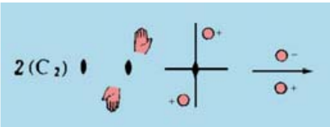
①恒等操作（Identity，又称单位操作）

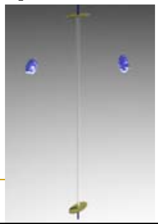
这操作后与没有操作一样，从旋转的角度看，n=1，θ=2π。所以国际符号是1，熊夫利斯符号是E。合在一起记作1(E)。它的操作矩阵就是单位矩阵：

$$\{1(\boldsymbol{E})\}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

②二次轴

n=2，θ=π，国际符号是2，熊夫利斯符号是C_2，合在一起记作2(C_2)。





$$\{2_{[001]}\}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

连续进行两次二次旋转轴操作，即2·2=2²或$C_2 \cdot C_2=C_2^2$，所得结果是恒等操作：

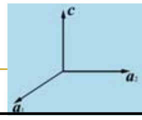
$$\{2^2_{[001]}\}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=\{1(\boldsymbol{E})\}$$

③三次轴

n=3，θ=2π/3，国际符号是3，熊夫利斯符号是C_3，合在一起记作3(C_3)。

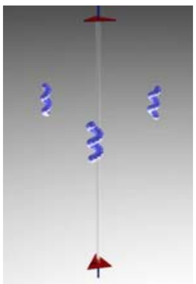
$$\{3_{[001]}\}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\{3^2_{[001]}\}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\{3^3\}=1(\boldsymbol{E})$$

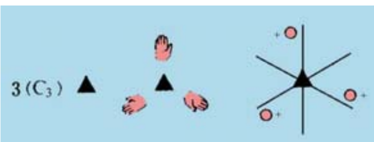
因为三次旋转轴也常选用仿射坐标系：$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$轴的单位矢量长度相同夹角为120°，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$轴都垂直于$\boldsymbol{c}$轴。



在这种坐标下以c轴作三次旋转轴的变换矩阵为

$$\{3(\boldsymbol{C}_3)\}=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\{3^2(\boldsymbol{C}_3^2)\}=\begin{bmatrix}-1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$



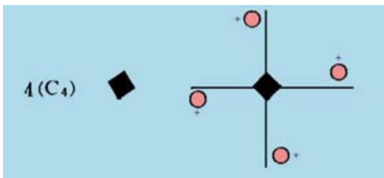


④四次轴

n=4，θ=π/2，国际符号是4，熊夫利斯符号是C_4，合在一起记作 4(C_4)。

$$\{4_{[001]}(\boldsymbol{C}_{4[001]})\}=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\{4^2_{[001]}(\boldsymbol{C}^2_{4[001]})\}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=\{2_{[001]}\}$$

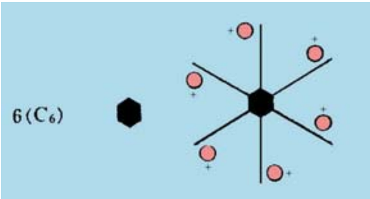
$$\{4^3_{[001]}(\boldsymbol{C}^3_{4[001]})\}=\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad\{4^4(\boldsymbol{C}_4^4)\}=\{1(\boldsymbol{E})\}$$

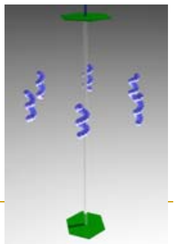


⑤六次轴

n=6，θ=π/3，国际符号6，熊夫利斯符号C_6，合在一起记作6(C_6)。由于六次轴与三次轴的相似性，也采用描述三次轴的的坐标系，这时以c轴为六次旋转轴的变换矩阵为：

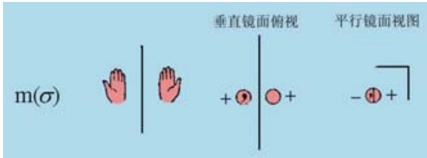
$$\{6_{[001]}\}=\begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \qquad \{6^5_{[001]}\}=\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$



