自学之友

晶体学 14种空间点阵型式的对称性分析与导出

齐兴义
(北京航空航天大学化学与环境学院　北京 100191)

摘要　依据 7个晶系的特征对称元素和正当点阵单位的划分规则,分析了各晶系空间点阵型式的生成过程,从而确定晶体学 14种空间点阵型式 (简立方 (*cP*)、体心立方 (*cI*)、面心立方 (*cF*)、简六方 (*hP*)、简四方 (*tP*)、体心四方 (*tI*)、*R*心六方 (*hR*)、简正交 (*oP*)、*C*心正交 (*oC*)、体心正交 (*oI*)、面心正交 (*oF*)、简单斜 (*mP*)、*C*心单斜 (*mC*)和简三斜 (*aP*))是合理的逻辑演绎结果。

晶体是由微观粒子 (原子、离子或分子)在三维空间周期性地重复排列而形成的固体物质,与晶体结构周期性对应的一个重要数学概念为点阵。依据特征对称元素,晶体分为 7个晶系 (立方、六方、四方、三方、正交、单斜和三斜),依据特征对称元素和正当点阵单位的划分规则,晶体的点阵分为 14种空间点阵型式 (简立方 (*cP*)、体心立方 (*cI*)、面心立方 (*cF*)、简六方 (*hP*)、简四方 (*tP*)、体心四方 (*tI*)、*R*心六方 (*hR*)、简正交 (*oP*)、*C*心正交 (*oC*)、体心正交 (*oI*)、面心正交 (*oF*)、简单斜 (*mP*)、*C*心单斜 (*mC*)和简三斜 (*aP*))。法国科学家 Bravias于 1866年推导出上述 14种空间点阵型式,故 14种空间点阵型式又称为 Bravias点阵型式。然而,14种空间点阵型式的严格数学推导过程繁杂冗长,致使国内外许多有关晶体学、固体化学和结构化学的教材只是列举 14种空间点阵型式,而对其来龙去脉或是只做部分说明,或无任何解释[1-5]。

正当点阵单位的划分规则共有 4条,分别是:①选择最高轴次的对称轴方向为晶轴矢量 (正当点阵单位的棱边矢量)方向;②正当点阵单位应能反映点阵的点对称性;③尽可能使晶轴矢量相互交成直角;④在满足以上 3个规则的前题下,正当点阵单位的平行六面体单元所含的点阵点应为最少或平行六面体单元的体积为最小。

本文以 7个晶系的特征对称元素和正当点阵单位的划分规则为逻辑分析的基础,全面阐述各晶系的合理空间点阵型式。作为教学总结,作者希望本文对国内同仁的相关化学教学能有启发与帮助。

1　立方晶系

立方晶系的特征对称元素为 4 ×3,空间点阵型式有简立方 (*cP*)、体心立方 (*cI*)和面心立方 (*cF*),所属点群为 O_h。以 *cP*为例,4 ×3在三维空间的配置如图 1所示。由图 1可见,4 ×3分别贯穿 *cP*的顶角点阵点,如图 1所示的特征对称元素配置同样适用于 *cI*和 *cF*。

与正交晶系相比,立方晶系无 *C*心格子,原因是立方晶系的 4 ×3所产生的特征对称性不允许出现 *C*心立方,即立方晶系的特征对称性不允许在 *cP*的上下两个底的几何中心再各加

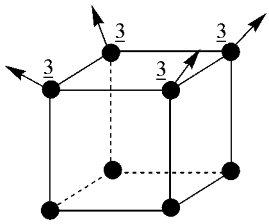

图 1　立方晶系的 cP 和 4 × 3

上一个点阵点。需指出的是若加 C 心于 cP,得到的无限点集合——“C 心立方(cC)”亦为一点阵。如图 2 所示,“cC”的特征对称元素不是 4 × 3,而是 1 × 4,所属点群为 D_{4h}。显然,在 4 对称性不降低的条件下,依据正当点阵单位的划分规则④,可将“cC”(含 2 个点阵点)经图 2 所示的划分转变成简四方(tP(含 1 个点阵点))。“cC”和“C 心四方(tC)”有相同的对称性,“tC”的划分见本文第 3 部分(四方晶系)。

