晶体几何系列之一 晶体的点群与空间群*

曹则贤†
(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2019－01－11收到
† email：zxcao@iphy.ac.cn
DOI：10.7693/wl20190207

摘 要 晶体具有规则的外形，来自内部原子的规则排列。晶体具有最小的重复单元，是由最小重复单元在三维空间堆积起来的，即晶体具有平移对称性。对称性可以用群这个数学概念来表征。平移对称性限制了晶体重复单元只有n=1，2，3，4，6次转轴，因此晶体只有32种点群(单胞的对称性)。32种点群同三维空间中平移操作的组合，决定了晶体只有230种空间群。不管有多少种具体的晶体，按照对称性分类只有230种。二维情形下，n=1，2，3，4，6次转轴加上镜面反映只能得到10种点群；10种点群与二维空间中的平移操作组合，只能得到17种二维空间群。远在人类有群论知识之前，许多文明都认识到了二维晶体只有17种对称性，反映在二维装饰图案比如窗棂的设计上。

1 晶体

大自然中存在许多固体，其中一些固体具有规则、美观的外形，比如见于火山口的金刚石、水晶和硫磺等，它们被称为晶体。晶体具有规则的外形，如果仔细观察，会发现其小面之间成恒定的夹角，与晶体大小无关(图1)。打碎的晶体小块中能看到许多相似的形状，这让人们猜测晶体具有一个最小的几何单元，称为单胞(unit cell)，晶体是单胞在三维空间中堆砌而成的，类似纸箱子堆满仓库。平行六面体(特例为正方体)，开尔文爵士的截角八面体，都能充满整个空间(图2)。由此而来的一个认识是，晶体具有平移对称性，平移对称性又决定了晶体中允许存在的转动只有n=1，2，3，4，6次转动这五种可能，这被称为晶体学限制定理。作为数学的表现是，描述晶体转动的矩阵的迹(trace of matrix)，必为整数。这个晶体学限制定理，还有个简单证明。考虑到晶体是原子层堆垛而成，故而只需考虑一个平面上的排列方式所允许的转动。平面有两个独立方向，这注定了平行四边形是平面上的单胞。画两组成一定夹角的线簇，可看到是平行四边形的单胞铺满整个平面。任意改变平行四边形的边长比和夹角，可看出这个平面铺排的花样会出现哪些转动对称性。任意的边长比和夹角，没有转动对称性，或者只有n=1次的转轴；夹角90°，边长不等，对应n=2次的转轴；夹角90°，边长相等，对应n=4次的转轴；夹角60°，边长相等，对应n=3(6)次的转轴。

平移对称性决定了晶体中只有n=1，2，3，4，6次这五种转动，这限制了晶体单胞所能具有的对称性(点群)，也就限制了单胞对称性与平移对称性的组合(空间群)。实际的三维晶体只有32种点群，230种空间群。为了理解的方便，本篇多借助二维情形展开相关讨论，二维晶体只有10种点群，17种空间群。二维的空间群又叫墙纸群(wallpaper group)，亲切吧！