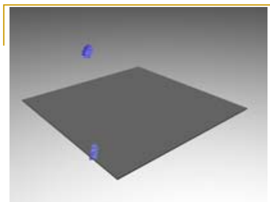


平面反映（又称镜象反映）

操作过程中，在镜面（Mirror Plane）上所有点都不动，所以镜面就是对称元素。国际符号是m，熊夫利斯符号是σ，合在一起记作$m(\sigma)$。镜面的熊夫利斯符号σ通常还带有下标。垂直于主轴的镜面记为σ_h，包含主轴并包含另一轴的镜面记为σ_v；包含主轴并包含其它两个轴的对角线的镜面记为σ_d。



镜面操作结果使手性相反。右手与左手的这一关系称为对形关系。旋转操作永远不能使右手系和左手系相互交换而彼此等价。如果两个物体具有相同的手性，称它们彼此同宇（Congruent），否则是非同宇的。



$$\{m_{[001]}\}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} \qquad \{m^2\}\equiv\{1(E)\}$$

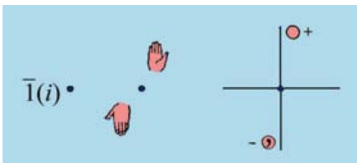
反演（Inversion，亦称对称中心Centre of Symmetry）

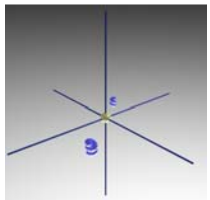
某一点过规定的中心点连线并延伸，延伸到和原来点到中心点距离相等的距离处取一点，这两个点与规定的中心点具有反演对称关系。

反演操作的国际符号是 $\bar{1}$ ，熊夫利斯符号是i，合在一起记作$\bar{1}(i)$。

如果坐标原点放在对称中心点，则反演的变换矩阵是：

$$\{\bar{1}(i)\}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} \qquad \{\bar{1}^2(i^2)\}\equiv\{1(E)\}$$





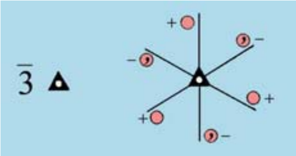
注意，这种操作结果是非同宇的。

旋转反演（非真旋转）

由两种不同的操作复合而成，有国际方案和熊夫利斯方案两种操作方法。我们主要介绍国际方案。

国际方案中，操作过程是先进行$n(C_n)$旋转操作，接着再进行反演操作，**这种复合操作是非同宇的**。把这种复合操作写成两个操作的乘积（先操作的符号写在后面），即 $\bar{1}n(iC_n)$。用简略的国际符号代替 $\bar{1}n$，写成 $\bar{n}$，熊夫利斯符号写成I_n。

$\bar{1}$(i)就是反演操作，而$n=2$时，是镜象操作， $\bar{2}=m(\sigma)$。



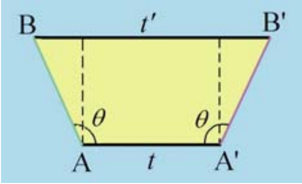
$\bar{4}$， $\bar{6}$可类推。

1.4 晶系及点阵几何

晶体点阵的初基单胞周期平移必须填满整个空间。为此，**旋转轴次(非真旋转轴次)只能是1、2、3、4和6五种**。下面证明这一点。

$$t' = -2t\cos\theta + t = mt$$

得 $$\cos\theta = \frac{(1-m)}{2}$$



m是整数，$(1-m)=M$也是整数。
θ角在0°～180°之间，
即$\cos\theta$在-1和$+1$之间，而

$|\cos\theta| \le 1$ 。则 $|M| \le 2$

于是M只能是–2、–1、0，、1、+2几种值。
θ值则分别为π、$2\pi/3$、$\pi/2$、$\pi/3$、0。
所以，旋转轴次$n=2\pi/\theta$只能是2、3、4、6、1等几种。

可以有无限多种划分单胞的方式。

以前已经讨论过选取初基单胞的原则。在这里突出强调的是，最重要和最首要的原则是这个单胞必须能**充分地反映出空间点阵的对称性。在满足这个条件的前提下，再使单胞的棱和棱之间的角度尽可能为直角，最后考虑选取单胞的体积最小**。这些原则是法国晶体学家布喇菲（A.Bravais）提出来的。

