演轴相应的对称操作是旋转 180° 后反伸,该操作的结果是到达 $1'$ 点,1 和 $1'$ 两点的对称关系相当于对称面操作,即 $\bar{2}=P$ 。3 次反演轴相应的对称操作是旋转 120° 后反伸,其效果就是 3 次轴和对称心操作的组合,即 $\bar{3}=L^3+C$ 。6 次反演轴相应的对称操作是旋转 60° 后反伸,效果相当于 3 次轴和对称面操作的组合,即 $\bar{6}=L^3+P$ 。

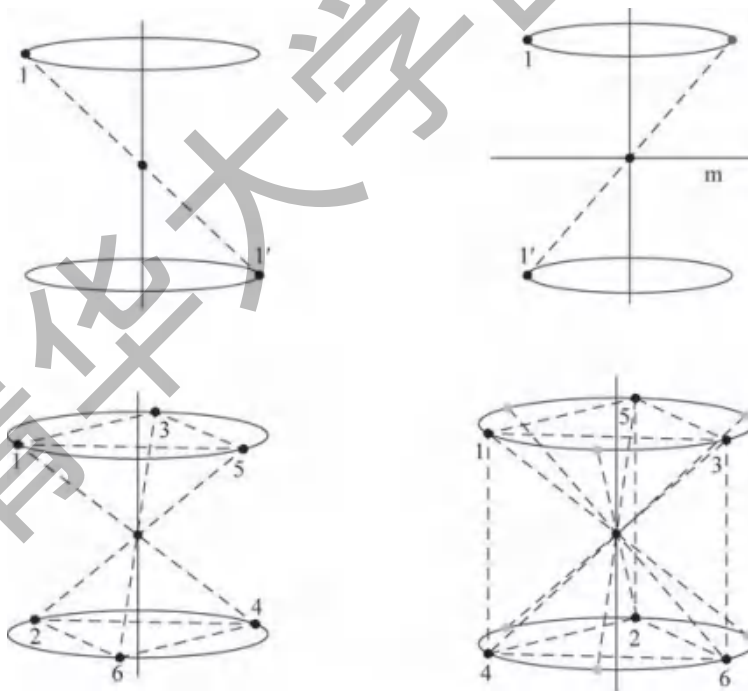


图 1.12 1、2、3、6 次反演轴示意图

图 1.13 是 4 次反演轴操作的示意图,图中 1、2、3、4 四个点是不能通过其他对称操作组合得到的,因此 4 次反演轴是一种独立操作。图 1.14 是一个正四面体,不共面的晶棱 AB 与 CD 、 AC 与 BD 、 AD 与 BC 的中点连线构成了具有 4 次反演轴的对称关系。如图 1.14 所示,绕 AB 和 CD 的中点连线转动 90° 后, ABC 面达到的新位置正好与旋转前的 BCD 面

成反向位置,晶面的面法线可以通过反演轴操作重合。四面体经 $\bar{4}$ 操作后,整个图形复原。

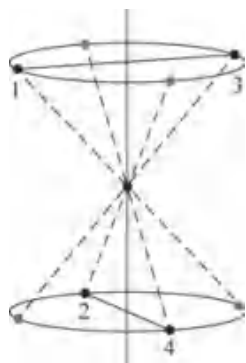


图 1.13 4 次反演轴

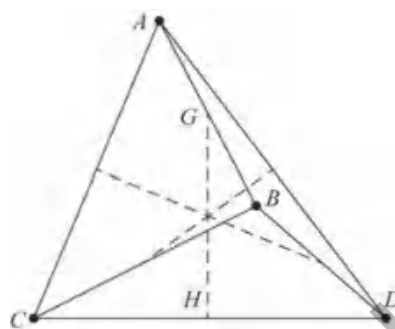


图 1.14 具有 $\bar{4}$ 的正四面体

1.2.6 晶体的旋转反映轴

旋转反映轴(也叫作映转轴)是一根假想的轴,相应的对称操作为绕该轴旋转一定角度后,并对垂直于此轴进行平面反映,可使晶体相等部分重复。相应的对称操作包含旋转和反映,旋转反映轴记为 L_n^r , n 为反映轴的轴次。不存在 5 次和高于 6 次的映转轴,只有 1、2、3、4 和 6 次映转轴,由于映转轴不存在新的对称内容,映转轴可以采用其他对称操作加以取代。

如图 1.15 所示,1、2、3、6 次映转轴的操作效果可以由其他操作的组合代替。1 次映转轴相应的对称操作为旋转 360° 反映,因此相当于对称面的操作。2 次映转轴相应的对称操作是旋转 180° 后反映,该操作的结果是到达 $1'$ 点,1 和 $1'$ 两点的对称关系是对称心操作,即 2 次映转轴与对称心操作等同。3 次映转轴相应的对称操作是旋转 120° 后反映,其效果就是 3 次轴和对称面操作的组合,即 $\bar{3} = L^3 + P$ 。6 次映转轴相应的对称操作是旋转 60° 后反映,效果相当于 3 次轴和对称心操作的组合,即 $\bar{6} = L^3 + C$ 。同样,4 次映转轴与其他几个映转轴相比也是独立的,不能由简单操作组合出来,如图 1.16 所示,4 次映转轴的对称效果与 4 次反演轴没有区别,只是在先后次序上不同。因此 4 次映转轴并没有新的对称内容,所以还是使用 4 次反演轴来表示这样的对称关系。