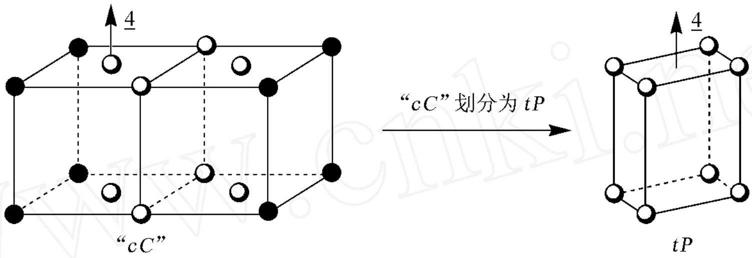

图 2　“C 心立方(cC)”和简四方(tP)

2　六方晶系

六方晶系的特征对称元素为 1 × 6,空间点阵型式只有简六方(hP),所属点群为 D_{6h}。6 和 hP 在三维空间的配置如图 3 所示。因受 6 特征对称性的限制,六方晶系无任何加心(C 心、I 心和 F 心)空间点阵型式。以加 C 心为例,与 cP 加 C 心相同,hP 经加 C 心得到的“C 心六方(hC)”虽为一点阵,但已无 6。如图 4 所示,因 C 心的加入,“hC”沿晶轴矢量 c 方向的对称轴是 2,所属点群为 D_{2h},划分出的正当点阵单位为简正交(oP)。

作为一般规律,可以证明由加 C 心、I 心或 F 心于 7 个晶系的素格子而得到的无限点集合仍为一点阵,经加 A-B 心、A-C 心或 B-C 得到的无限点集合则不是点阵(A-B 心格子的加心方式是在素格子的平行六面体的前后面和左右面的几何中心同时加点,而不在上下两个底的几何中心加点的一种加点方式)。

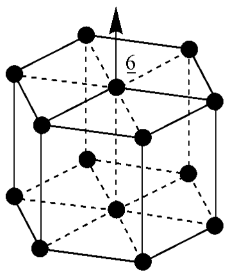

图 3　六方晶系的 hP 和 1 × 6

因此,加 I 心和 F 心于 hP 而得到的无限点集合“体心六方(hI)”和“F 心立方(hF)”均为

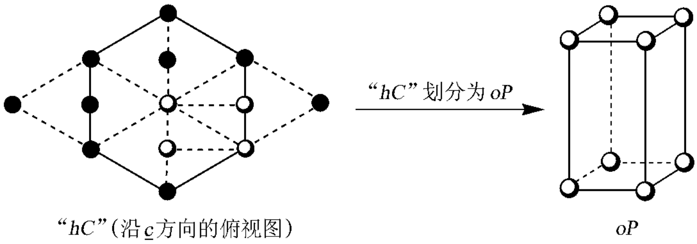

图 4 "C心六方(hC)"和简正交(oP)

点阵，所属点群为 D_{2h}（图 5和图 6）。经图 5和图 6所示的划分，"*hI*"和"*hF*"分别转变成面心正交（*oF*）和体心正交（*oI*）。

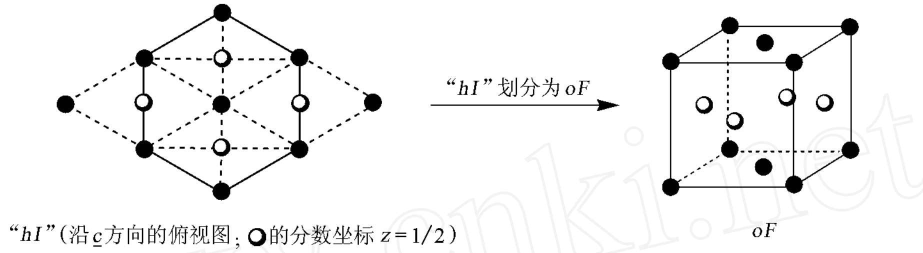

图 5 "体心六方(hI)"和面心正交(oF)