根据布喇菲的这些原则，首先**把旋转对称应用到点阵上，讨论它对单胞点阵常数的限制，从而得到七种晶系（Crystal Systems）**，但是，这七种晶系只是对晶体作的最粗略的分类。同一晶系的晶体，不管其微观对称性的高低，它们相应的点阵的对称性是一样的。

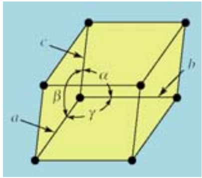
下面按对称操作导出七种晶系。

1.4.1 空间点阵类型（晶系）

①**三斜晶系（Triclinic System）**

除了1(E)或 $\bar{1}$(I)之外单胞再没有其它的旋转对称性，在这种情况下，单胞各个轴都不具有对称性，轴之间也无任何固定关系，所以单胞的几何形状没有特别的限制，点阵常数间的关系为

$$a \ne b \ne c \quad \alpha \ne \beta \ne \gamma$$



②**单斜晶系（Monoclinic System）**

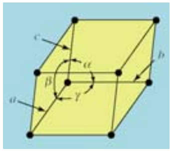
这种晶系的对称元素是二次旋转轴$2(C_2)$或镜面$m(\sigma)$。若把对称轴放在单胞的c方向，称第一种定向；若把对称轴放在单胞的b方向，称第二种定向。

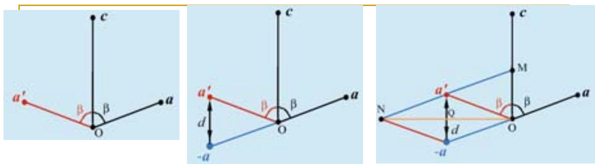
第一种定向时二次旋转轴加到单胞上所带来的限制。

点阵常数间的关系为：

第一定向 $\boldsymbol{a}\neq\boldsymbol{b}\neq\boldsymbol{c}$ $\alpha=\beta=90^0\neq\gamma$

第二定向 $\boldsymbol{a}\neq\boldsymbol{b}\neq\boldsymbol{c}$ $\alpha=\gamma=90^0\neq\beta$





$$\boxed{\boldsymbol{d}=2\boldsymbol{a}\cos\beta=n\boldsymbol{c}}$$ 式中n为整数

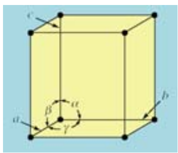
如果$n=0$，β就等于$\pi/2$，按单胞选轴的原则，所选的轴就是真实晶系的$\boldsymbol{a}$轴。

若$n=1$，则$d=c$。从原点O沿$\boldsymbol{c}$轴引d长度到M点，M点应是阵点。由M向$\boldsymbol{a}$’端点引线并延伸相同距离到N点，N点也应是阵点。很容易看出ON和$\boldsymbol{c}$垂直。按单胞选轴原则，应选ON作真实晶系的$\boldsymbol{a}$而不是开始选的那个“$\boldsymbol{a}$”轴，因而$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{c}$垂直。

若$n=2$，则$\boldsymbol{d}=2\boldsymbol{c}$，显然在$\boldsymbol{d}$的中点$Q$应是一个阵点。因$OQ$和$\boldsymbol{c}$轴垂直，根据选择单胞的原则，也应选OQ作真实的$\boldsymbol{a}$。

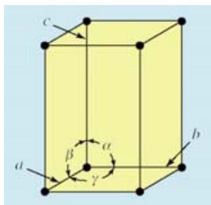
③正交晶系(斜方晶系,Orthogonal System)

在这种晶系中的对称元素有两个或两个以上的$2(C_2)$或$\bar{2}$轴（即镜面）。前已说明，若晶胞的一个棱是二次轴，则它一定和晶胞的另外两个轴垂直，现在有两个放在单胞两个轴上的二次轴，很显然，必要求三个轴互相垂直。点阵常数间的关系为： $\boldsymbol{a}\neq\boldsymbol{b}\neq\boldsymbol{c};\quad \alpha=\beta=\gamma=90^0$