2 对称性与群

对称性操作可用群的概念描述。群的概念是研究几何和代数方

图1 天然晶体：金刚石、水晶和硫磺

* 本篇内容选自作者在中国科学院大学讲授的《表面物理》研究生课程，收录入《惊艳一击——数理史上的绝妙证明》一书。

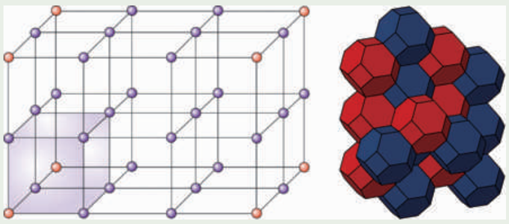

图2 正方体和截角八面体都能充满整个空间

图3 C_5对称的鸡蛋花和D_3对称的三叶草

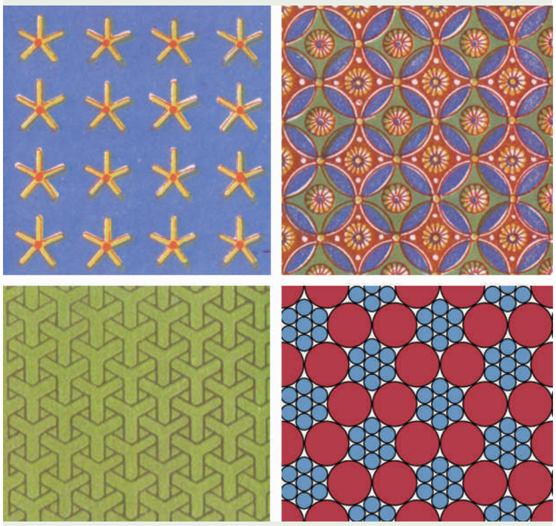

图4 空间群为pm，$p4m$，$p31m$，$p6m$的二维图案

程解的时候提出来的。若一组操作(operation，动作)满足如下四个条件：

(1)有一个单元操作I(操作以后对象不变，或者是啥也没干)；

(2)两个操作接连完成的效果等于这个集合里某个单一操作的效果(用群论语言，$G \times G \in G$)；

(3)操作满足结合律(用群论语言，$g_i(g_j g_k)=(g_i g_j)g_k$)；

(4)每一个操作都有逆操作(用群论语言，总存在$g_j = g_i^{-1}$，$g_i g_j = g_j g_i = I$)。

这一组动作就构成一个群(group)。其实，群就是一种特殊的集合，其元素间定义了满足结合律的乘法，且按照这个乘法每一个元素还都有逆。对称性操作就满足群的定义。注意，一个群元素可以表示为一个数学对象，比如矩阵，因此群是物理学研究的重要工具。

举例来说，图3左图为鸡蛋花，五瓣，绕中心轴转$2\pi/5$看不出曾有过转动。我们说(理想的)鸡蛋花具有C_5对称性，其对称群为C_5群。关于鸡蛋花的对称操作有转动0，$2\pi/5$，$4\pi/5$，$6\pi/5$和$8\pi/5$角这五种可能，可以验证它们满足群的定义。又比如图3右图中的三叶草，它的对称性和正三角形是一样，绕中心轴转$2\pi/3$角相对于过顶点的中线作镜面反映(σ-操作)，都看不出变化。(理想的)三叶草具有D_3对称性，其对称群为D_3群。关于三叶草的对称操作有转动0，$2\pi/3$，$4\pi/3$角和镜面反映σ_1，σ_2，σ_3这六种可能，可以验证它们满足群的定义。

3 二维晶体的点群与空间群

二维空间里，转动只有n=1，2，3，4，6次转轴五种可能，这构成了C_1，C_2，C_3，C_4，C_6五种点群。添加镜面反映(其实是线反映)也各只有一种可能，$D_n = C_n \otimes \sigma$，这构成了D_1，D_2，D_3，D_4，D_6五种点群。这样，二维点群总共就这么十种。此处使用Schöflies记号，下同。

已知了二维点群，使其同平移对称性结合(有时有多于一种的方式)，可以构造出二维空间群。用通俗的话来说，设想你设计平面装饰图案，你先在平面上划格子(lattice)，格子具有某种平移对称性(平移群)，然后设计重复单元(motif)，重复单元具有某种转动加镜面反映的对称性(点群)。若重复单元与格子相匹配，就可以在每个格点上放上那个重复单元，就凑成了整幅具有某种特定对称性(空间群)的图案。二维空间群(墙纸群)是建筑、服装、绘画、材料、物理等专业工人的必备知识。

