中南大学

X射线衍射分析技术

X射线晶体学基础

材料科学与工程学院

艾 延 龄

E-mail: ylai@mail.csu.edu.cn

2-1 晶体和点阵的定义

2-2 晶体中的对称元素与晶体学点群

2-3 空间点阵

2-4 倒易点阵及其在晶体几何学中的应用

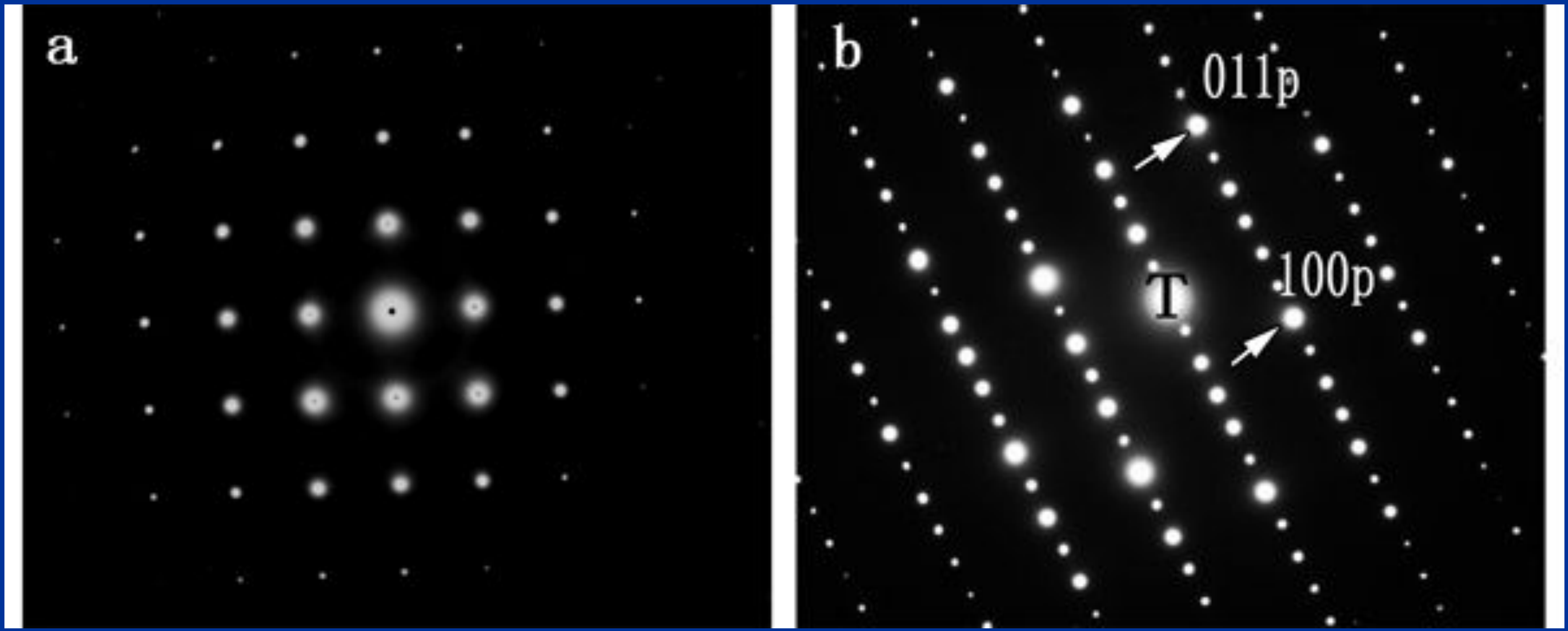
2-5 晶体投影

2-6 总结

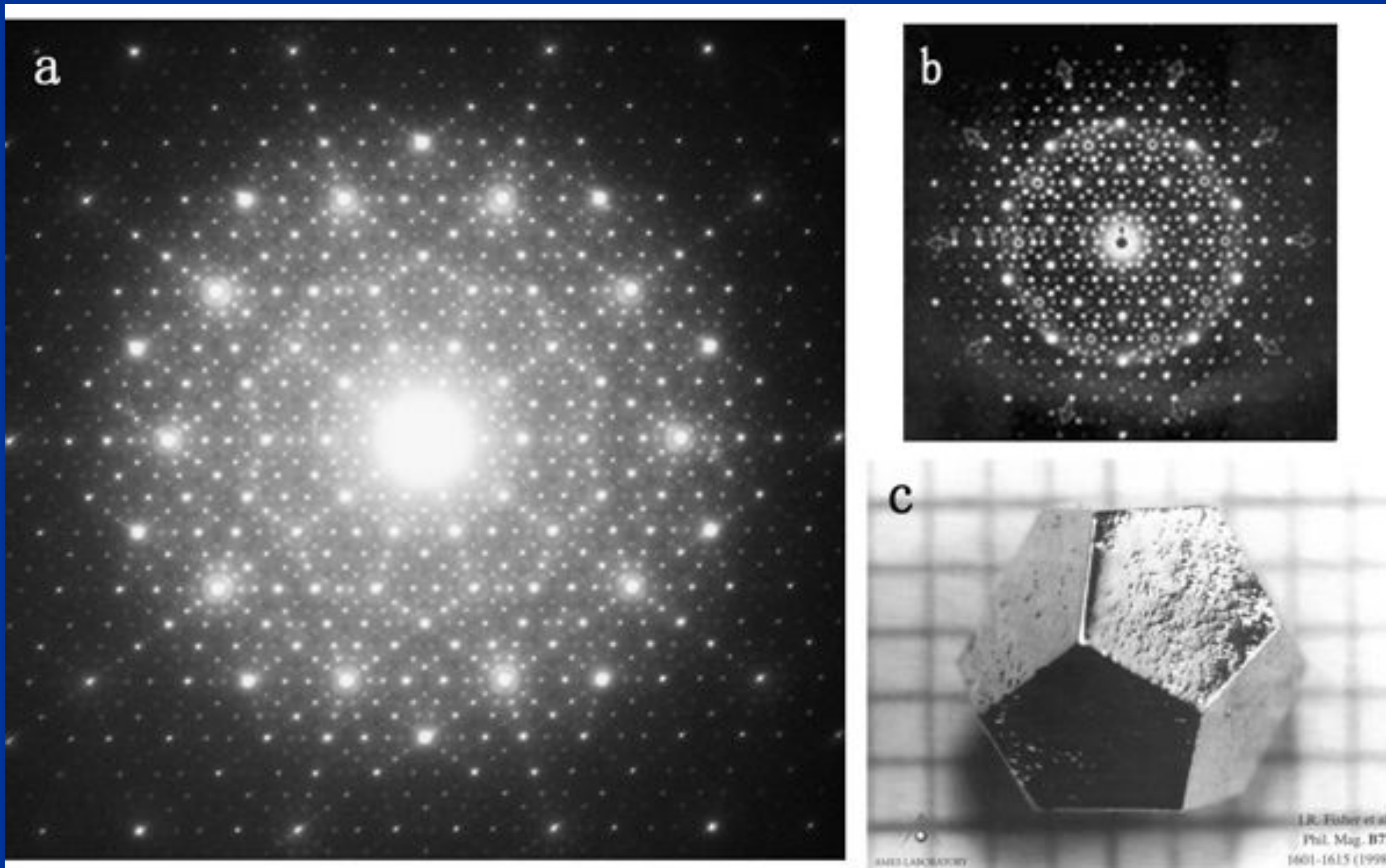
食盐

晶体的定义：

- 晶体是原子或者分子规则排列的固体；
- 晶体是微观结构具有周期性和一定对称性的固体；
- 晶体是可以抽象出点阵结构的固体。



普通晶体的衍射花样：*a*) 一般花样；*b*) 有序相花样



准晶的衍射花样与形貌示意图。 *a) Al-Ni-Co*二维十次准晶花样； *b)* 三维准晶沿五次轴得到的衍射花样； *c)* 三维准晶的外形示意图。

国际晶体学联合会下设的非周期晶体学术委员会在1992年建议，将晶体的定义改为：

晶体是能够给出明锐衍射的固体，非周期晶体是没有周期平移的晶体。

晶体的特性

1）自范性或自限性

就热力学可能性而言，任何晶态的物质总是倾向于以凸多面体的形式存在，晶体的这一性质称为自限性或自范性。

面角守衡定律：（由丹麦的斯丹诺于1669年提出）

在相同的热力学条件下，同一物质的各晶体之间比较，相应晶面的大小、形状和个数可以不同，但相应晶面间的夹角不变，一组特定的夹角构成这种物质所有晶体的共同特征。

晶体的特性

2）具有特定的熔点；

3）晶体能够产生衍射；

4）晶体的宏观均匀性：均匀性是晶体中坐标原点的任何平移后性质的不变性；

5）晶体的各向异性：晶体的物理性质随方向不同而有所差异的特性，称为晶体的各向异性。

点阵的定义：

点阵是在空间任何方向上均为周期排布的无限个全同点的集合。

与点阵有关的历史

■1830年，德国的Hessel总结出晶体多面体的32种对称类型；

■1849年，法国的布拉维确定了三维空间的14种空间点阵即14种Bravais格子；

■1887年，俄国的加多林严格推导出32个晶体学点群；

■1890~1891年，俄国的费道罗夫和德国的熊夫利斯先后独立地推导出230个晶体学空间群，建立了晶体结构理论的基本框架。

小结

- 晶体的特性：*自范性、固定的熔点、宏观均匀性、各向异性；*
- 面角守衡定律：*在相同的热力学条件下，同一物质的各晶体之间比较，相应晶面的大小、形状和个数可以不同，但相应晶面间的夹角不变，一组特定的夹角构成这种物质所有晶体的共同特征。*