④四方晶系（正方晶系，Tetragonal System）

考察一个$4(C_4)$或一个$\bar{4}$操作对单胞的限制。把$4(C_4)$轴放在单胞的$\boldsymbol{c}$轴上，因为$4(C_4)$隐含$2(C_2)$，从讨论单斜晶系知道，这时的$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$轴一定垂直于$\boldsymbol{c}$轴。为了不产生多余的单胞轴，四次操作一定依次使$\boldsymbol{a}$转动到$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}$转动到$-\boldsymbol{a}$，而$-\boldsymbol{a}$运动到$\boldsymbol{b}$，这就要求$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$轴垂直，并且这两个轴单位矢量的长度应相等。

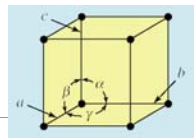


$$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}\neq\boldsymbol{c}\quad \alpha=\beta=\gamma=90^0$$

⑤立方晶系（Cubic System）

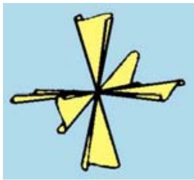
从直观看，一个立方系的单胞就是一个立方体。点阵常数间的关系为：

$$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}\quad \alpha=\beta=\gamma=90^0$$



本质上，决定立方系的主要对称元素是四个在体对角线方向的三次轴$3(C_3)$。**立方系晶体中可以没有四次旋转对称，但一定不能没有对角线的四个三次旋转对称。**

这是一个属于立方系只有三次轴而没有四次轴的形的例子。



下面给出证明：

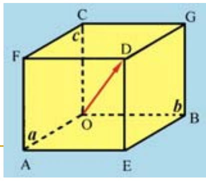
一个三次轴OD和矢量a相交于O点。因为OD为三次轴，所以必会导出另外两个矢量b和c。这三个矢量a、b、c的长度相等：$a=b=c$；它们与OD间的夹角相等：

$$\angle AOD=\angle BOD=\angle COD$$

它们间两两的夹角也相等

$$\angle AOC=\angle COB=\angle BOA$$

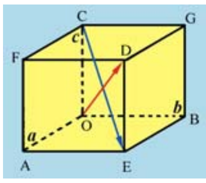
用a、b、c构成一平行六面体，即可以构成一个单胞。



若单胞的另一体对角线CE也是一个三次轴，则CF、CO和CG的长度应相等，它们和三次轴CE间的夹角也应该相等，很易知道：

$$\angle FCO=\angle FCG=\angle AOB=\angle COA=90^\circ$$

即这是一个立方体。

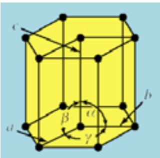


由这两个三次轴，必然导出另外两个体对角线亦为三次轴。三次轴的组合，可以得到三个二次轴。但是，无论三次轴如何组合，也得不到四次轴。所以，立方系晶体不一定有四次轴。相反，如果有三个互相垂直的四次轴，它们一定能组合出三次轴。

⑥**六方晶系（Hexagonal System）**

这种晶系具有单一的$6(C_6)$，一般六次轴放在c轴上。可以证明，六方系的单胞的点阵常数遵循如下关系

$$a=b\neq c \quad \alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$$

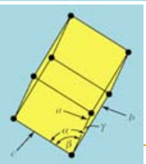


⑦**菱形晶系（Rhombohedral System）**

当具有单一的$3(C_3)$轴时，对称轴和单胞的一个轴（设a轴）夹角为某一角度α，经$3(C_3)$操作后产生另外两个轴，它们和轴夹角亦为α并且长度相等。这三个轴构成的六面体就是一个菱形单胞。

菱形晶系点阵常数间的关系为

$$\mathbf{a}=\mathbf{b}=\mathbf{c} \qquad \alpha=\beta=\gamma$$



七种晶系的对称性及点阵常数间的关系

晶系	对称性	轴长关系	轴夹角关系
三斜	1（E)	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
单斜	2（C_2)	$a\neq b\neq c$	第一定向：$\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$ 第二定向：$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
正交	两个2（C_2)	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方	4（C_4)	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
立方	四个3（C_3)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	6（C_6)	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$，$\gamma=120^\circ$
菱方	$3(C_3)$	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$