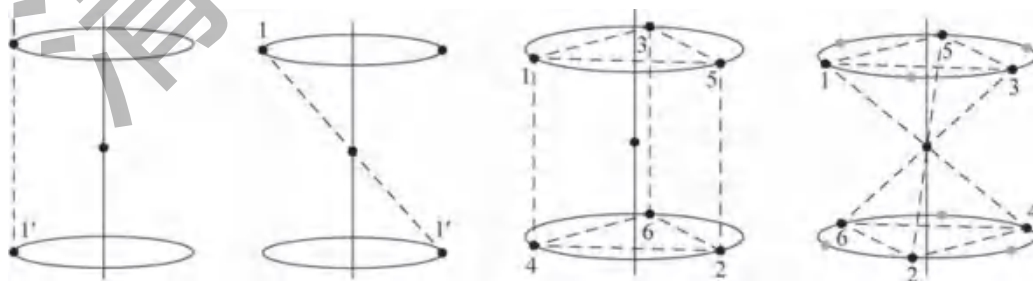


图 1.15 1、2、3、6 次映转轴示意图

1.2.7 宏观对称元素

根据前面几节内容,可以总结出 10 种独立的对称元素,这就是几何晶体学中所讲的 10



图 1.16 4 次映转轴

种宏观对称元素,见表 1.3。

在结晶多面体这一有限对称图形中,可以只有一个对称元素单独存在,也可以有多于一个对称元素相交于晶体的几何中心,同时并存于一个晶体多面体中。任意两个或两个以上的对称元素相交,它们的对称操作组合的结果必然会导致产生另一个或多个新的对称元素。而且,新的对称元素的性质(种类)及其坐标位置将由原始的那些对称元素的性质(种类)及其坐标位置所决定。从数学概念上,每一个具有特定位置的对称元素的对称操作均可由一个变换来描述。两个变换的乘积将导出一个新的变换,这个新的变换表达了具有特定坐标位置的新派生对称元素所具有的对称操作。

表 1.3 几何晶体学中实际存在的 10 种宏观对称元素

对称元素	国际符号	习惯符号
对称自身	1	L^1
对称心	$\bar{1}$	C
对称面	m	P
2 次旋转轴(2 次轴)	2	L^2
3 次旋转轴(3 次轴)	3	L^3
4 次旋转轴(4 次轴)	4	L^4
6 次旋转轴(6 次轴)	6	L^6
3 次映转轴(3 次反轴)	$\bar{3}$	L_i^3
4 次映转轴(4 次反轴)	$\bar{4}$	L_i^4
6 次映转轴(6 次反轴)	$\bar{6}$	L_i^6

1.2.8 宏观对称元素的组合

对于晶体而言,对称元素的存在往往不是孤立的。如果一个晶体的对称元素多于一种,那么就涉及对称元素的组合问题。对称元素的组合不是任意的,必须符合对称元素的组合定律。晶体宏观对称元素都相交于晶体的几何中心,并且在进行对称操作的时候,中心点是不动的。

对称元素组合规律可以用最基本的数学关系式来表示。如果两个基转角分别为 α 和 β 的对称轴以角度 δ 斜交,则经过两者的交点必定有另外一种对称轴存在,它的基转角为 ω ,且与原来的对称轴的交角为 γ' 和 γ'' 。这几个角度之间的关系可表述为

$$\cos(\omega/2) = \cos(\alpha/2) \cos(\beta/2) - \sin(\alpha/2) \sin(\beta/2) \cos\delta \quad (1.11)$$

$$\cos\gamma' = \frac{\cos(\beta/2) - \cos(\alpha/2) \cos(\omega/2)}{\sin(\alpha/2) \sin(\omega/2)} \quad (1.12)$$

$$\cos\gamma'' = \frac{\cos(\alpha/2) - \cos(\beta/2) \cos(\omega/2)}{\sin(\beta/2) \sin(\omega/2)} \quad (1.13)$$

根据式(1.11)~式(1.13)很容易推导出,当两个 2 次轴以 90° 相交,一定存在第三个 2 次轴,该 2 次轴与原来的两个 2 次轴正交。还可以进一步推出如下几个结论:

(1) 如果一个 L^2 垂直于 L^n , 那么必定存在 n 个 L^2 垂直于 L^n , 且相邻的两个 L^2 的夹角为 L^n 的基转角的一半;

(2) 如果有一个对称面 P 垂直于偶次对称轴 L^n , 则在其交点存在对称心 C ;

(3) 如果对称面 P 包含对称轴 L^n , 则必定有 n 个 P 包含 L^n ;

(4) 两个对称面垂直相交, 必然在它们的交线上产生一个 2 次轴;

(5) 一个 2 次轴与一个对称面以夹角 60° 相交, 经充分对称操作后, 必然导出一个 6 次旋转反伸轴;

(6) 如果有一个 2 次轴 L^2 垂直于 L_i^n , 或者有一个对称面 P 包含 L_i^n , 则当 n 为奇数时, 必有 n 个 L^2 垂直于 L_i^n 和 n 个对称面包含 L_i^n ; 当 n 为偶数时, 必有 $n/2$ 个 L^2 垂直于 L_i^n 和 $n/2$ 个对称面包含 L_i^n ……

晶体的宏观对称操作受到组合规律的约束, 并不是任意组合的, 以晶体学中实际存在的 10 种宏观对称元素为基础, 经过合理的组合, 可以派生出新的对称元素, 存在的组合方式共有 32 种。

1.2.9 晶体的 32 点群

晶体可以只包含一个对称元素, 也可能是多个对称元素的组合。在几何晶体学中共有 32 个可能的对称类型组合, 对称变换的集合称为对称变换群, 因此共有 32 个变换群。而相应的对称元素的集合则称为对称元素群, 这两者通常总称为对称群。当晶体具有一个以上的对称元素时, 这些对称元素一定要通过一个公共点, 即晶体的几何中心, 因此我们也将 32 个变换群称为 32 点群。为了推导方便, 把高次轴 ($n > 2$) 不多于一个的组合称为 A 类组合, 高次轴多于一个的组合称为 B 类组合。

我们将 10 种独立的宏观对称元素进行组合, 由于 A 类组合高次轴不多于一个, 所以先只考虑 L^n 和 L^2 的组合。当 L^n 和 L^2 平行时, 只选择高次轴; 当 L^n 和 L^2 斜交时, 会有多个 L^n 出现, 不属于 A 类组合, 因此我们只考虑两者垂直的组合。参照 1.2.8 节中对称元素的组合规律, 我们将初始对称元素分别与一个 2 次轴垂直相交、一个对称面平行相交、一个对称面垂直相交、两个对称面(一个平行、一个垂直)相交, 可以得到表 1.4 的组合规律。