2-1 晶体和点阵的定义

2-2 晶体中的对称元素与晶体学点群

2-3 空间点阵

2-4 倒易点阵及其在晶体几何学中的应用

2-5 晶体投影

2-6 总结

晶体中的对称元素

1、对称轴

若形体绕轴转过360°/n（n为整数）后即回复为自身，则该形体具有n次旋转对称，这个轴就称之为n次对称轴。n次旋转对称本身构成一个群。在晶体中，由于受平移对称的制约，只能存在1，2，3，4，6次旋转对称操作。

2、反映面

若形体中的一个面将形体分成两部分，且两部分上的点相对于该平面成镜面对称，则该平面称为该形体的反映面，以符号m表示。反映也构成群。

3、反演中心

若形体中的所有点都相对于某一点中心对称，则该点就是反演中心，用符号-1表示。

4、平移

在晶体中，沿某个周期方向平移一个或多个周期后，我们认为晶体没有发生改变，称之为平移对称。

5、旋转反演

旋转和反演的复合操作构成一个不同于旋转和反演的对称群。

6、螺旋

旋转与平行平移的组合。

7、滑移

反映与平行平移的组合

晶体学点群

将以上点对称操作任意组合，能够构成群的组合有32种，这就是晶体中能够存在的点对称操作组合，称之为晶体学点群。

旋转点群： $1;2;3;4;6;222;32;422;622;23;432$

中心对称的点群： $\bar{1}\,;\ \frac{2}{m}\,;\ \bar{3}\,;\ \frac{4}{m}\,;\ \frac{6}{m}\,;\ m\ m\ m\,;\ \bar{3}\ m\,;$

$\frac{4}{m}\,m\ m\,;\ \frac{6}{m}\,m\ m\,;\ m\ \bar{3}\,;\ m\ \bar{3}\ m$

非中心对称的点群： $m\,;\ m\ m\ 2\,;\ \bar{6}\,;\ 3\,m\,;\ 4\,m\ m\,;$

$6\,m\ m\,;\ \bar{4}\ 2\,m\,;\ \bar{6}\ 2\,m\,;\ \bar{4}\ 3\,m\,;\ \bar{4}$

小结

- 晶体中的基本对称操作只有四种，分别是：旋转、反映、反演和平移；另外旋转和反演组合可构成旋转反演对称操作，旋转和平移可以构成螺旋对称操作，反映和平移可以构成滑移对称操作；
- 将晶体中能够存在的点对称操作任意组合，能够成群的有32种，这就是32种晶体学点群；32种点群中只有11种是中心对称的点群。