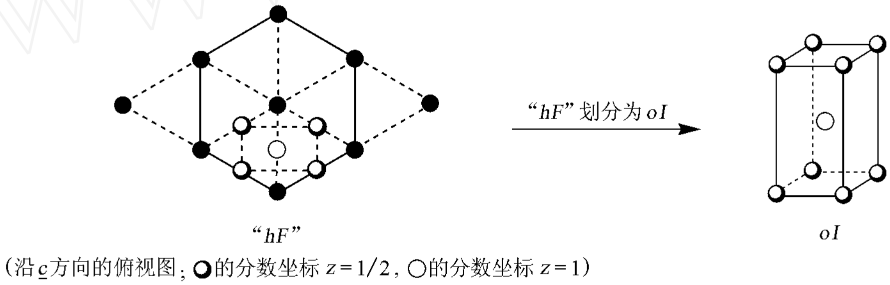

图 6 "面心六方(hF)"和体心正交(oI)

3 四方晶系

四方晶系的特征对称元素为 1 × 4，空间点阵型式有简四方（*tP*）和体心四方（*tI*），所属点群为 D_{4h}。*tI*和 *tP*的几何关系如图 7所示。与 *cP*和 *hP*加 *C*心不同，四方晶系的 4特征对称性允许加 *C*心或 *F*心于 *tP*，加心后的点阵所属点群仍为 D_{4h}。众所周知，四方晶系的合理空间点阵型式无"*C*心四方（*tC*）"和"面心四方（*tF*）"。如图 8和图 9所示，"*tC*"和"*tF*"所含点阵点数分别为 2和 4。在 4对称性不变的条件下，依据正当点阵单位划分规则④，可将"*tC*"和"*tF*"分别划分为 *tP*（含 1个点阵点）和 *tI*（含 2个点阵点）。

4 三方晶系

三方晶系的特征对称元素虽为 1 × 3，但空间点阵型式却有简六方（*hP*）和 *R*心六方（*hR*），所属点群分别为 D_{6h}和 D_{3d}。由三方晶系产生的 *hP*不构成新的空间点阵型式，其加心结果已在本文第 2部分（六方晶系）做了讨论。*hR*为含有 3个点阵点的复单位，沿晶轴矢量 *c*方向有

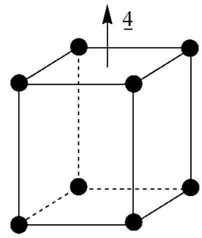

图 7　四方晶系的 hP和 1 ×4

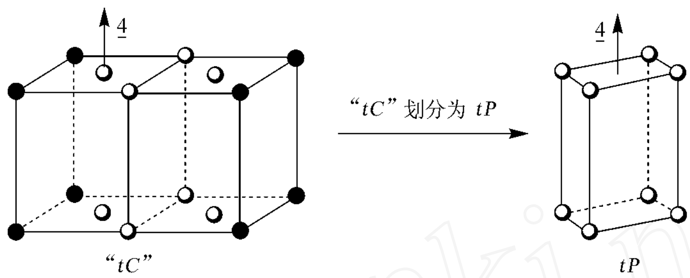

图 8　“C心四方 (tC)”和简四方 (tP)

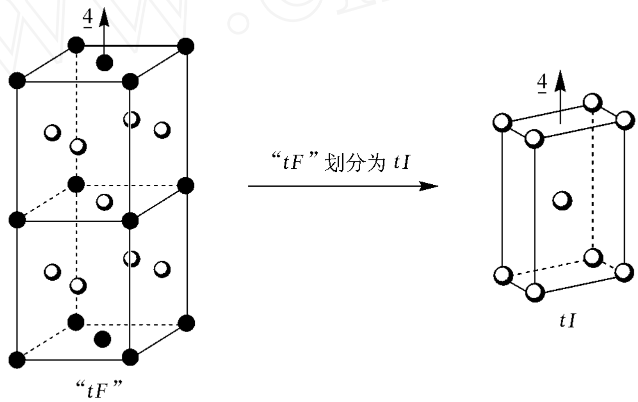

图 9　“面心四方 (tF)”和体心四方 (tI)