表 1.4 A 类组合的对称元素

初始对称元素	一个 2 次轴垂直相交	一个对称面平行相交	一个对称面垂直相交	两个对称面(一个平行、一个垂直)相交
L^1	L^2	P	P	$L^2 2P$
C	$L^2 PC$	P	$L^2 2P$	$L^2 2P$
P	$L^2 PC$	$L^2 PC$	$L^2 PC$	$3L^2 3PC$
L^2	$3L^2$	$L^2 2P$	$L^2 PC$	$3L^2 3PC$
L^3	$L^3 3L^2$	$L^3 3P$	$L_i^6 (P)$	$L_i^6 3L^2 4P$
L^4	$L^4 4L^2$	$L^4 4P$	$L^4 PC$	$L^4 4L^2 5PC$
L^6	$L^6 6L^2$	$L^6 6P$	$L^6 PC$	$L^6 6L^2 7PC$
L_i^3	$L_i^3 3L^2 3PC$	$L_i^3 3L^2 3PC$	$L^6 PC$	$L^6 6L^2 7PC$

续表

初始对称元素	一个 2 次轴垂直相交	一个对称面平行相交	一个对称面垂直相交	两个对称面(一个平行、一个垂直)相交
L_i^4	$L_i^4 2L^2 2P$	$L_i^4 2L^2 2P$	$L^4 PC$	$L^4 4L^2 5PC$
L_i^6	$L_i^6 3L^2 4P$	$L_i^6 3L^2 4P$	$L_i^6 (P)$	$L_i^6 3L^2 4P$

B 类组合高次轴多于一个,而晶体中又不存在 5 次和高于 6 次的对称轴,根据 1.2.8 节所述的对称组合规律,推导出来的组合形式只有 $3L^2 4L^3$ 和 $3L^4 4L^3 6L^2$ 两种。我们把 $3L^4 4L^3 6L^2$ 看成是在 $3L^2 4L^3$ 基础上增加了 L^2 的组合产生的。 $3L^2 4L^3$ 还可以与对称心、对称面组合得到其他三种点群形式 $3L^2 4L^3 3PC$ 、 $3L_i^4 4L^3 6P$ 和 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 。这样 B 类组合共有 5 个点群。

在晶体中,形成晶体点群的对称元素的总数从 1 个到 24 个不等,但由于对称元素的相互制约,并不需要使用每一个对称元素来唯一地定义和完整地描述晶体的对称关系。按照国际符号的规定,点群符号是按照一定顺序书写的,见表 1.5。当存在一个 n 次轴垂直于对称面时使用“/”来表示,比如在单斜晶系中有 2 次轴垂直对称面,表示的符号为 $2/m$ 。表中给出了各个晶系的特征对称元素和主要晶体学方向的对应关系,如果对称元素不足时,点群符号可以用 1 个或 2 个方向的对称元素表示,其他的均由 3 个方向的对称元素表示。比如正交晶系,点群符号所表示的是 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向的对称元素;立方晶系,点群符号所表示的是 $[100]$ 、 $[111]$ 、 $[110]$ 方向的对称元素。如正交晶系的 mmm 点群,表示该晶体在垂直于 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向均有对称面存在,在立方晶系点群 432 中, $[100]$ 方向有 4 次对称轴,在 $[111]$ 方向有 3 次对称轴,在 $[110]$ 方向存在 2 次对称轴。

表 1.5 晶体点群的国际符号

晶系	第一方向 及对称元素	第二方向 及对称元素	第三方向 及对称元素	点 群
三斜	N/A 1 或 $\bar{1}$	无	无	$1, \bar{1}$
单斜	y 2, m 或 $2/m$	无	无	$2, m, 2/m$
正交	x 2 或 m	y 2 或 m	z 2 或 m	$222, mm2, mmm$
四方	z 4, $\bar{4}$ 或 $4/m$	x 无或 2 或 m	基面对角线 无或 2 或 m	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
三方	z 3, $\bar{3}$	x 无或 2 或 m	无	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
六方	z 6, $\bar{6}$, 或 $6/m$	x 无或 2 或 m	基面对角线 无或 2 或 m	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}2m, 6/mmm$
立方	x 2, $m, 4$ 或 $\bar{4}$	体对角线 3 或 $\bar{3}$	面对角线 无或 2 或 m	$23, m3, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$

晶体点群的描述除了采用习惯符号和国际符号,还普遍使用圣弗利斯(Schoenflies)符号(表 1.6),该符号系统是根据晶体最明显的特征对称元素总结出来的,例如 C_n 表示 n 次旋转轴,则 C_2 表示二次旋转轴; C_{nh} 表示除了 n 次旋转轴,还包括一个与此轴垂直的对称面,如 C_{4h} 表示除了存在 4 次对称轴,还存在垂直于该 4 次轴的一个对称面; C_{nv} 表示除了