2-1 晶体和点阵的定义

2-2 晶体中的对称元素与晶体学点群

2-3 空间点阵

2-4 倒易点阵及其在晶体几何学中的应用

2-5 晶体投影

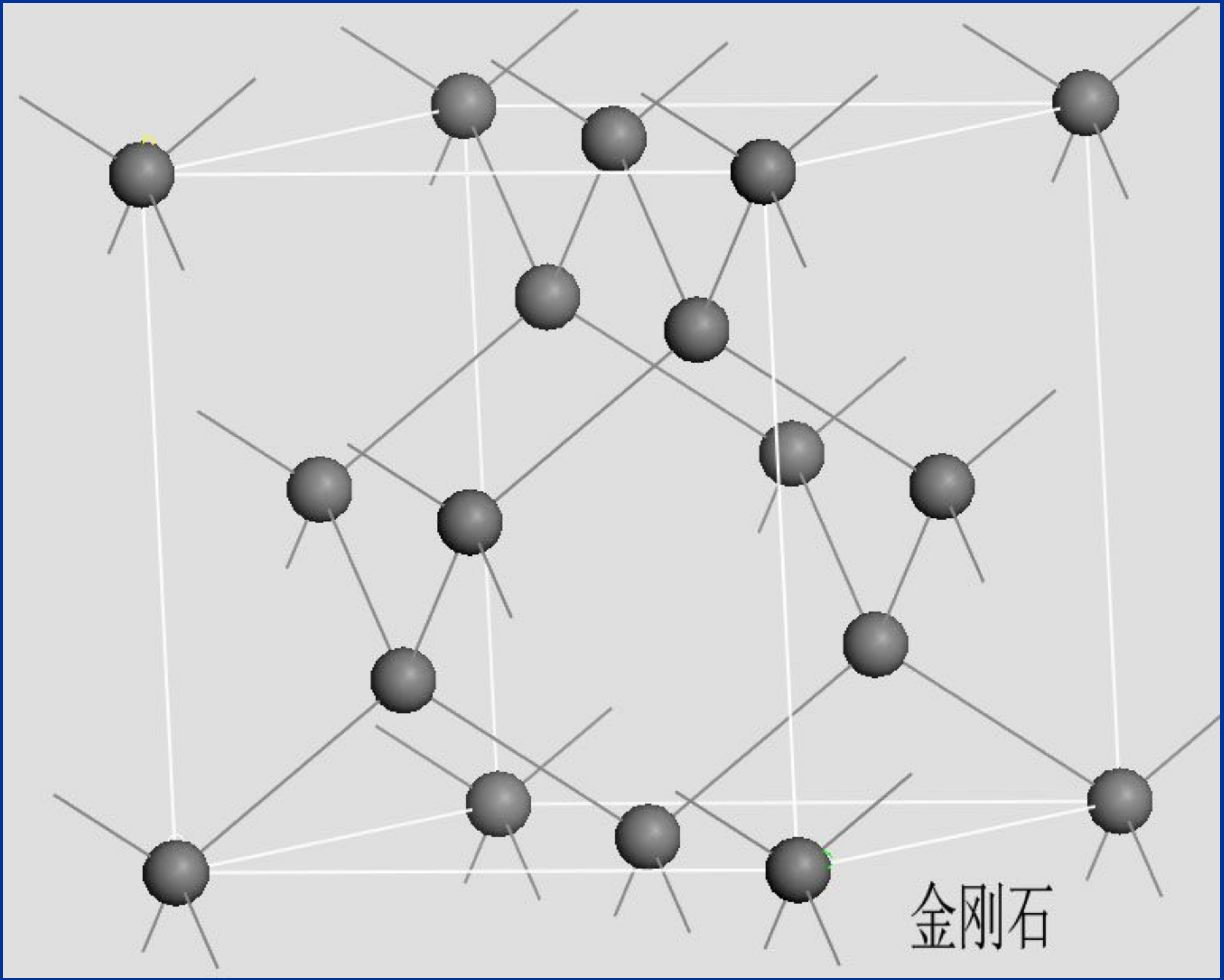
2-6 总结

空间点阵的类型

在讨论点群的时候，讲的是平移对点群对称元素的制约；当晶体中的对称元素确定以后，又会反过来制约平移群和点阵的类型！

无论晶体的点群是否具有中心对称性，当从晶体中抽象出晶体的点阵以后，其空间点阵总是中心对称的！

这是因为晶体中的原子团可以不是中心对称的，但是当将其抽象为空间点阵点以后，阵点总是中心对称的，再加上平移群也显示中心对称的特点，使得空间点阵一定是中心对称的。


金刚石

金刚石的空间群是Fd-3m，其点群是中心对称的，而硫化锌（闪锌矿）的空间群是F-43m，其点群不是中心对称的，但两者都是面心立方点阵，点阵都是中心对称的。

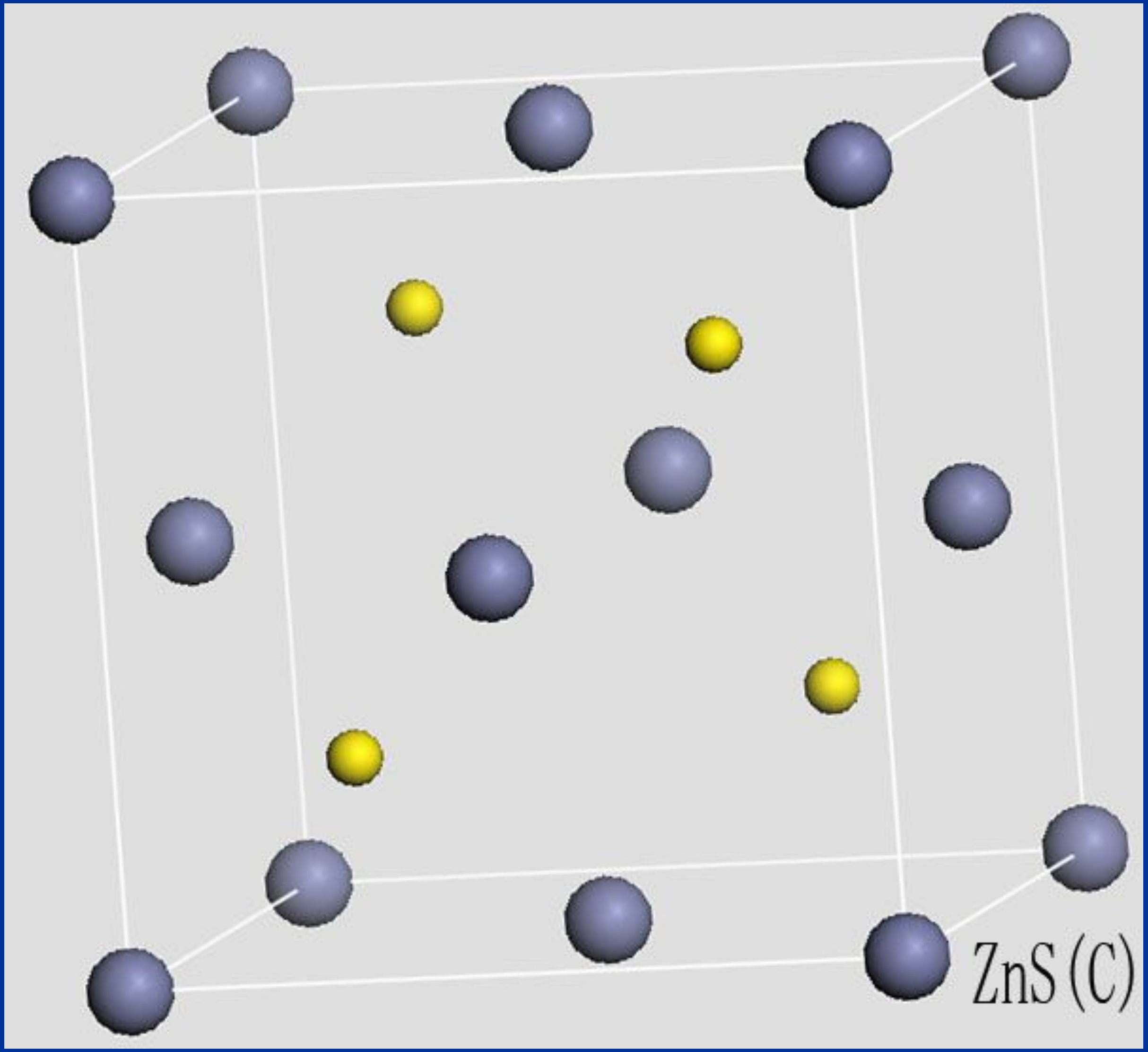


表 5-3　32 个晶体学点群按直积群的构成和中心对称与否分类表

旋转点群 G	群阶	中心对称的直积群 $G\otimes\{1, \bar{1}\}$	群阶	非中心对称的直积群 $G\otimes\{1, m\}$或 $G\wedge\{1, m\}$	群阶	其它点群
1	1	$\bar{1}=1\otimes\bar{1}$	2	$m=1\otimes m$	2	
2	2	$2/m=2\otimes\bar{1}$	4	$mm2=2\otimes m_v$	4	
3	3	$\bar{3}=3\otimes\bar{1}$	6	$\bar{6}=3\otimes m_h$ $3m=3\wedge m_v$	6 6	
4	4	$4/m=4\otimes\bar{1}$	8	$4mm=4\wedge m_v$	8	$\bar{4}$ ②
$6=3\otimes 2$	6	$6/m=6\otimes\bar{1}$	12	$6mm=6\wedge m_v$	12	
$222=2\otimes 2$	4	$mmm=222\otimes\bar{1}$	8	$\bar{4}2m=222\wedge m_d$ ①	8	
$32=3\wedge 2$	6	$\bar{3}m=32\otimes\bar{1}$	12	$\bar{6}2m=32\otimes m_h$ ①	12	
$422=4\wedge 2$	8	$4/mmm=422\otimes\bar{1}$	16			
$622=6\wedge 2$	12	$6/mmm=622\otimes\bar{1}$	24			
$23=222\wedge 3$	12	$m\bar{3}=23\otimes\bar{1}$	24	$\bar{4}3m=23\wedge m_d$	24	
$432=23\wedge 2$	24	$m\bar{3}m=432\otimes\bar{1}$	48			

注 ① 这里的 m_d 指两个 2 重轴的角平分面；这里的 m_h 是相对于主轴而言。

② 点群 $\bar{4}$ 不能写成直积的形式

表 5-4　32 个晶体学点群按 7 个晶系和对称类型分类

晶系 syngony	中心对称型 (Laue 对称型)	非中心对称 对映对称型	非中心对称 非对映对称型
三斜 triclinic	$\bar{1}$ (C_i)	1 (C_1)*	
单斜 monoclinic	$2/m$ (C_{2h})	2 (C_2)*	m (C_s)*
正交 orthorhombic	mmm (D_{2h})	222 (D_2)	$mm2$ (C_{2v})*
四方 tetragonal	$4/m$ (C_{4h})	4 (C_4)*	$\bar{4}$ (S_4)
	$4/mmm$ (D_{4h})	422 (D_4)	$4mm$ (C_{4v})*　$\bar{4}2m$ (D_{2d})
三方 trigonal	$\bar{3}$ (C_{3i})	3 (C_3)*	
	$\bar{3}m$ (D_{3d})	32 (D_3)	$3m$ (C_{3v})*
六方 hexagonal	$6/m$ (C_{6h})	6 (C_6)*	$\bar{6}$ (C_{3h})
	$6/mmm$ (D_{6h})	622 (D_6)	$6mm$ (C_{6v})*　$\bar{6}2m$ (D_{3h})
立方 cubic	$m\bar{3}$ (T_h)	23 (T)	
	$m\bar{3}m$ (O_h)	432 (O)	$\bar{4}3m$ (T_d)

注：第 3 列右侧 5 个标 * 号的群与第 4 列左侧 5 个标 * 号的群合为 10 个。**异极对称型** 点群，其对称系上总有一条直线（例如对称轴），其正负方向不等价

按点群的对称性分类

因此按点群的对称性来划分空间点阵时，只须要考虑11个中心对称的点群；另外，这11个中心对称的点群与平移群结合时，将会使其中的4个与另外4个具有完全相同的对称元素；因此只能划分出七个晶系。

七大晶系：***三斜；单斜；正交；四方；三角；六角；立方。***

按点阵的对称性分类

三维空间点阵有6个参数（*a*，*b*，*c*，α，β，γ），在一组参数下，按照对称性由低到高的顺序，依次考虑点阵的各种点群对称性，一旦不能容纳某些点群时，则变动点阵参数。这样可以得出。

七个Bravais系为：***三斜；单斜；正交；四方；菱面体；六角；立方。***

当选用能充分反映点群对称性的惯用晶胞时，可以得到14种bravais点阵

表 5-3　三维晶族、晶系、Bravais 系与惯用坐标系

1	2	3	4	5	6	7	8	9
晶族		晶系	晶类	空间群个数	惯用坐标系		Bravais 点阵	Bravais 系
名称	符号				对单胞参数的限制	待测参数		
三斜	a	三斜	$1, \bar{1}$	2	无	a, b, c α, β, γ	aP	三斜
单斜	m	单斜	$2, m, 2/m$	13	b 唯一性放置 $\alpha = \gamma = 90°$	a, b, c β	mP $mS(mC,$ $mA, mI)$	单斜
					c 唯一性放置 $\alpha = \beta = 90°$	a, b, c γ	mP $mS(mA,$ $mB, mI)$	
正交	o	正交	$222, mm2, mmm$	59	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a, b, c	oP $oS(oC,$ $oA, oB)$ oI oF	正交
四方	t	四方	$4, \bar{4}, 4/m$ $422, 4mm, \bar{4}2m,$ $4/mmm$	68	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a, c	tP tI	四方
六角	h	三角	$3, \bar{3}$ $32, 3m, \bar{3}m$	7	菱面体坐标 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	a, α	hR	菱面体
				18	六角坐标 $a = b$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	a, c	hP	六角
		六角	$6, \bar{6}, 6/m$ $622, 6mm, \bar{6}2m,$ $6/mmm$	27				
立方	c	立方	$23, m3$ $432, \bar{4}3m, m3m$	36	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a	cP cI cF	立方

14种bravais点阵示意图

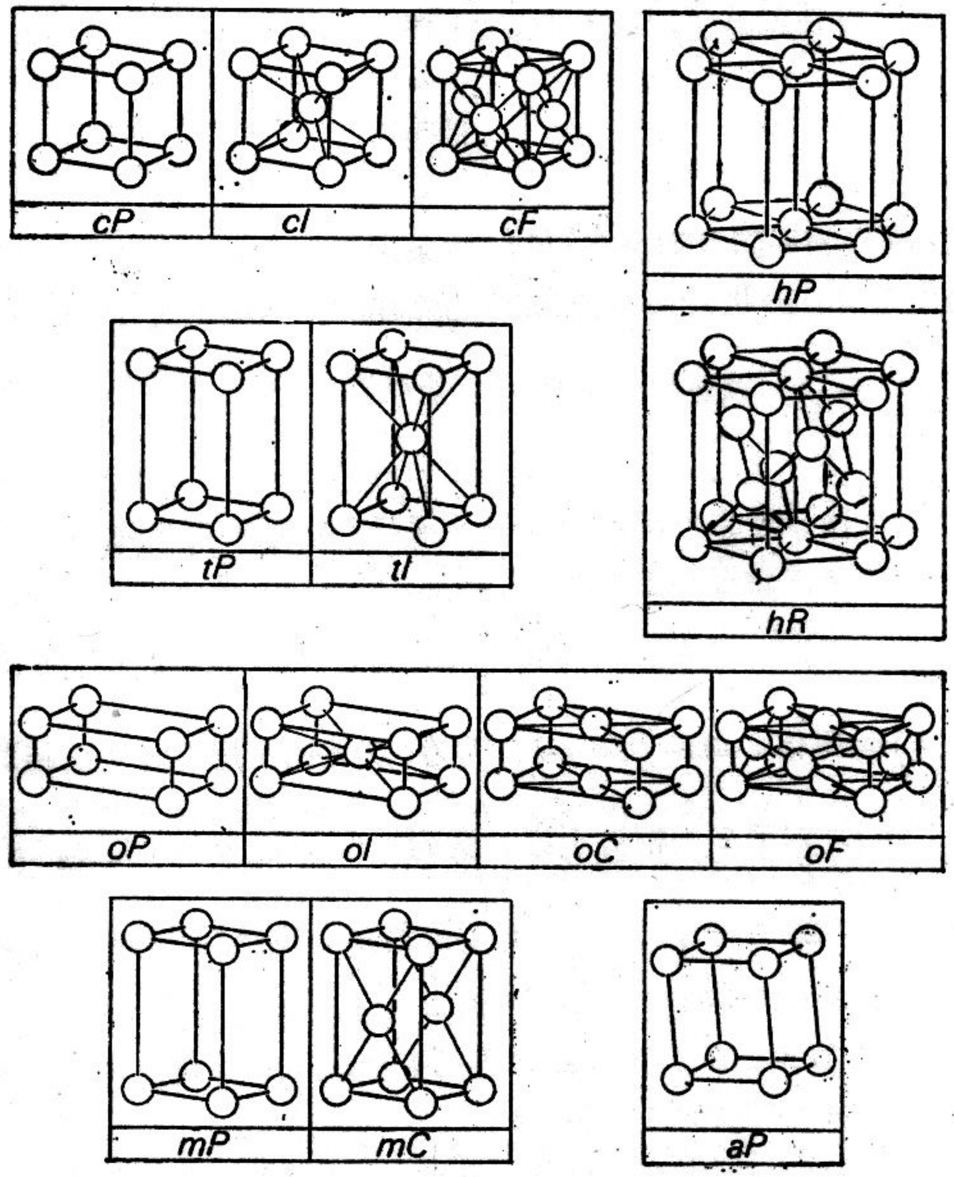


图 5-1 三维 Bravais 点阵的惯用晶胞[2]