现在看二维点群与二维格子构成二维空间群的具体情况。先介绍要用到的术语。C是cyclic (循环的、转圈的)的首字母，D是dihedral (二面的)的首字母，p是primitive (初级的)的首字母，c是centered (带心的) 的首字母，m代表mirror (镜面)，g代表glide (滑移面。经这个面反映后，还移动一段距离)。空间群的记号会大致告诉你晶体的对称性特征，比如pmg是初级晶格+镜面+滑移面，cmm是面心晶格(单胞是带心的长方形)+垂直方向上的镜面。二维空间群共17种可能，排列如下：

1)点群C_1，C_2，C_3，C_4，C_6分别对应空间群$p1$，$p2$，$p3$，$p4$，$p6$；

2)点群D_1对应空间群pm，pg，cm；

3)点群D_2对应空间群pmm，pmg，pgg，cmm；

4)点群D_3对应空间群$P31m$，$P3m1$；

5)点群D_4对应空间群$p4m$，$p4g$；

6)点群D_6对应空间群$p6m$。

重复单元的对称性与晶格对称性的匹配问题，高对称性的重复单元要求高对称性的格子，其中，点群

C_3，C_6，D_3，D_6要求六角格子，其单胞是夹角60°的菱形；点群C_4，D_4要求正方格子。为了加深理解，图4中给出了具有空间群的花样，读者可自己试试找出相应的重复单元和单胞。二维空间群只有17种已知有几个世纪了，它的别名墙纸群可资为证，但证明，或曰基于数学知识的列举，要等到1891年由菲德罗夫(Евгра́ф Степа́нович Фёдоров，1853—1919)给出。

4 三维晶体的点群与空间群

三维空间依然只有平面型的转动，即只有n=1，2，3，4，6次五种转动，但多了一个维度，因此就扩大了转动与镜面反映组合的可能性。转轴除了C和D的区别外，要加入镜面，可能是v(vertical，竖直的，镜面过转轴)，也可能是d(diagonal，对角的，镜面过转轴)，可能是h(horizontal，水平的，镜面垂直于转轴)。此外，还有转动与镜面反映的组合S(Spiegel，德语镜子)，以及高对称的T(tetrahedron，正四面体)和O(octahedron，正八面体)。三维点群可列举如下，C_1，C_2，C_3，C_4，C_6共五种，加h得C_{nh}五种，加v得C_{nv}五种；D_1，D_2，D_3，D_4，D_6五种，加h得D_{nh}五种，加d得D_{nd}五种，共30种。然而，在三维空间中C_{1v}=C_{1h}，D_1=C_2，D_{1h}=C_{2v}，D_{1d}=C_{2h}，而D_{4d}，D_{6d}意味着存在8-次和12-次转轴，是不允许的。排除这6种可能，实际上得到的是24种点群。加上更复杂的组合S_2，S_4和S_6；T，T_h，T_d；O，O_h，又有8种，故总共有32种点群。这32种点群，对称性高低不同，O_h，D_{6h}，D_{4h}分别占据最高端，其它低对称性点群是高对称性点群的子群，如图5。32种点群的结果，由赫赛尔(Johann Friedrich Christian Hessel，1796—1872)于1830年推导出来。

32种点群与三维空间平移对称性的组合，可得到230种空间群(若不同手征的只算一种，是219种)。三维空间群由菲德罗夫和熊夫利斯(Arthur Moritz Schönflies，1853—1928)于1891年独立地列举空间群，但各有疏漏。1892年两人在通讯中互相校正，得到了230种正确的列表。由于内容太多，此处不一一列举了。有兴趣的读者，尤其是凝聚态物理类的研究生，请参阅相关专业书籍。这中间的一个关键步骤是，确立了三维空间的格子只有14种，这是由布拉菲(Auguste Bravais, 1811—1863)于1850年完成的。所谓的布拉菲格子，是由那个根据平移能够充满空间的单胞(平行六面体)的形状加以表征的。布拉菲格子，用其单胞来指代，按照点群对称性由低到高，分别有三斜晶系/C_i一种，单斜晶系/C_{2h}两种(外加带底心的)，正交晶系/D_{2h}四种(外加带底心的，带体心的，带面心的)，四方晶系/D_{4h}两种(外加带体心的)；六角晶系/D_{3d}和/D_{6h}各一种，以及立方晶系/O_h三种(外加带体心的，带面心的)，如图6。各种教科书内鲜有排列顺序正确的图示，甚至有把三方晶系和三斜晶系并列的图解。顺便说一句，布拉菲是群论创始人之一伽罗华在巴黎工科学校的同班同学。