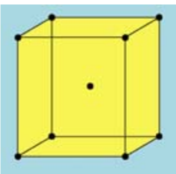
1.4.2 布喇菲点阵（Bravais Lattice）

把平移对称加入，即在这七种单胞中的特殊位置加入阵点，如果加入新的阵点后不破坏原来点阵的对称性，而且又构成新的点阵，这就是一种新的布喇菲点阵。在初基单胞（P单胞）中加入了新的阵点，它就变成了复式初基单胞。

只有在P单胞中的高对称位置上加入新的阵点才有可能不破坏原来点阵的对称性，才有可能构成实际的新布喇菲点阵。构成新布喇菲点阵的过程实际上就是点阵的有心化（Centering of Lattices）过程。

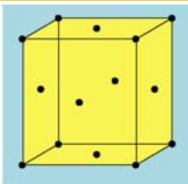
体心化（Body Centering）

把阵点加到($\mathbf{a}$+$\mathbf{b}$+$\mathbf{c}$)/2矢量端点上。这样的点阵用符号I表示，这种点阵的单胞含有两个阵点，它们的位置分别是(0,0,0)及(1/2,1/2,1/2)。



面心化（Face Centering）

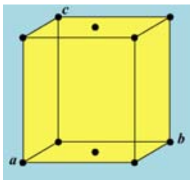
把三个新的阵点加进P单胞每个面的中心，即放在($\mathbf{a}$+$\mathbf{b}$)/2，($\mathbf{b}$+$\mathbf{c}$)/2和($\mathbf{c}$+$\mathbf{a}$)/2矢量的端点上，这样的点阵用符号F表示。这种点阵的单胞含有四个阵点，它们的位置分别是(0,0,0)，(0,1/2,1/2)，(1/2,0,1/2)，(1/2,1/2,0)。



底心化（单面心化，Base Centering, One-Face Centering）

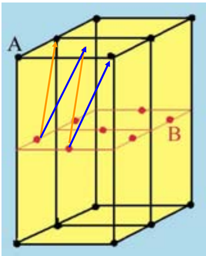
只在单胞的一对面（三对面中的一对）的中心上附加新阵点，这种点阵的单胞含有两个阵点。

加到ab面上，用符号C表示，加到bc面上，用符号A表示，加到ca面上，用符号B表示。

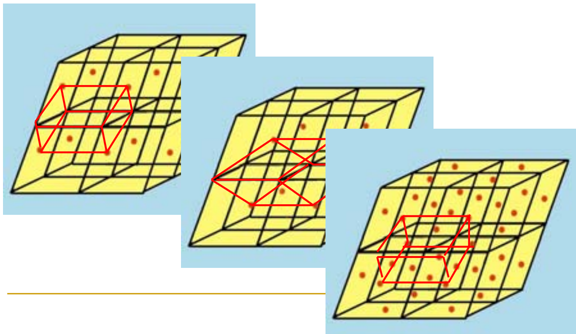


注意：不可能在两个独立面附加阵点而构成点阵，即不会有双面心的点阵。

A和B这两个阵点的几何环境是不同的，它们不符合点阵条件，所以并不可能形成点阵。

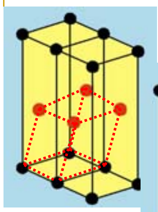


三斜系 这种晶系除了1(E)或$\bar{1}$外，无其它点对称性，其单胞的点阵常数无任何限制。任何方式的有心化，最终也只构成三斜系点阵，只不过它的单胞的棱长、棱夹角及单胞体积改变罢了。所以，三斜晶系只有一种布喇菲点阵，P点阵。

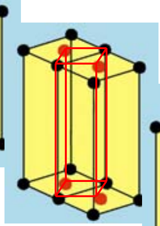


单斜系 采用第一种定向讨论，以c轴作为唯一的$2(C_2)$轴。

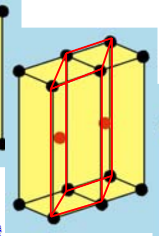
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90° \neq \gamma$