1 ×3轴。如图 10所示, *hR* 可凭借正六棱柱划分出只含有 1个点阵点的菱面体素单位(Rhombohedral *P*)。因此, *hR*的加心即转化为 Rhombohedral *P*的加心。

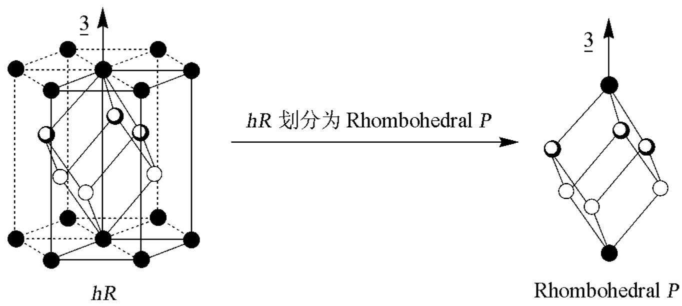

图 10　R心六方和菱面体素单位

对于 Rhombohedral P,三方晶系的$\bar{3}$轴向不是平行于构成菱面体的边棱矢量,而是平行于 3 个边棱矢量的合矢量方向。如图 11所示,$\bar{3}$平行于 Rhombohedral P沿竖直方向上的两个点阵点连线。因 Rhombohedral P有对称元素关系: $\bar{3} = 3 + i$,故$\bar{3}$为一 3重反轴($\bar{3}$),构成 Rhombohedral P的 8个点阵点沿$\bar{3}$轴向呈乙烷的交叉式构象。三方晶系的$\bar{3}$不允许加 C心于 Rhombohedral P;若加 C心,则得到的"C心菱面体(rC)"已无$\bar{3}$和其他轴对称性,所属点群为 C_i。如图 12所示,"rC"实为简三斜(aP)。

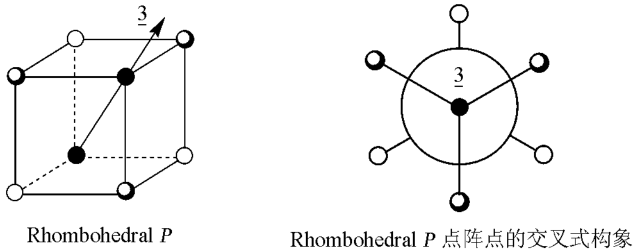

图 11 菱面体素单位和点阵点的交叉式构象

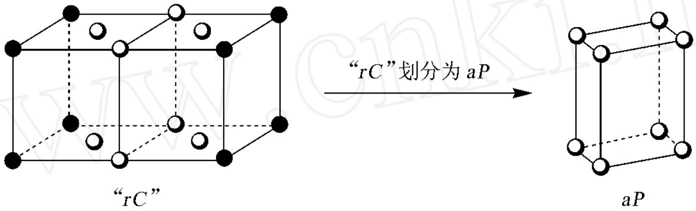

图 12 "C心菱面体(rC)"和简三斜(aP)

三方晶系的$\bar{3}$允许加 I心或 F心于 Rhombohedral P,加心后得到的"体心菱面体(rI)"和"面心菱面体(rF)"所含的点阵点分别为 2和 4,所属点群为 D_{3d}。由"rI"划分出 Rhombohedral P所凭借的几何图形较为复杂,首先需在毗邻"rI"的前、上和右 3个方向同时添加 3个"rI"平行六面体单元,之后沿$\bar{3}$轴向确定且保留呈乙烷的交叉式构象的 8个点阵点,去除其他点阵点,即得 Rhombohedral P(图 13)。"rF"沿$\bar{3}$轴向的顶角点阵点和 6个面心点阵点呈乙烷的交叉式构象,故可直接从"rF"划分出 Rhombohedral P(图 14)。最后,经"rI"和"rF"得到的 Rhombohedral P可再凭借相应的正六棱柱分别转化为 hR,其结果是 hR点阵结构——Rhombohedral P的加心不会产生新的空间点阵型式。