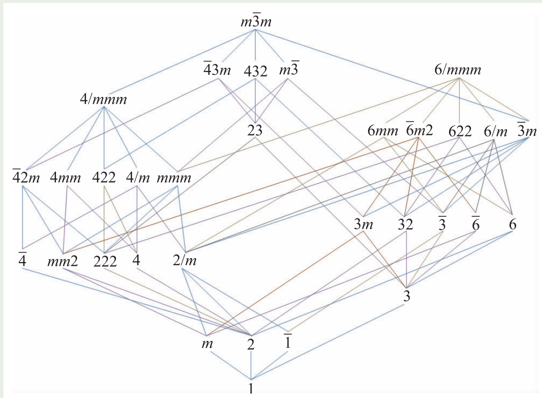

图5 32种三维空间点群的关系(此处使用的是Hermann—Mauguin记号)

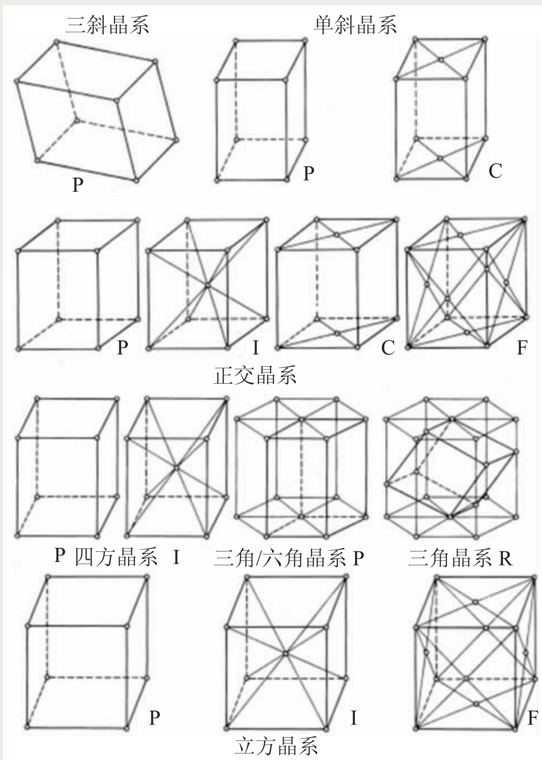

图6 从上到下按对称性排列的14种布拉菲格子

5 点群与空间群的再推导

点群与空间群的关系，来自晶体平移对称性的约束。晶体的平移

对称性宣称，若在空间某个点$r(x, y, z)$上有原子，存在三个线性不相关的基矢量a_1，a_2，a_3，在$R=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3+r$处(n_1，n_2，n_3是任意整数)，必有原子。但若将该原子放到合适的格点上，公式中的r值，以基矢量来表示，也只能是有限的几种可能(与带心的单胞或滑移面有关)。这个平移对称性限制了单胞形状的可能，也限制了点群和空间群的数目。