小结

- 从点群的对称性出发，可以将空间点阵分为七个晶系，分别是：***三斜；单斜；正交；四方；三角；六角；立方。***
- 从点阵的对称性出发，可以将空间点阵分为七个Bravais系，分别是：***三斜；单斜；正交；四方；菱面体；六角；立方。***
- 当选用能充分反映点群对称性的惯用晶胞时，可以得到14种bravais点阵

2-1 晶体和点阵的定义

2-2 晶体中的对称元素与晶体学点群

2-3 空间点阵

2-4 倒易点阵及其在晶体几何学中的应用

2-5 晶体投影

2-6 总结

倒易点阵的定义

倒易点阵是相对于晶体的正空间点阵而言的，它与正空间点阵互为倒易，是一对矛盾的统一体。

倒易点阵基矢与正空间矢量间的关系是：

$$a^* = \frac{b \times c}{V}$$

$$b^* = \frac{c \times a}{V}$$

$$c^* = \frac{a \times b}{V}$$

其中V是正空间点阵单胞的体积，等于三个基矢的混合积。

$$V = a \cdot (b \times c) = b \cdot (c \times a) = c \cdot (a \times b)$$

由倒易点阵基矢的定义，容易推出：

$a^* \cdot a = 1 \quad a^* \cdot b = 0 \quad a^* \cdot c = 0$

$b^* \cdot a = 0 \quad b^* \cdot b = 1 \quad b^* \cdot c = 0 \quad V \cdot V^* = 1$

$c^* \cdot a = 0 \quad c^* \cdot b = 0 \quad c^* \cdot c = 1$

$$\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

研究倒易点阵的意义：

■利用倒易点阵可以比较方便地导出晶体几何学中的各种重要关系式；

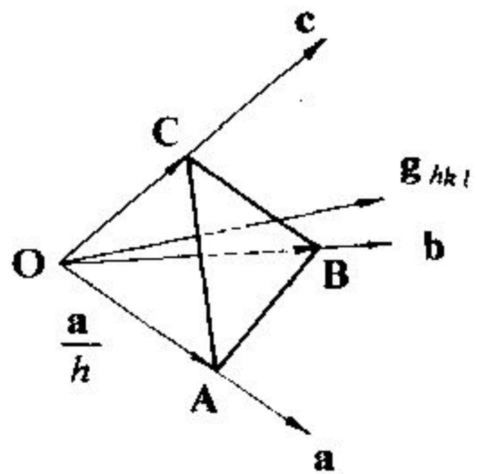
■用倒易点阵可以方便而形象地表示晶体的衍射几何学；

■在物理学中可以用倒易点阵来表示波矢。

倒易点阵的矢量$\boldsymbol{r}^*=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$在方向上与正空间的同名晶面(hkl)垂直，在数值上为正空间点阵中同名晶面(hkl)的面间距的倒数。

因为正点阵中的方向(uvw)就是点阵矢量$\mathbf{r}_{uvw}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}$；倒易点阵中的方向$[hkl]^*$也是倒易点阵矢量$\mathbf{g}_{hkl}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$。将正、倒点阵的原点放在$O$点，正点阵的基矢为$\mathbf{a}$，$\mathbf{b}$和$\mathbf{c}$，晶面$(hkl)$与基矢相交于$A$、$B$、$C$。倒易矢$\mathbf{g}_{hkl}$以原点$O$为起点。根据晶面指数的定义，有

$$OA=\frac{\mathbf{a}}{h}\qquad OB=\frac{\mathbf{b}}{k}\qquad OC=\frac{\mathbf{c}}{l}$$



倒易矢$\mathbf{g}_{hkl}$与晶面(hkl)的关系

由图得出 $AB=OB-OA$

$AC=OC-OA$

计算$\mathbf{g}_{hkl}\cdot AB=\mathbf{g}_{hkl}\cdot(OB-OA)$

将上述已知关系代入有

$$\mathbf{g}_{hkl}\cdot AB=(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)\cdot\left(\frac{\mathbf{b}}{k}-\frac{\mathbf{a}}{h}\right)$$

利用倒易点阵的定义，有 $\mathbf{g}_{hkl}\cdot AB=0$

同理可以证明 $\mathbf{g}_{hkl}\cdot AC=0$

所以 $\mathbf{g}_{hkl}\perp(hkl)$

即 $[hkl]^*\perp(hkl)$

用相似的方法可以证明 $\mathbf{r}_{uvw}\perp(uvw)^*$

$[uvw]\perp(uvw)^*$

前图中已经证明$\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl)$，因此，面$(hkl)$的面间距$d_{hkl}$就是其与基矢的截距OA在$\mathbf{g}_{hkl}$方向上的投影，即

$$d_{hkl} = \mathbf{OA} \cdot \frac{\mathbf{g}_{hkl}}{g_{hkl}} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)}{g_{hkl}} = \frac{1}{g_{hkl}}$$

所以 $d_{hkl} = \dfrac{1}{g_{hkl}}$

以同样的方法可以证明，倒易点阵的面间距d^*_{uvw}是正点阵同名矢量长度r_{uvw}的倒数，即

$$d^*_{uvw} = \frac{1}{r_{uvw}}$$

这是倒易点阵的一个重要性质

晶带轴定律

设正空间中的某一矢量为：$u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$；倒空间的任一矢量为：$h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*$；则上面两矢量的点乘为：

$$(u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c})\bullet(h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*)$$