5 正交晶系

正交晶系的特征对称元素为 3 ×2或 2 ×m。在所有 7个晶系中,正交晶系空间点阵型的种类最为丰富,有简正交(oP)、C心正交(oC)、体心正交(oI)和面心正交(oF),4空间点阵型式属点群为 D_{2h}。与"cC"、"hC"、"tC"和"rC"不同,由于受限于正当点阵单位划分规则②和③,oC不可经类似的划分而转变成 oP或其他对称性较低的素格子[2-3]。

6 单斜晶系

单斜晶系的特征对称元素为 1 ×2或 1 ×m,空间点阵型式有简单斜(mP)和 C心单斜(mC),所属点群为 C_{2h}。在晶体定向以后,若选定 mC为一种独立的空间点阵型式,则单斜晶

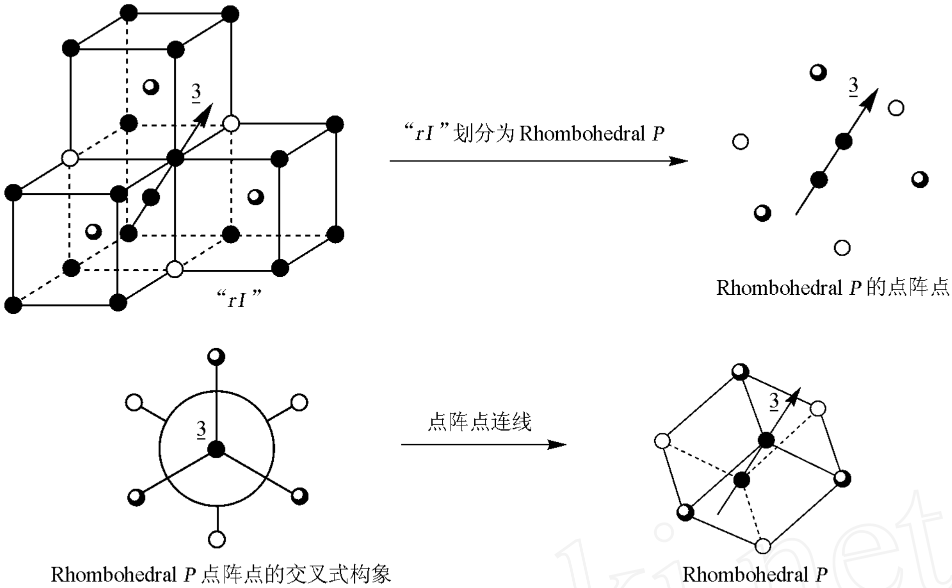

图 13 "体心菱面体(rI)"和菱面体素单位

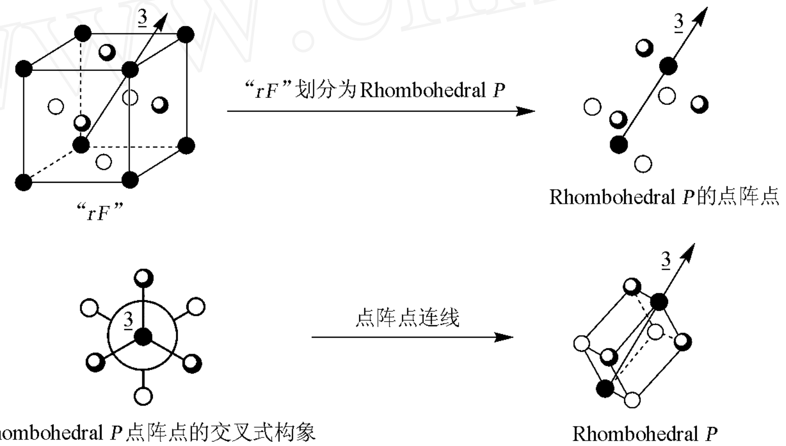

图 14 "面心菱面体(rF)"和菱面体素单位

系的特征对称元素只能是2平行于 y轴, m 垂直于 y轴 (图 15仅示出2)。

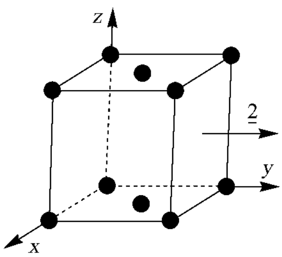

图 15 单斜晶系的 mC和 1 ×2

单斜晶系的2允许加 I心或 F心于 mP,加心后得到的"体心单斜(mI)"和"面心单斜(mF)"所含的点阵点分别为2和4,所属点群为 C_{2h}。与四方晶系和三方晶系相同,因对称性不变,"mI"和"mF"必为单斜晶系两种空间点阵型式之一,或是 mP或是 mC。如图16和图17