n 次旋转轴,还包括一个与此轴重合的对称面等。需要注意的是,立方晶系的特征对称元素是 4 个 3 次轴。

表 1.6 32 点群的特征对称元素、国际符号及圣弗利斯符号

点群序号	晶系	特征对称元素	习惯符号	国际符号的完整式	国际符号的简化式	圣弗利斯符号
1	三斜	无	L^1	1	1	C_1
2			C	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_i
3	单斜	一个 2 次轴或对称面	L^2	2	2	C_s
4			P	m	m	C_h
5			$L^2 PC$	$\frac{2}{m}$	2/m	C_{2h}
6	正交	3 个互相垂直的 2 次轴或镜面	$3L^2$	222	222	D_2
7			$L^2 2P$	mm2	mm2(mm)	C_{2v}
8			$3L^2 3PC$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	mmm	D_{2h}
9	四方	1 个 4 次轴	L_4	4	4	C_4
10			L_4^i	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
11			$L^4 PC$	$\frac{4}{m}$	4/m	C_{4h}
12			$L^4 4L^2$	422	422(42)	D_4
13			$L^4 4P$	4mm	4mm(4m)	C_{4v}
14			$L_4^i 2L^2 2P$	$\bar{4}m2$	$\bar{4}2m$	D_{2d}
15			$L^4 4L^2 5PC$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	4/mmm	D_{4h}
16	三方	1 个 3 次轴或 3 次反轴	L^3	3	3	C_3
17			$L^3 C$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	C_{3i}
18			$L^3 3L^2$	32	32	D_3
19			$L^3 3P$	3m	3m	C_{3v}
20			$L^3 3L^2 3PC$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	$\bar{3}m$	D_{3d}
21	六方	1 个 6 次轴或 6 次反轴	L^6	6	6	C_6
22			L_6^i	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
23			$L^6 PC$	$\frac{6}{m}$	6/m	C_{6h}
24			$L^6 6L^2$	622	622	D_6
25			$L_6^i 6P$	6mm	6mm(6m)	C_{6v}
26			$L_6^i 3L^2 3P$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	D_{3h}
27			$L^6 6L^2 7PC$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	6/mmm	D_{6h}
28	立方	4 个 3 次轴	$3L^2 4L^3$	23	23	T
29			$3L^2 4L^3 3PC$	$\frac{2}{m} \bar{3}$	m3	T_h
30			$3L^4 4L^3 6L^2$	432	432(43)	O
31			$3L_4^i 4L^3 6P$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d
32			$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	m3m	O_h

1.2.10 晶体的劳厄群

在晶体的 X 射线、中子衍射及电子衍射中,通过衍射无法区分 (hkl) 与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 晶面,因此衍射的结果相当于在晶体中添加了一个反转中心,所产生的衍射图案始终是中心对称的,这就使得某些具有不同点群的晶体有着相同的衍射规律,我们将 32 点群中全部添加了反转中心的分类方式称为劳厄群(Laue classes)。劳厄群的推导可以在 32 点群的基础上添加反转中心获得。

图 1.17(a)和(b)分别是点群为 2 和 m 的晶体对称元素分布情况,通过添加反转中心,它们可以得到图 1.17(c)的对称元素分布图,该图形对应的点群为 $2/m$,因此这 3 个点群同属于 $2/m$ 的劳厄群。我们可以将 32 点群划分成 11 个劳厄群。11 个劳厄群可以通过单晶体的三维衍射数据得到。然而通过传统粉末衍射的数据仅是将衍射强度作为某一方向上布拉格角的函数,所以粉末衍射的方法不能区分出 11 个劳厄群,可以划分成 6 个粉末劳厄群。32 点群、11 个劳厄群和 6 个粉末劳厄群见表 1.7。

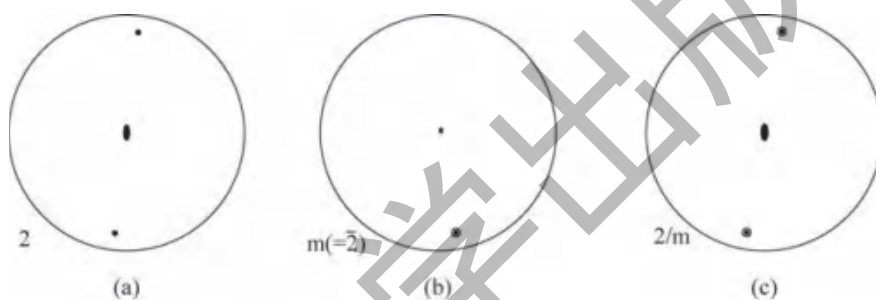


图 1.17 点群 2、m 与 $2/m$ 的对称元素分布

表 1.7 32 点群、11 个劳厄群和 6 个粉末劳厄群

晶系	劳厄群	粉末劳厄群	点 群
三斜	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$1, \bar{1}$
单斜	$2/m$	$2/m$	$2, m, 2/m$
正交	mmm	mmm	$222, mmm, mm2$
四方	$4/m$	$4/mmm$	$4, 4/m, \bar{4}$
	$4/mmm$		$422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
三方	$\bar{3}$	$6/mmm$	$3, \bar{3}$
	$\bar{3}m$		$32, 3m, \bar{3}m$
六方	$6/m$		$6, \bar{6}, 6/m$
	$6/mmm$		$622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$
立方	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$	$23, m\bar{3}$
	$m\bar{3}m$		$432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$

1.3 晶体微观对称

如 1.1 节所述,晶体内部结构具有十分严谨的周期性。物质点在内部三维空间有规则且周期性排列,这是晶体最基本的,也是最本质的特征。晶体的空间点阵就是晶体内部结构

中物质点的三维周期排列的一种几何抽象。几何晶体学的着眼点在于研究晶体外形的几何形貌,而 X 射线晶体学把注意力放在晶体内部结构的微观空间,把物质点周期排列的三维空间看作一个无限的周期空间,而这种物质点三维周期排列的几何抽象——晶体空间点阵也被看作是无限的周期点阵。晶体内部任一物质点与其三维周期上的其他物质点,在化学及物理性质上完全相同,晶体点阵中所有阵点的性质也完全一样。

这种具有三维周期排列特性的晶体内部结构可分割为无限多个平行六面体——单位晶胞。单位晶胞是晶体内部结构的最小单位。单位晶胞内的结构内容和特性充分代表了晶体内部结构。晶体内部结构正是由无限多个单位晶胞沿三维方向周期性排列起来的。单位晶胞可以用平行六面体在 a 、 b 、 c 晶体学轴一致方向上的单位长度 a_0 、 b_0 和 c_0 以及它们之间的夹角 α 、 β 和 γ 来表示。当我们单独考察一个单位晶胞的内部结构时,所选择的坐标系 XYZ 要与晶胞参数相一致,即坐标系原点必须选在平行六面体的顶点,方向分别与 a 、 b 、 c 重合。晶体学习惯沿用右手坐标系,即 X 、 Y 、 Z 的次序关系必须符合右手规则。