$$=hu+kv+lw$$

当两矢量互相垂直时，其点乘为 0 ，此时有：

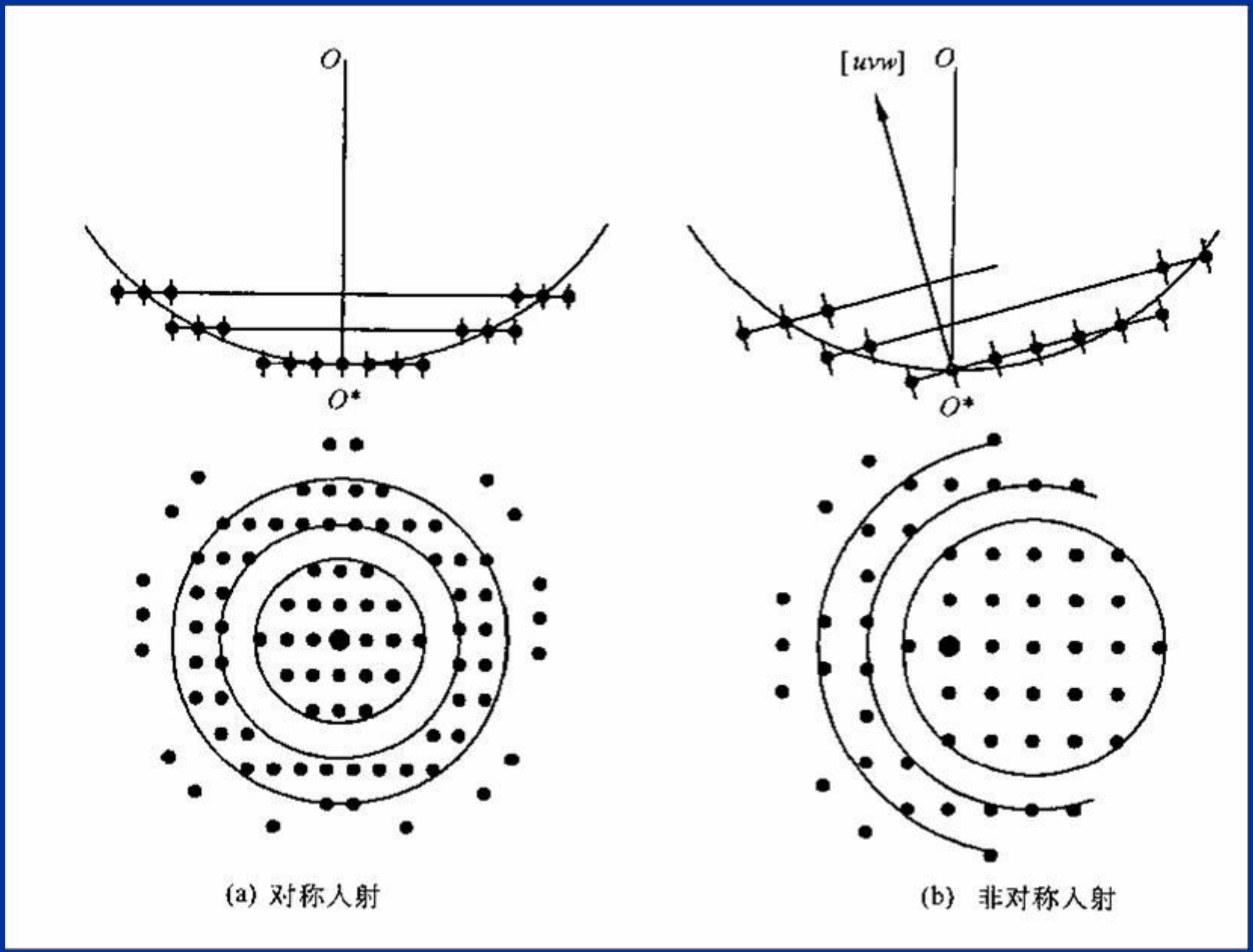
$$hu+kv+lw=0$$

$$hu + kv + lw = 0$$

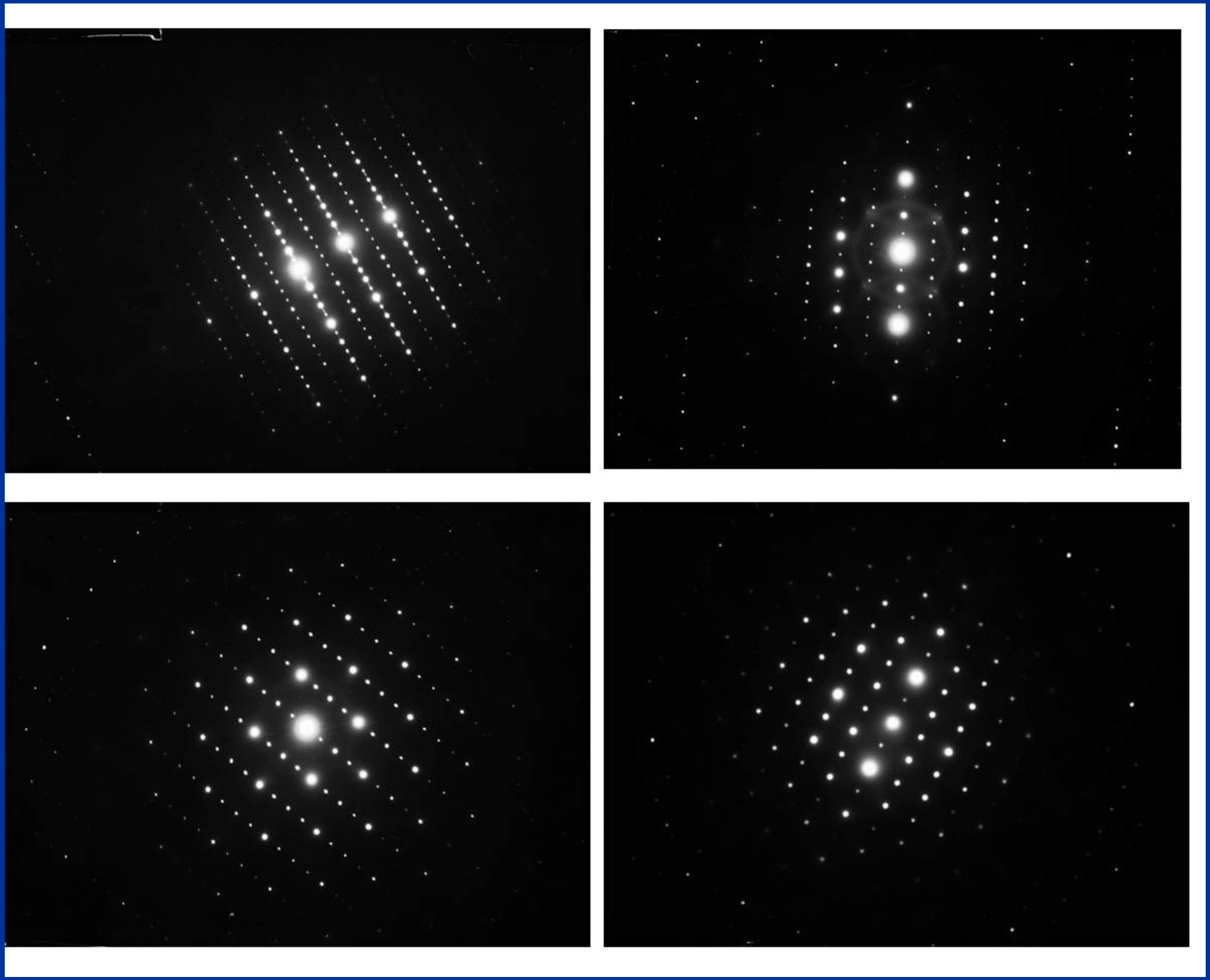
给定一个正空间的晶向(uvw)，满足上式的所有晶面(h,k,l,)属于同一个晶带，其晶带轴即为(uvw)；这就是晶带轴定律。

$$hu + kv + lw = N$$

给定一个正空间的晶向(uvw)，对于任一给定的整数N，满足上式的所有晶面(h,k,l,)都在倒空间的同一层倒易面上；该倒易面上的任意矢量(h,k,l,)与晶向(uvw)的点乘都等于整数N，这就是广义晶带轴定律。



高阶劳埃带花样产生的示意图



高阶劳埃带花样实例

A、已知两晶面$(h_1k_1l_1)$、$(h_2k_2l_2)$，要求这两个晶面所属的晶带轴，只须将与两晶面对应的倒易矢量叉乘即可，所得的正空间矢量即为两晶面的晶带轴。

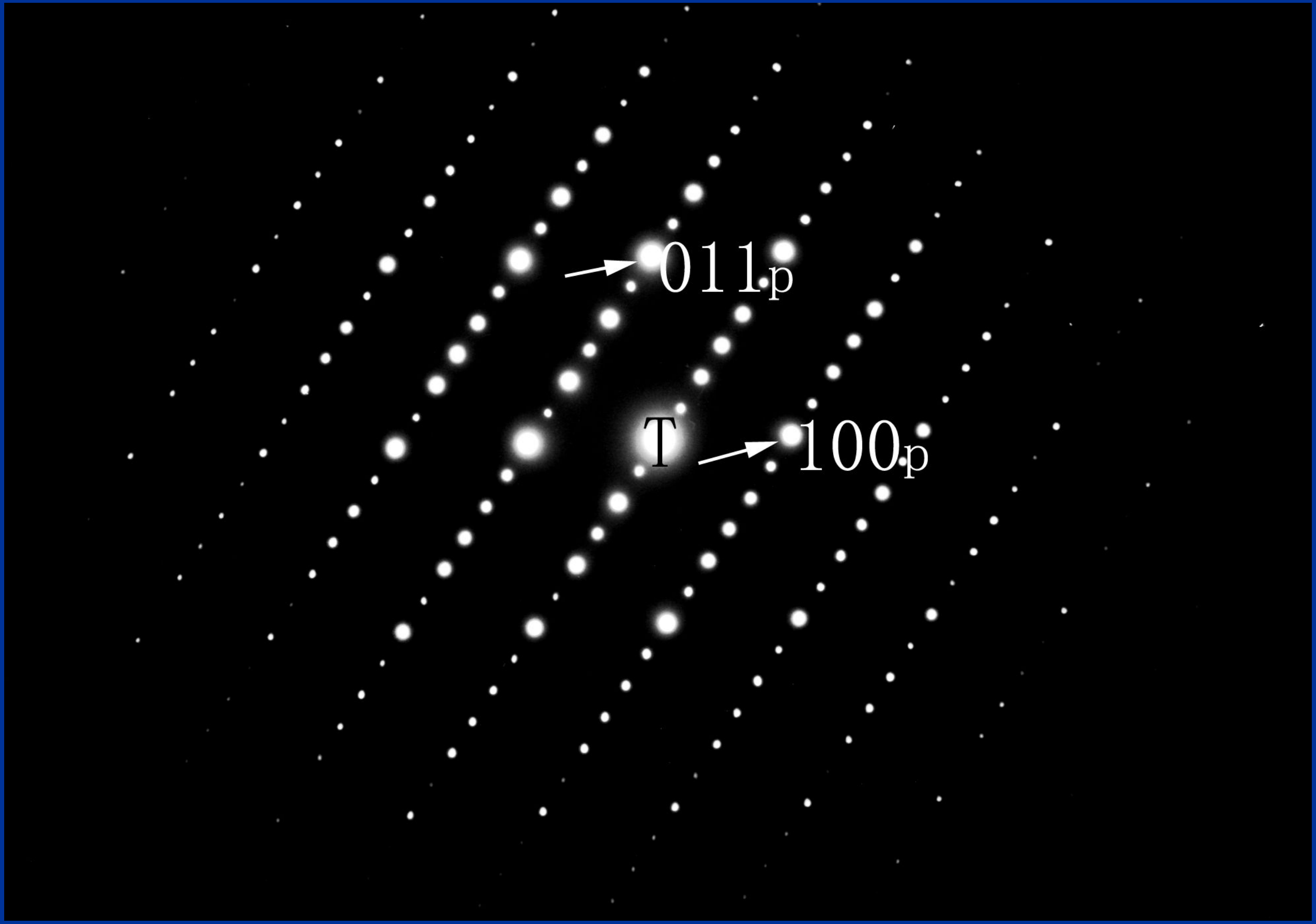
$$(\mathrm{u}\quad \mathrm{v}\quad \mathrm{w})\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=$$

$$(\mathrm{h}_1\boldsymbol{a}^*+\mathrm{k}_1\boldsymbol{b}^*+\mathrm{l}_1\boldsymbol{c}^*)\times(\mathrm{h}_2\boldsymbol{a}^*+\mathrm{k}_2\boldsymbol{b}^*+\mathrm{l}_2\boldsymbol{c}^*)=\begin{vmatrix}\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\\ \mathrm{h}_1 & \mathrm{k}_1 & \mathrm{l}_1\\ \mathrm{h}_2 & \mathrm{k}_2 & \mathrm{l}_2\end{vmatrix}$$

B、已知两晶向$(u_1v_1w_1)$，$(u_2v_2w_2)$，求其构成的平面(hkl)，只须将两个正空间矢量叉乘即可；

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} =$$

$$(u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c})\times(u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c}) = \begin{vmatrix} \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^* \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{vmatrix}$$