所示,“mI”和“mF”可转变成单斜晶系的同一种空间点型式——mC。需说明的是:为了能从“mI”划分出满足晶体学规定的 C 心单斜,在选定的平行六面单元中,需按图 16中的 mC 所示,重新配置坐标系;“mF”划分为 mC 可由两步实现,先将“mF”划分为“mI”(图 17),再将“mI”经图 16所示的划分转变成 mC。

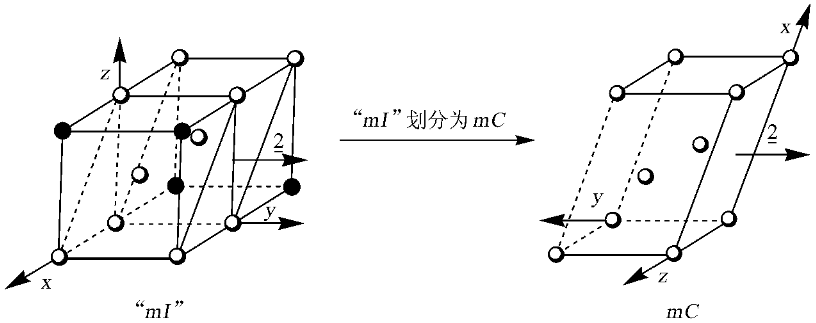

图 16 “体心单斜(mI)”和 C心单斜(mC)

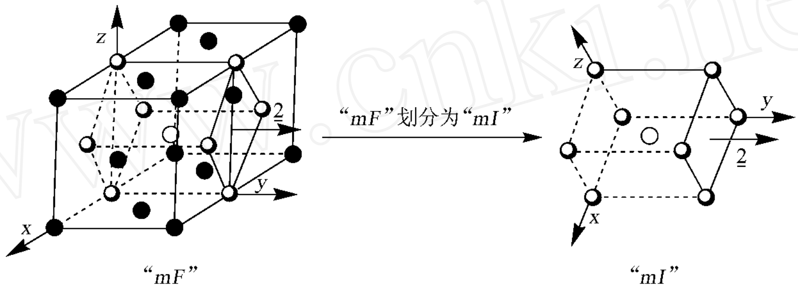

图 17 “面心单斜(mF)”和“体心单斜(mI)”

7 三斜晶系

三斜面晶系无轴对称性,特征对称元素为对称中心(i),空间点阵型式只有简三斜(aP),所属点群为 C_i。因无轴对称性的限制,三斜晶系的 3种复格子(C心、I心和 F心)均可拆分成只含有一个点阵点的素格子——aP。

综上所述,满足点阵定义、晶系特征对称性和正当点阵单位划分规则的晶体学空间点阵型式只有 14种。关于以各晶系的素格子为基础,加 A心或 B心及任意加点的分析与讨论不在此赘述。

本文得到北京航空航天大学首届研究生精品课程(固体化学)建设项目资助,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1978

[2] 俞文海. 晶体结构的对称群. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1991

[3] 崔秀山. 固体化学. 北京:北京理工大学出版社, 1991

[4] 郭用猷. 物质结构基本原理. 北京:高等教育出版社, 1988

[5] 周公度,段连运. 结构化学基础. 第 3版. 北京:北京大学出版社, 2002