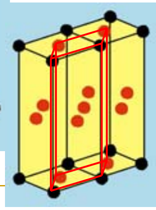
新单胞破坏了原2次轴的对称性;可以是底心单胞



仍然是P单胞



同底心



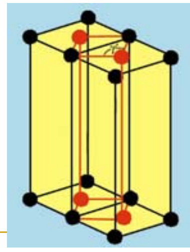
同底心

单斜系只有P单胞和不在与单胞棱垂直的面上有心化的底心单胞

正交系 $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

在单斜系中，如果在和单胞棱垂直的面上有心化不可能构成新的点阵，因为它仍然可以简化成P点阵。但是，在正交系，由于有$\alpha = \beta = \gamma = 90°$的限制，而$\gamma$并不等于90°，故在和单胞棱垂直的面上有心化后不能简化为P点阵，所以在任何面上的有心化都是新的点阵。

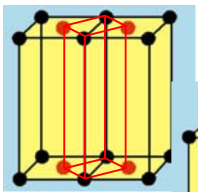
根据同样的理由，正交系的体心和面心有心化都不能简化为底心点阵，它们都是新的点阵。



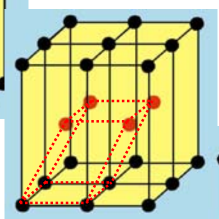
正交系中，除了P单胞外，无论体心有心化和面心有心化都构成新的点阵。

四方系 $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

四方系可以有P和I点阵

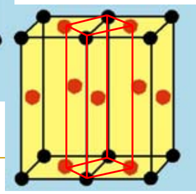


可以简化为更小的P单胞



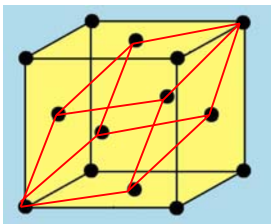
如连成一个P单胞则破坏原来的对称性，所以I单胞是真实的单胞。

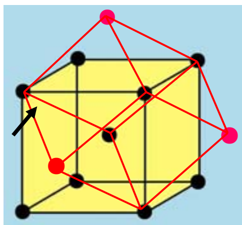
同体心



立方系 $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

在单胞任何一个面的单面心化都破坏体对角线的三次轴的旋转对称性。所以，立方系**不可能有底心点阵**。体心化和全面心化并不破坏三次对称性，并且确实是一种新的点阵。



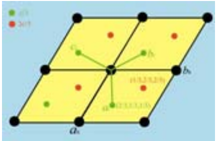


虽然可以取P单胞，但他没有立方系的对称性，故仍取复式单胞作为这些点阵的单胞。

六方系和菱方系

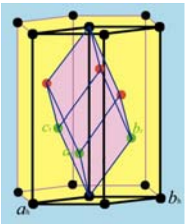
由于这两种晶系联系密切，放在一起讨论。这两种晶系都不可能有任何一种形式的底心、体心和全面心化，因为在这些位置放进阵点都会破坏晶系原有的旋转对称性。

现在讨论它们的**特殊有心化**问题。

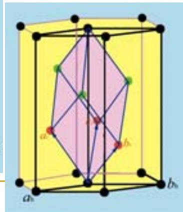


加进阵点后，每一个点都具有相同的环境，因而这仍然是一个点阵，但这时已失去6(C_6)对称性，而仍有3对称性。这种新点阵就是菱形晶系。

正定向



反定向



各种晶系可能具有的布喇菲点阵(共14种)

晶系	可 能具有的布喇菲点阵			
	初基(P)	底心	体心(I)	面心(F)
三斜	★	同P点阵	同P点阵	同P点阵
单斜	★	★	同底心点阵	同底心点阵
正交	★	★	★	★
四方	★	不可能	★	同I点阵
立方	★	不可能	★	★
六方	★	不可能	不可能	不可能
菱方	★	不可能	不可能	不可能

十四种布喇菲点阵