[01-1]/[0-11]晶带花样

由倒易矢量的定义可以知道，倒空间中的三个基矢其实是正空间中与正空间基矢共原点的三个矢量，因此可以用空间变换将两组基矢联系起来，从而将正、倒空间的矢量计算结合起来。

引入：

$$\boldsymbol{G}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}\end{pmatrix}$$

G被称为正空间到倒空间变换的度量张量，它是晶体学计算中一个非常重要的参量。

$$\left.\begin{aligned}&\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=E\\ &G^{-1}\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=\boldsymbol{G}^{-1}G=E\end{aligned}\right\}\Longrightarrow G^{-1}\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \begin{pmatrix}\boldsymbol{a}\\ \boldsymbol{b}\\ \boldsymbol{c}\end{pmatrix}=G\begin{pmatrix}\boldsymbol{a}^*\\ \boldsymbol{b}^*\\ \boldsymbol{c}^*\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b} & \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix}$$

同样可以引入倒易点阵的度量张量G^*

$$\boldsymbol{G}^* = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^* \\ \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^* \\ \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = G^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = G^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* & \boldsymbol{b}^* & \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow G^* = G^{-1} \Rightarrow \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}^* \\ \boldsymbol{b}^* \\ \boldsymbol{c}^* \end{pmatrix} = G^* \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} \mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{b}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{pmatrix}$$

$$G^{-1} = \frac{a^2b^2c^2}{V^2} \begin{pmatrix} \dfrac{\sin^2\alpha}{a^2} & \dfrac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{ab} & \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{ab} & \dfrac{\sin^2\beta}{b^2} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{bc} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{bc} & \dfrac{\sin^2\gamma}{c^2} \end{pmatrix}$$

$$G^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}^* \end{pmatrix}$$

由于：$G^{*}=G^{-1}$

将两矩阵的相应值进行对比，立刻可以得到倒易点阵的点阵常数：

$$a^{*}=\sqrt{a^{*}\cdot a^{*}}=\frac{bc\sin\alpha}{V}\qquad \cos\gamma^{*}=\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$$

$$b^{*}=\frac{ca\sin\beta}{V}\qquad \cos\alpha^{*}=\frac{b^{*}\cdot c^{*}}{b^{*}c^{*}}=\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$c^{*}=\frac{ab\sin\gamma}{V}\qquad \cos\beta^{*}=\frac{\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}$$

表 5-5　六个 Bravais 系中的矩阵 G 和 G^{-1}

Bravais 系	G	G^{-1}
单斜	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & ac\cos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac\cos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} & 0 & \frac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$
菱面体	$\begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2 & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha & a^2 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{a^2B}\begin{pmatrix} \sin^2\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha \\ \cos^2\alpha-\cos\alpha & \sin^2\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha \\ \cos^2\alpha-\cos\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha & \sin^2\alpha \end{pmatrix}$ $B=\sin^2\alpha-2\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha$
正交	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
四方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
六角	$\begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
立方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix}$

表 5-6 倒易点阵单胞的基本参数

Bravais 系	单斜	正交	六角	菱面体	四方	立方
正点阵单胞参数	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° < \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	$a = b = c$ $90° \neq \alpha = \beta = \gamma < 120°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
正点阵单胞体积	$abc\sin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$	a^2c	a^3
倒易点阵单胞参数						
a^*	$\frac{1}{a\sin\beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
c^*	$\frac{1}{c\sin\beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
α^*	$90°$	$90°$	$90°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
β^*	$180° - \beta$	$90°$	$90°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
γ^*	$90°$	$90°$	$60°$	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}\right)$	$90°$	$90°$
特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90° > \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90°$ $\gamma^* = 60°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$

(hkl) 点阵平面间距 d_{hkl} 是倒易矢量 r^*_{hkl} 的长度的倒数，故有

$$\frac{1}{d^2_{hkl}}=r^*_{hkl}\cdot r^*_{hkl}=(h,k,l)\begin{pmatrix}a^*\\b^*\\c^*\end{pmatrix}(a^*,b^*,c^*)\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}$$

$$=(h,k,l)G^*\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}=(h,k,l)G^{-1}\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}\qquad(5\text{-}3$$

$(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 两点阵平面间的夹角 φ 就是相应的两倒易矢 $r^*_{h_1k_1l_1}$ 与 $r^*_{h_2k_2l_2}$ 间的夹角 φ。利用倒易度量张量容易得到

$$\cos\varphi=\frac{1}{r^*_{h_1k_1l_1}\cdot r^*_{h_2k_2l_2}}(h_1,k_1,l_1)G^{-1}\begin{pmatrix}h_2\\k_2\\l_2\end{pmatrix}\qquad(5\text{-}3$$

类似地，正点阵矢量 r_{uvw} 的长度可用度量张量表示为

$$r^2_{uvw}=(u,v,w)\,G\begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}\qquad(5\text{-}3$$

而 $r_{u_1v_1w_1}$ 与 $r_{u_2v_2w_2}$ 之间的夹角 ρ 则可按下式计算：

$$\cos\rho=\frac{1}{r_{u_1v_1w_1}\cdot r_{u_2v_2w_2}}(u_1,v_1,w_1)G\begin{pmatrix}u_2\\v_2\\w_2\end{pmatrix}\qquad(5\text{-}3$$

表 5-7 点阵平面间距，点阵平面夹角，点阵矢量长度和点阵矢量夹角的计算公式

坐标系	倒易矢量长度 r^* 和点阵平面间距 d	点阵平面夹角 ϕ	点阵矢量长度 r	点阵矢量夹角 ρ
立方	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2+l^2)$	$\cos\phi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{a^2r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2+w^2)$	$\cos\rho=\frac{a^2(u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2)}{r_1r_2}$
四方	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=\frac{(h_1h_2+k_1k_2)/a^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2)+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{a^2(u_1u_2+v_1v_2)+c^2w_1w_2}{r_1r_2}$
正交	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=\frac{h_1h_2/a^2+k_1k_2/b^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2}{r_1r_2}$
六角	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$	$\cos\phi=$ $\frac{\frac{4}{3a^2}\left[h_1h_2+k_1k_2+\frac{1}{2}(h_1k_2+k_1h_2)\right]+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2-uv+v^2)$ $+c^2w^2$	$\cos\rho=\frac{B}{r_1r_2}$, $B=a^2(u_1u_2+v_1v_2)$ $-\frac{a^2}{2}(u_1v_2+v_1u_2)+c^2w_1w_2$
单 斜 (b 唯一性轴)	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}\frac{h^2}{\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}$ $+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$	$\cos\phi=$ $\frac{\frac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{(l_1h_2+h_1l_2)\cos\beta}{ac\sin\beta}}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$ $+2acuw\cos\beta$	$\cos\rho=\frac{C}{r_1r_2}$, $C=a^2u_1u_2+b^2v_1v_2$ $+c^2w_1w_2+ac(w_1u_2$ $+u_1w_2)\cos\beta$
三斜	$r^{*2}=\frac{1}{d^2}=\frac{1}{V^2}[h^2b^2c^2\sin^2\alpha+k^2a^2c^2\sin^2\beta$ $+l^2a^2b^2\sin^2\gamma+2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta$ $-\cos\gamma)+2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma$ $-\cos\alpha)+2lhab^2c(\cos\alpha\cos\gamma$ $-\cos\beta)]$ $V^2=a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma$ $+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$	$\cos\phi=\frac{A/V^2}{r_1^*r_2^*}$ $A=h_1h_2b^2c^2\sin^2\alpha+k_1k_2a^2c^2\sin^2\beta+l_1l_2a^2b^2\sin^2\gamma$ $+abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)(k_1h_2+h_1k_2)$ $+ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)(h_1l_2+l_1h_2)$ $+a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)(k_1l_2+l_1k_2)$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$ $+2bcvw\cos\alpha$ $+2cawu\cos\beta$ $+2abuv\cos\gamma$	$\cos\rho=\frac{D}{r_1r_2}$ $D=a^2u_1u_2+b^2v_1v_2+c^2w_1w_2$ $+bc(v_1w_2+w_1v_2)\cos\alpha$ $+ca(w_1u_2+u_1w_2)\cos\beta$ $+ab(u_1v_2+v_1u_2)\cos\gamma$

小结

- 倒易点阵是用来处理正空间点阵一种数学工具，倒易空间的基矢是由正空间的基矢构造出来的，因此正倒空间可以通过空间变换联系起来；
- 利用倒易点阵可以非常方便地导出晶体几何学中的各种重要关系式；
- 倒易空间与正空间具有相同的点阵类型。