晶体的空间点阵是晶体内部物质点(原子、离子、分子等)三维周期排列的几何抽象,阵点呈现周期性排列,晶体点阵可以分割为无限多个平行六面体——单位格子。单位格子是晶体点阵的最小单位。单位格子的选择通常以阵点为平行六面体的 8 个顶点,每个顶点的阵点分属于 8 个相邻单位格子所共有,单位格子除了 8 个顶点具有阵点,平行六面体的 6 个面心及体心不再具有附加阵点的,称为简单格子,否则称为复格子。单位格子的形状、大小应与单位晶胞一样,同样可以用 a_0 、 b_0 和 c_0 以及它们之间的夹角 α 、 β 和 γ 来表示。在晶体学中平移总是与晶体学轴方向相关地进行,因而晶体内部微观空间中,包括周期平移在内的所有平移均可由式(1.14)表达:

$$\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{t}_a + n\mathbf{t}_b + p\mathbf{t}_c \quad (1.14)$$

式中, $\mathbf{t}_a$ 、 $\mathbf{t}_b$ 和 $\mathbf{t}_c$ 分别是单位晶胞中与 a 、 b 及 c 平行的基本矢量; m 、 n 、 p 分别为 0 或整数 $\pm 1, \pm 2, \dots$ 时, $\mathbf{R}_{mnp}$ 所表达的平移是单位晶胞周期的重复,称为周期平移。

晶体外形是有限图形,它的对称是宏观有限图形的对称,而晶体内部结构可以视为无限图形,这两者之间既互相联系又互有区别。首先,在晶体结构中平行于任何一个对称元素有无穷多和它相同的对称元素;其次,在晶体结构中出现了一种在晶体外观上不可能有的对称操作——平移操作,从而使得晶体内部结构除具有外形上可能出现的那些对称元素,还出现了一些特有的对称元素:平移轴、螺旋轴和滑移面。

1.3.1 单位晶胞的投影及其符号表示

在讨论三维空间微观对称时通常采用垂直投影方法,将单位晶胞平行六面体沿着某一晶体学轴垂直投影于纸面。此时单位晶胞平行六面体被投影成平行四边形的二维图形,坐标系 xyz 中的两个轴分别与四边形的两边重合,表示两个周期方向。坐标系原点与晶胞原点重合。投影轴正方向是从纸面上的坐标系原点处朝向纸面上方。平行四边形中两平行边之间的距离表示 1 个周期。投影图表示被投影的等效点或对称元素对应于投影轴的截距(高度)。我们通常采用分数坐标,即以周期作为单位,所以在投影图上所标出的投影轴截距也是以分数坐标表示。如果没有标出投影高度,则应视为零高度,即处于投影面(纸面)上。

例如,某一等效点标明“ $\frac{1}{2}+$ ”,表示此等效点在投影坐标轴上的坐标值是投影轴的半周期加坐标变量;“ $\frac{1}{4}-$ ”表示投影轴的四分之一周期减去坐标变量;“+”或“-”是表示某等效点的投影轴坐标为正变量或负变量。此外,投影图上的等效点均以圆圈“○”表示,当两个等效点投影在同一位置时,则以两个半圆表示,其中一个半圆附加小点“①”。

1.3.2 平移轴

平移轴是一条直线,图形沿此直线移动一定距离,可使等同部分重合,也就是图形复原。晶体结构沿着空间格子中的任意一行列移动一个或若干个结点间距,可使每一质点与其相同的质点重合。因此,空间格子中的任一行列代表平移对称的平移轴。空间格子即晶体内部结构在三维空间呈平移对称规律的几何图形。这一对称变换中,能够使图形复原的最小平移距离,称为平移轴的移距。任何晶体结构中的任意行列方向皆是平移轴。

1.3.3 滑移面

滑移面亦称像移面,是一个假想的平面,当沿此平面反映,并平行此平面移动一定距离后,整个结构得到重复。滑移面是一种复合的对称要素,其辅助几何要素有两个:一个假想的平面和平行此平面的某一直线方向。相应的对称变换为:对于此平面的反映和沿此直线方向平移的联合,平移的距离称为移距。 a 、 b 、 c 、 n 滑移所具有的平移操作,其移距是指定方向周期的一半,而 d 滑移的移距为 $t/4$ 的周期。按照滑移方向和移距可分为表1.8的几种形式。

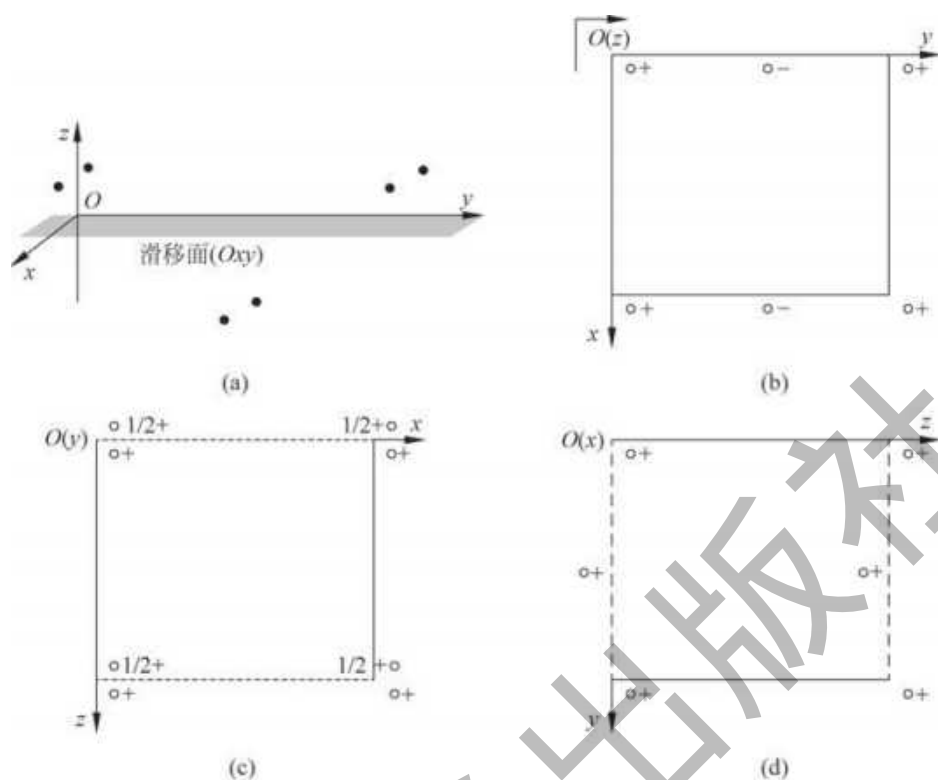
表 1.8 滑移面的滑移方向和移距

滑 移 面	滑移方向和移距
a 、 b 、 c 滑移	沿 a 、 b 、 c 轴向滑移, $a/2$ 、 $b/2$ 或 $c/2$
n 滑移(对角线滑移)	沿对角线方向滑移, $(a+b)/2$ 、 $(b+c)/2$ 、 $(a+c)/2$ 或 $(a+b+c)/2$
d 滑移(金刚石型滑移)	沿对角线方向滑移, $(a+b)/4$ 、 $(b+c)/4$ 、 $(a+c)/4$ 或 $(a+b+c)/4$