从数学的角度来看，晶体中的变换不改变空间中任一两点间的距离，因此它必须是取向欧几里得空间里的等距变换(group of isometries of an oriented Euclidean space)。因为原子是离散的，所以点群、空间群也是分立的(离散的、分立的，discrete)。空间群的一个元素，由(M, D)构成，其作用是等距变换$Y=M \cdot X+D$，M是个矩阵，M矩阵形成一个点群；D是个矢量，由点群和点群能匹配的晶格共同决定。考虑到平移对称性意思是$R=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3+r$中的n_1，n_2，n_3是任意整数，空间群可以看作是某些整数域上的变换群。从群论出发，硬推导出三维空间的230种可能，对谁都是挑战。熊夫利斯的导师可是大数学家库默尔(Ernst Kummer，1810—1893)和威尔斯特拉斯(Karl Weierstrass，1815—1897)，而威尔斯特拉斯可是分析学的奠基人。

2007年，David Hestenes用欧几里得空间的共形几何代数方法给出了二维、三维情形下晶系、点群和空间群的详细推导。更重要的是，还给出了各个空间群的生成元。不过，追踪过David Hestenes用几何代数重写整个物理学努力的人太少了。不知道将来是否有有能力对晶体学感兴趣的人详细讲解这项工作。

6 多余的话

晶体学群论的工作，是由一批德国和俄罗斯科学家完成的。矿物学发祥于这两个国家，相关的数学这两个国家的人有能力掌握，因此由他们构造晶体群以及考虑更高维格子、更复杂motif之晶体的群(比如色群)就是天经地义的了。他们这些工作追求的是关于物质的结构原则，结构原则同样适用于数学——结构是数学的最高原则。Some mathematical structures show up in many different contexts，under many different guises. 推导出完整的空间群是很困难的，从32种点群于1830年由一人推导出来到230种空间群于1891—1892年由两人才正确推导出来，这其中的难度可以想象。可惜这些文献多是德语和俄语的，尤其那些珍贵的俄语文献鲜有译文，现在是更没有人肯去掌握了。

还有一点难能可贵的是，德国和俄罗斯的科学家和工程师似乎有点傻傻地真心热爱科学。一个理所当然的结果是，它们的人工晶体长得非常好。俄罗斯不仅有多种系统的晶体学教科书，他们长晶体也是最棒的。看着俄罗斯人生长的一人多高的硅单晶，令人不由得肃然起敬。

固体物理学教育在吾国已经开展多年了。然而，关于晶体结构数学的介绍，基本上还只停留在固体有32种点群、230种空间群这么一句肤浅的介绍上。群论，群表示论，空间群的导出与表示，空间群在计算物理方面的应用，空间群对物质物理性质的限制，空间群对物质刺激—响应行为的限制，这些都应该成为凝聚态物理类研究生的必备知识。

2018年是一个“伤芯”之年，我们终于认识到，处于信息时代而不拥有芯片制造技术，是多么可怕。然而，芯片需要高质量的晶体，而高质量晶体的生长及其后的器件制备，是需要有懂晶体学的科学家和工程师的，这一点但愿我们将来也能认识到了。数学才是一个国家、一个民族的核心竞争力，我说的，我信。

参考文献

[1] Shubnikov A (ed.). Symmetry in science and art. Springer，1974

[2] Pólya G. Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene (关于平面上晶体对称性的类比). Zeitschrift für Kristallographie，1924，60：278

[3] Schoenflies A M. Theorie der Kristallstruktur. Gebr. Borntraeger，1923

[4] Fedorov E S. Симметрія правильныхъ системъ фигуръ(1891). David and Katherine Harker (trans.)，Symmetry of Crystals，American Crystallographic Association Monograph，No. 7，50-131，American Crystallographic Association (1971)

[5] Burckhardt J J. Zur Geschichte der Entdeckung der 230 Raumgruppen (230种空间群的发现史). Archive for History of Exact Sciences，1967，4 (3)：235

[6] Bravais A. Mémoire sur les systèmes formés par les points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. J. Ecole Polytech.，1850，19：1-128 (English：Memoir Memoir on the systems formed by points regularly distributed on a plane or in space，Crystallographic Society of America，1949)

[7] Hestenes D，Holt J. The Crystallographic Space Groups in Geometric Algebra. Journal of Mathematical Physics，1-25，January 2007