2-1 晶体和点阵的定义

2-2 晶体中的对称元素与晶体学点群

2-3 空间点阵

2-4 倒易点阵及其在晶体几何学中的应用

2-5 晶体投影

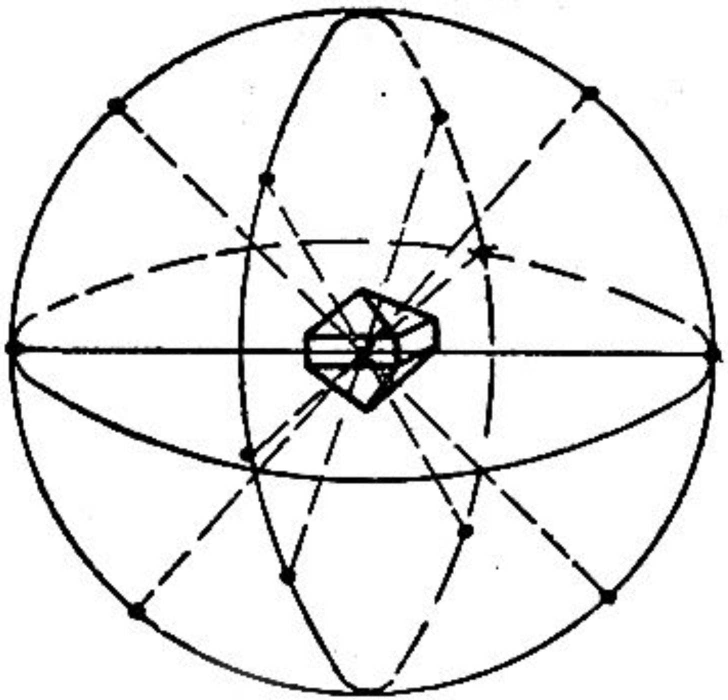
2-6 总结

球面投影

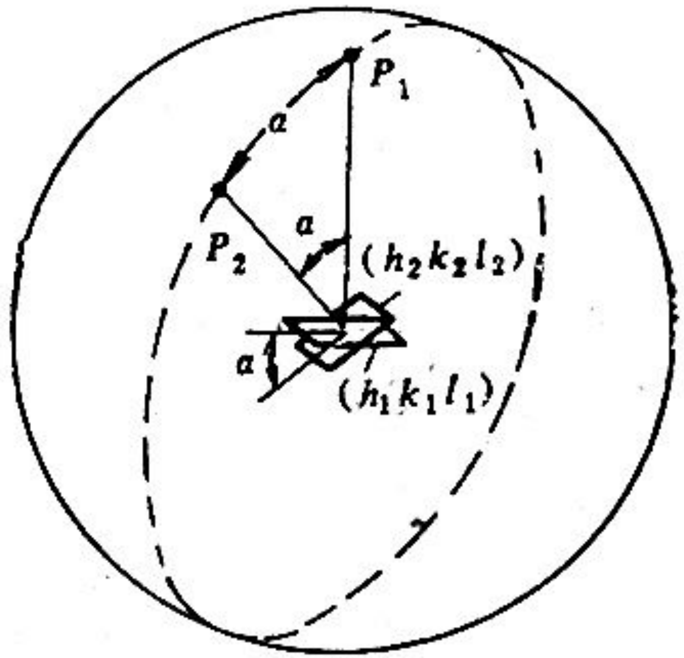
点阵中的方向和点阵平面的方位以及它们之间的关系是三维空间的立体关系，用立体图形来表示是很不方便的，所以最好想办法把这些关系在平面图中表示出来。为了实现这一目的，第一步是将晶体投影到二维的球面上。

过一晶体的中心，以任意半径作一参考球（要求参考球比晶体大得多），并由球心作各晶面的法线及晶向的方向线，将它们投影在参考球上，这种表达方式就叫做球面投影。

晶向与参考球相交的点称之为迹点；晶面延展后和参考球相交为一个大圆，这个大圆就是该晶面在参考球上的面痕或者迹径；晶面法线和球面的交点可以表示该晶面，这个交点称为极点。



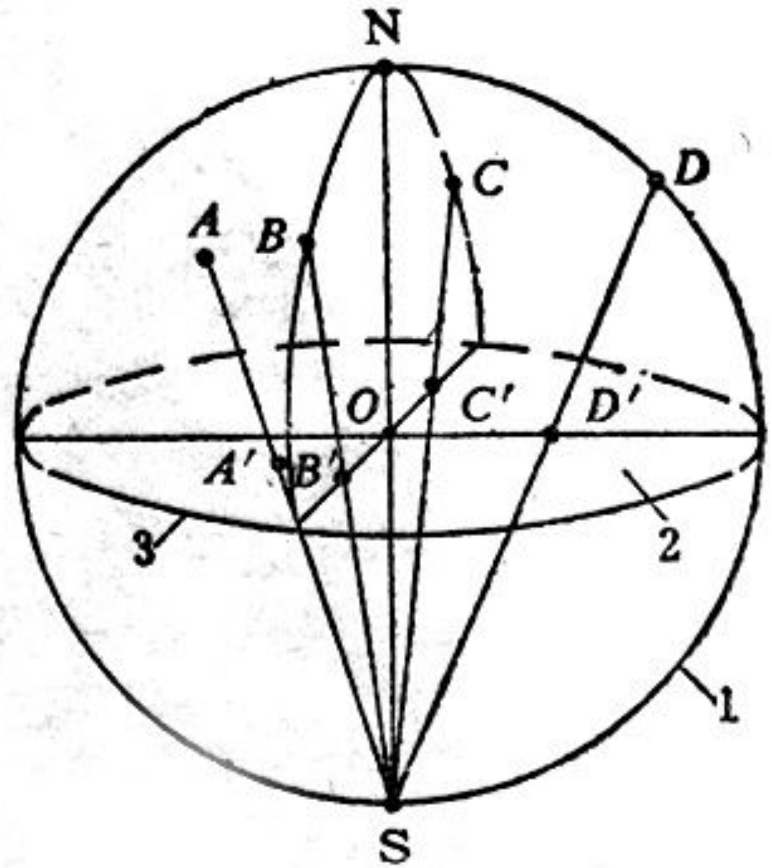
球面投影



晶面间角的测量

极射赤面投影

极射赤面投影是以参考球的赤道面作为投影面，以南极（或者北极）作为观测点，连接南极与上半球面的球面投影点，则连线与赤道面（投影面）的交点即代表晶体的投影。下半球面上的点与北极相连，可另选符号，以与上半球的投影点相区别。全部极射赤面投影点都分布在一个与球直径相等的大圆内，投影图的边界大圆称之为基圆。