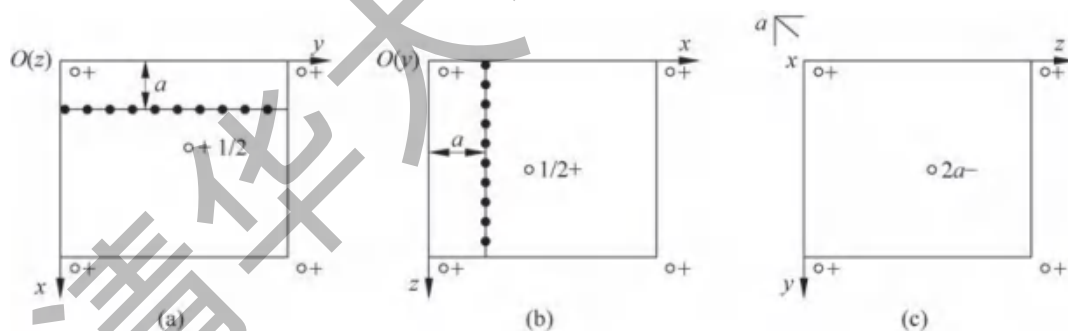
我们以 b 滑移为例,来理解滑移面操作。

图1.18(b)中“ $\rightarrow$ ”表示滑移面平行于投影面的 $a/2$ 、 $b/2$ 或 $c/2$ 滑移,箭头方向表示滑移方向;如图1.18(c)所示,以点线“-----”表示 a 、 b 、 c 滑移面在投影面上的垂直投影,滑移方向是垂直于投影面的方向滑移 $1/2$ 的周期;而图1.18(d)中,以长断线“----”表示 a 、 b 、 c 滑移面在投影面上的垂直投影,沿着断线方向滑移 $1/2$ 的周期。

垂直投影于投影面(纸面)的 n 滑移面用点划线“—•—•—•—•—”表示,如图1.19(a)和(b)所示。滑移面的平移操作是沿着两个平行于滑移面的周期方向进行的,即沿着水平方向的周期和垂直方向的周期同时进行滑移,平移量均为 $1/2$ 周期。平移操作是沿着这两个周期的对角线方向的周期上进行平移量为 $1/2$ 周期的操作。当 n 滑移面平行于投影面时如图1.19(c)所示,用“ ∇ ”符号来表示,在此符号旁边的 a 表示滑移面高度。此时一般位置的等效点系为 $(x, y, z) \xrightarrow{n(ayz)} (2a-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z)$ 。

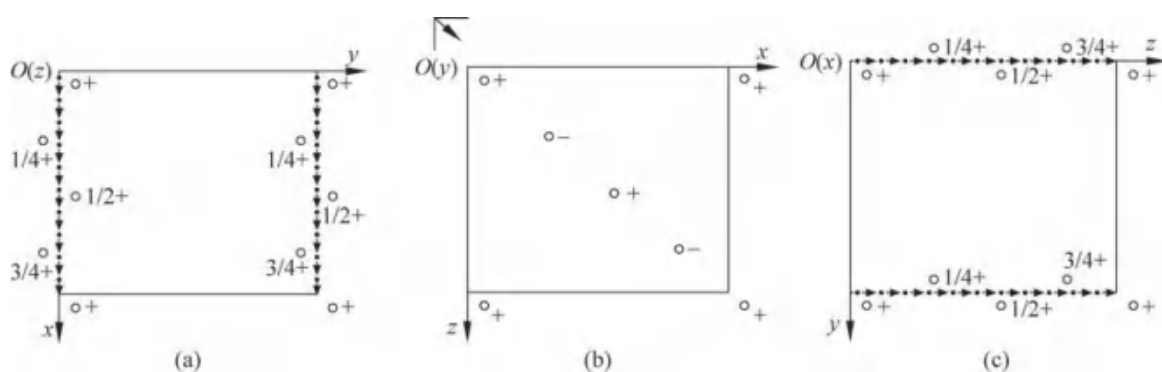
图 1.18 具有 Oxy 滑移面的 $b/2$ 滑移沿 x, y, z 轴的投影示意图

(a) $b/2$ 滑移的空间示意图; (b) 沿 z 轴投影;
(c) 沿 y 轴投影; (d) 沿 x 轴投影

图 1.19 当具有与 x 轴垂直并且截距为 a 的滑移面时, 等效点的分布

(a) 沿 z 轴投影; (b) 沿 y 轴投影; (c) 沿 x 轴投影

如图 1.20(a)和(c)所示,垂直于投影面的 d 滑移面,用点和箭头相隔“ $\rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet \rightarrow \bullet$ ”表示,箭头方向表示滑移方向, d 滑移面平移操作所施行的平移方向与 n 滑移相同,都是沿两个周期的对角线方向,但其平移量为 $1/4$ 周期,因此 d 滑移具有方向性。 d 滑移只能出现在面心立方空间点阵。“ $\nearrow$ ”和“ $\nwarrow$ ”表示滑移面平行于投影面的 d 滑移,如图 1.20(b)所示。当滑移面为 xOz 时它的一般等效点系为 $\left(x, y, z; \frac{1}{4} + x, \bar{y}, \frac{1}{4} + z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z; \frac{3}{4} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} + z\right)$ 。