极射赤面投影

1—参考球　2—投影面　3—基圆

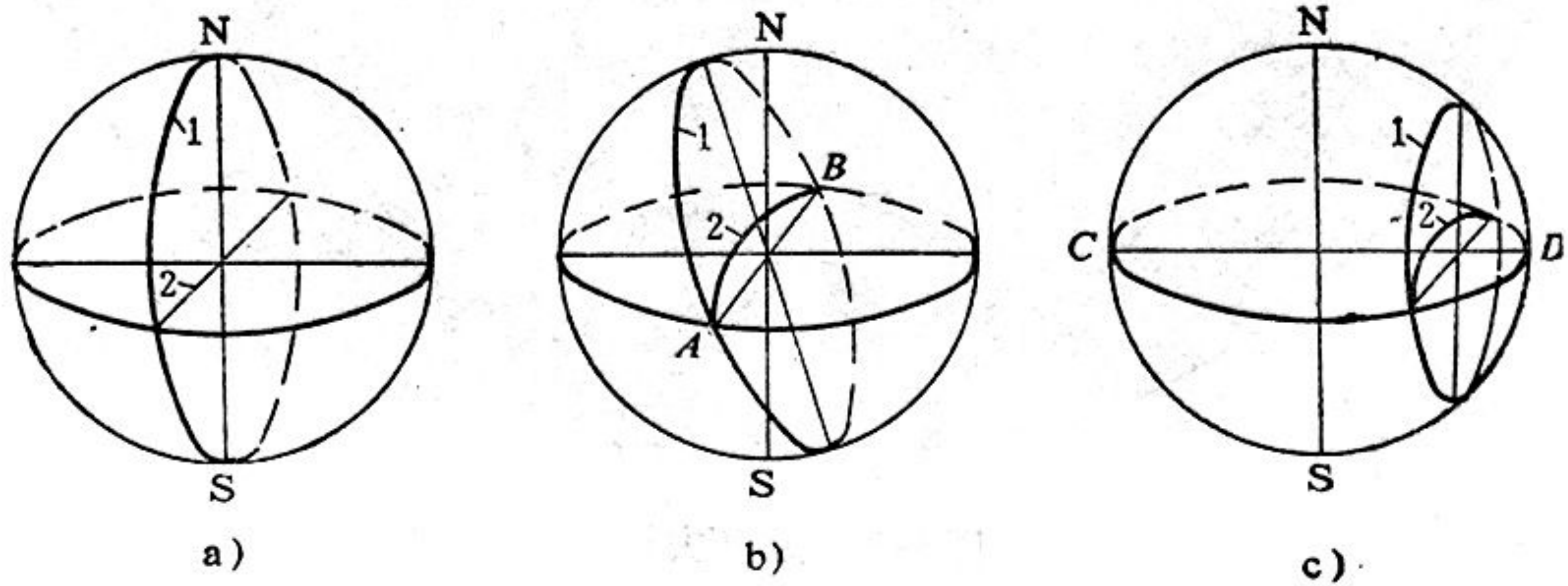
N—北极　S—南极

球面投影与极射赤面投影的几个重要关系：

1、球面上过南北极的大圆（子午线大圆），在极射赤面投影图上是一根过图中心的直线；

2、球面上一般大圆的投影是一个大圆弧，例如过投影面直径的大圆，其极射赤面投影是过该直径的大圆弧线；

3、球面上一般小圆的投影是小圆弧。



球面投影与极射赤面投影的关系

1—球面投影　2—极射赤面投影

极式网和吴里夫网

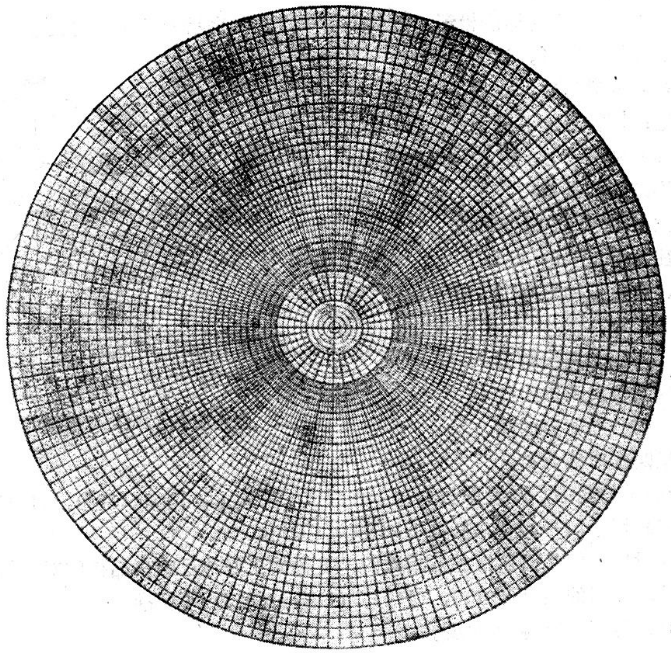
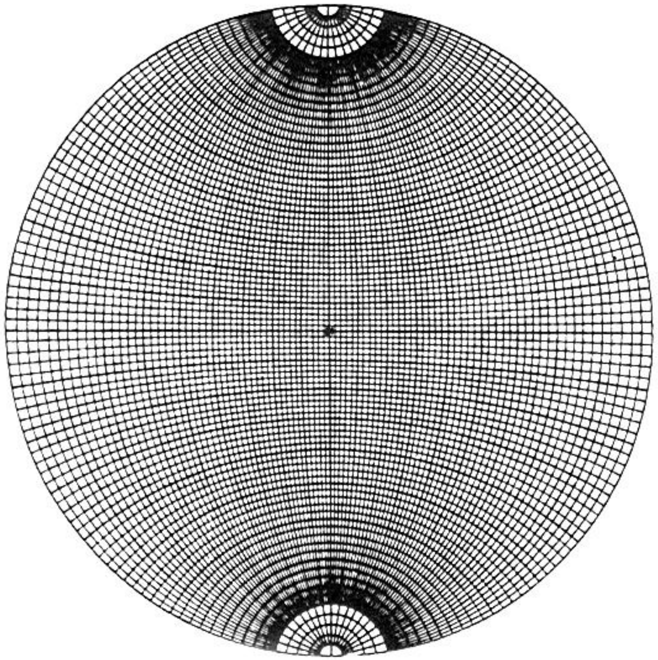


图8-11　极式网

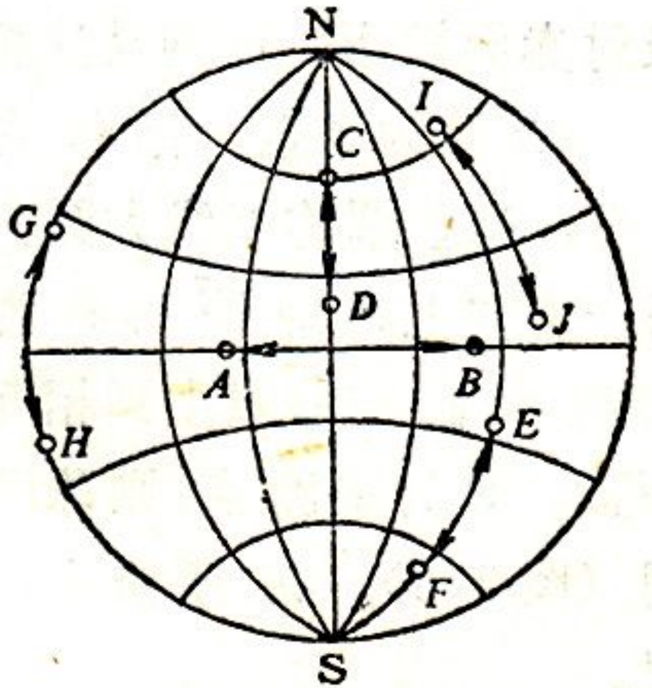


吴氏网

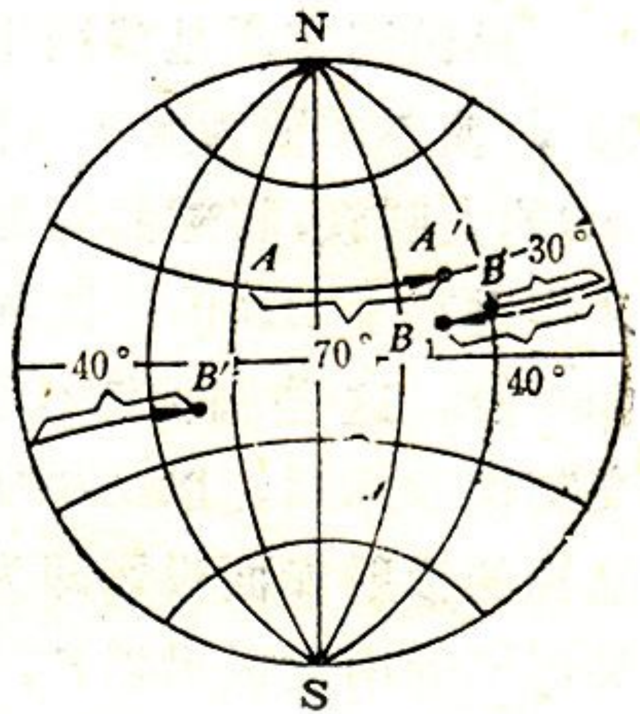
其中吴里夫网是研究晶体投影、晶体取向的有力工具，吴式网有直径为100mm,200mm,300mm等几种，间隔为1~2度。

吴里夫网的应用

1、求晶面间的夹角和晶体的转动



晶面夹角的测量



转动晶体

标准极图

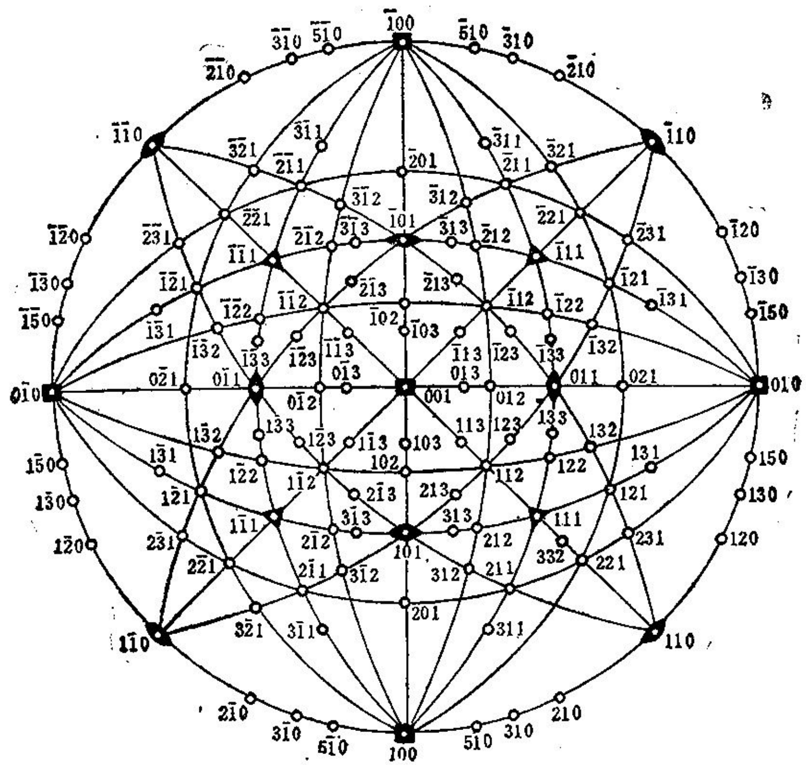
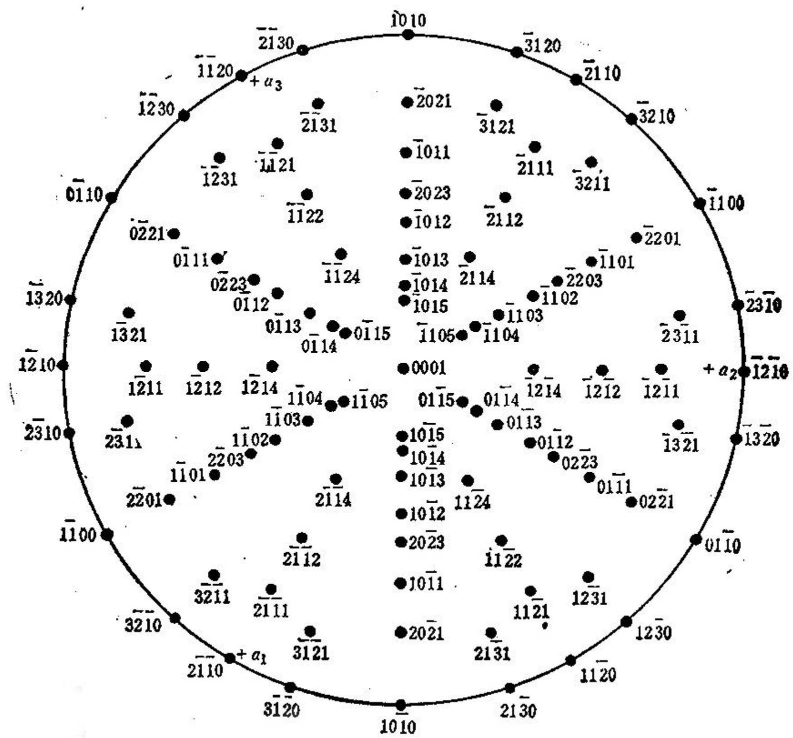


图8-15　立方晶系（001）标准极图



六方晶系锌（c/a = 1.86）的（0001）标准极图

总结

- 晶体是微观结构具有周期性和一定对称性的固体，晶体的特性包括自范性、宏观均匀性、各向异性以及固定的熔点；
- 晶体中的对称性包括旋转、反映、反演、旋转反演、螺旋、滑移和平移；所有点对称元素的任意组合只能构成32种点群；
- 按点阵的对称性，可以将空间点阵分为七种晶系和十四种点阵类型，这七种晶系分别是：三斜、单斜、正交、四方、菱面体、六角和立方；

- 倒易点阵是用来处理正空间点阵的一种数学工具，利用倒易点阵可以非常方便地导出晶体几何学中的各种重要关系式，计算后表明倒易空间与正空间具有相同的点阵类型。
- 利用极射赤面投影图可以将晶体中三维空间的立体关系在二维平面上表示出来。