图 1.20 当 d 滑移的滑移面为 xOz 时等效点的分布(a) 沿 z 轴投影; (b) 沿 y 轴投影; (c) 沿 x 轴投影

1.3.4 螺旋轴

螺旋轴为晶体结构中一条假想的直线,当晶体结构围绕此直线旋转一定角度,并平行此直线平移一定距离后,结构中的每一质点都与其相同的质点重合,整个结构也自相重合。螺旋轴是一种复合对称元素,其辅助几何要素为一条假想的直线及与之平行的直线方向。相应的对称操作为绕此直线旋转一定的角度和沿此直线方向平移的联合。螺旋轴的国际符号一般写为 n_s , n 为轴次, s 为小于 n 的正整数。螺旋轴 n_s 的对称操作为旋转与平移的复合操作。几何晶体学中已证明,在晶体中对称轴的轴次 n 只能是 1、2、3、4、6,共 5 种,其基转角 α 相应地为 360° 、 180° 、 120° 、 90° 和 60° 。其他轴次和基转角的对称轴不可能存在。每一种螺旋轴的性质是由它的轴次 n 和沿轴平移基本矢量 $\mathbf{R}$ 决定的。如果沿轴方向的点阵周期是以基本周期矢量 $\mathbf{t}$ 表示,那么各种螺旋轴的沿轴基本平移矢量可以表示为 $\mathbf{R} = s\mathbf{t}/n$, 其中 n 为轴次, s 是正整数 ($s < n$), 当 $s = n$ 时,螺旋轴变成旋转对称轴。例如螺旋轴 6_1 , 基转角 $= 360^\circ/6$, 国际符号的下标 $s=1$, 沿轴平移基本矢量 $\mathbf{R} = \mathbf{t}/6$, 所以螺旋轴 6_1 所具有的对称操作是每绕轴旋转 60° , 同时沿轴平移 $1/6$ 周期。螺旋轴的旋转前进方向应遵循右手螺旋定则。

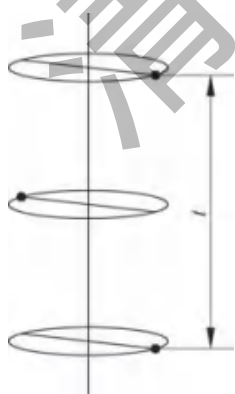


图 1.21 二次螺旋轴示意图

二次螺旋轴: 如图 1.21 所示,二次螺旋轴只有 2_1 螺旋轴,最小基转角为 180° ,沿轴的基本平移矢量为 $\mathbf{R} = \mathbf{t}/2$ 。由于二次螺旋轴左旋和右旋等效,所以不加区分。二次螺旋轴的图形符号为“ $\bar{2}$ ”。

三次螺旋轴: 三次螺旋轴共有两种,即 3_1 和 3_2 螺旋轴。 3_1 螺旋轴符合右手旋进定则,如图 1.22(a)所示。 3_2 螺旋轴如图 1.22(c)所示,旋转的基转角为 120° ,沿轴的基本平移矢量为 $\mathbf{R} = 2\mathbf{t}/3$,这样 1 点按照 3_2 螺旋轴的对称操作会产生 $1'$ 、 $1''$ 和 $1'''$ 的三个等效点。而 $1''$ 点是在相邻周期的等效点 2 的位置上,所以从一个周期来看,为 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1' \rightarrow 2'$ 和 $2' \rightarrow 1'' \rightarrow 2'' \rightarrow 1'''$ 两个

同样的周期结构,这一结构与图 1.22(b)一致。因此 3_1 螺旋轴是按照右手旋进定则操作,

而 3_2 螺旋轴按照左手旋进定则操作。用“ $\blacktriangleleft$ ”图形符号来表示 3_1 螺旋轴,“ $\blacktriangleleft$ ”表示 3_2 螺旋轴。

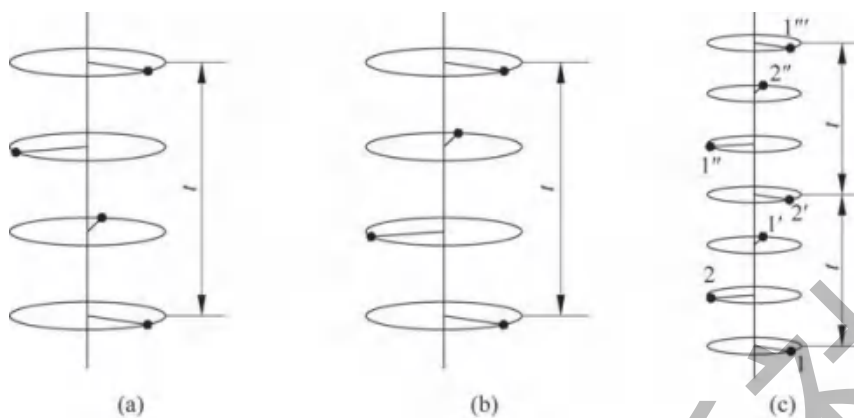


图 1.22 三次螺旋轴示意图

(a) 3_1 螺旋轴; (b) 3_2 螺旋轴; (c) 3_1 螺旋轴和 3_2 螺旋轴的旋转方式

四次螺旋轴: 有 3 种, 即 4_1 、 4_2 和 4_3 螺旋轴。四次螺旋轴的基转角为 90° , 沿轴的基本平移矢量为 $R = st/4$ 。 4_1 螺旋轴符合右手螺旋定则, 如图 1.23(a) 所示。在 4_1 螺旋轴的旋进过程中起始等效点 1, 按照 4_2 螺旋轴旋进定则依次旋进到 $1'$ 和 $1''$ 位置, 而 $1''$ 为下一周期旋进的起点, 所以 4_2 螺旋轴形成了一个双轨螺旋结构。 4_3 螺旋轴符合左手定则旋进。 4_1 、 4_2 和 4_3 螺旋轴分别采用“ $\blacktriangleleft$ ”“ $\blacktriangleleft$ ”和“ $\blacktriangleleft$ ”图形表示。

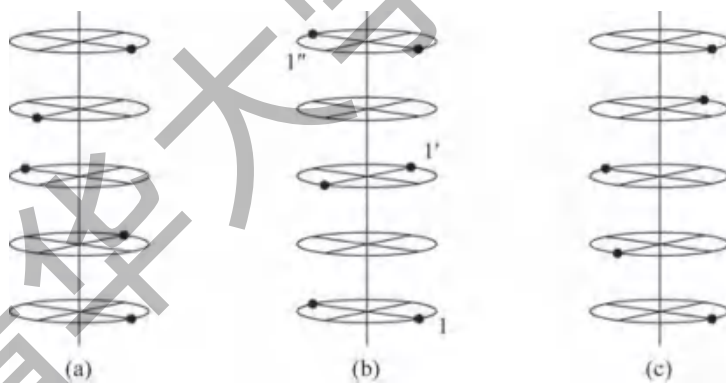


图 1.23 四次螺旋轴示意图

(a) 4_1 螺旋轴; (b) 4_2 螺旋轴; (c) 4_3 螺旋轴

六次螺旋轴: 有 5 种, 即 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 和 6_5 螺旋轴。六次螺旋轴的基转角为 60° , 沿轴的基本平移矢量为 $R = st/6$ 。 6_1 和 6_5 螺旋轴分别对应图 1.24(a) 和 (e) 的等效点分布, 右旋进和左旋进操作。 6_2 和 6_4 螺旋轴对应着图 1.24(b) 和 (d) 的等效点分布, 6_3 螺旋轴失去了二次轴和二次螺旋轴的对称特点, 但保留了三次旋转轴的性质。 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 和 6_5 的图形符号分别为“ $\blacktriangleleft$ ”“ $\blacktriangleleft$ ”“ $\blacktriangleleft$ ”“ $\blacktriangleleft$ ”“ $\blacktriangleleft$ ”。

在晶体学中存在的微观对称操作共 16 种: a 滑移、 b 滑移、 c 滑移、 n 滑移、 d 滑移, 以及 2_1 螺旋轴、 3_1 螺旋轴、 3_2 螺旋轴、 4_1 螺旋轴、 4_2 螺旋轴、 4_3 螺旋轴、 6_1 螺旋轴、 6_2 螺旋轴、 6_3 螺旋轴、 6_4 螺旋轴、 6_5 螺旋轴。

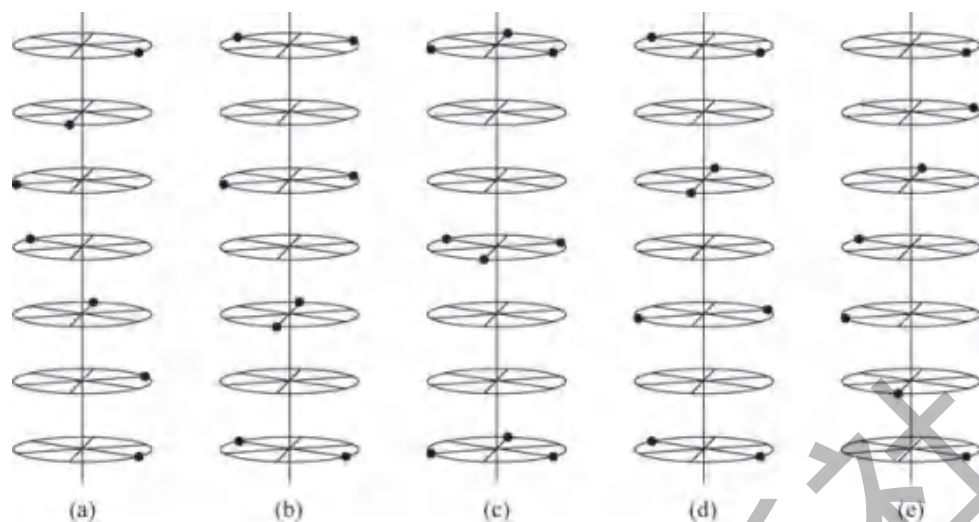


图 1.24 六次螺旋轴示意图

(a) 6_1 螺旋轴; (b) 6_2 螺旋轴; (c) 6_3 螺旋轴; (d) 6_4 螺旋轴; (e) 6_5 螺旋轴

1.4 14 种布拉维格子

1.4.1 单位格子的选择、初基格子和非初基格子

晶体的空间点阵是晶体内部结构中物质点三维周期排布的一种几何抽象,晶体结构可以分割为无限多个平行六面体——单位晶胞。单位晶胞是晶体内部结构的最小单位,它的结构内容和特性充分反映了晶体内部结构。晶体的空间点阵也可以分割为无限多个与上述单位晶胞相对应的平行六面体——单位格子。单位格子是晶体点阵的最小单位,也是组成晶体点阵的基本单元。在晶体学中,对于一个三维的晶体点阵,分割单位格子的方式有无穷多种,在晶体学中晶体点阵的单位格子遵循布拉维(O. Bravais)于 1895 年提出的原则。主要内容是:

- (1) 所选择的平行六面体的特征必须与整个晶体点阵的晶系特征(6 参量和晶体对称特征)完全一致;
- (2) 所选择的平行六面体中各棱之间的直角数目最多,不为直角者应尽量接近于直角;
- (3) 满足上述条件时,所选择的平行六面体的体积应该最小。

如果不考虑格子的几何形状(即 a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 、 γ 6 个参量),只考虑格子中阵点的排列方式,可以将 14 种布拉维格子分为两大类:初基格子和非初基格子。

初基格子(primitive lattice,用英文字母 P 表示)又称为简单格子(图 1.25(a)),其阵点的分布特点是只在平行六面体的 8 个顶角上存在阵点,没有其他附加的阵点。由于每一个顶角上的阵点在晶体点阵中为相邻的 8 个等同的六面体所有,所以每一个格子对于顶角上的阵点只占有 $1/8$,因此初基格子在晶体阵点中具有阵点数目为 $n=8 \times 1/8=1$ 。初基格子中,阵点与阵点之间具有点阵周期的平移关系,其中, a_0 、 b_0 、 c_0 是格子的 3 个基本周期长度,也是周期平移矢量的基本单位。