1.4 晶体的宏观对称性

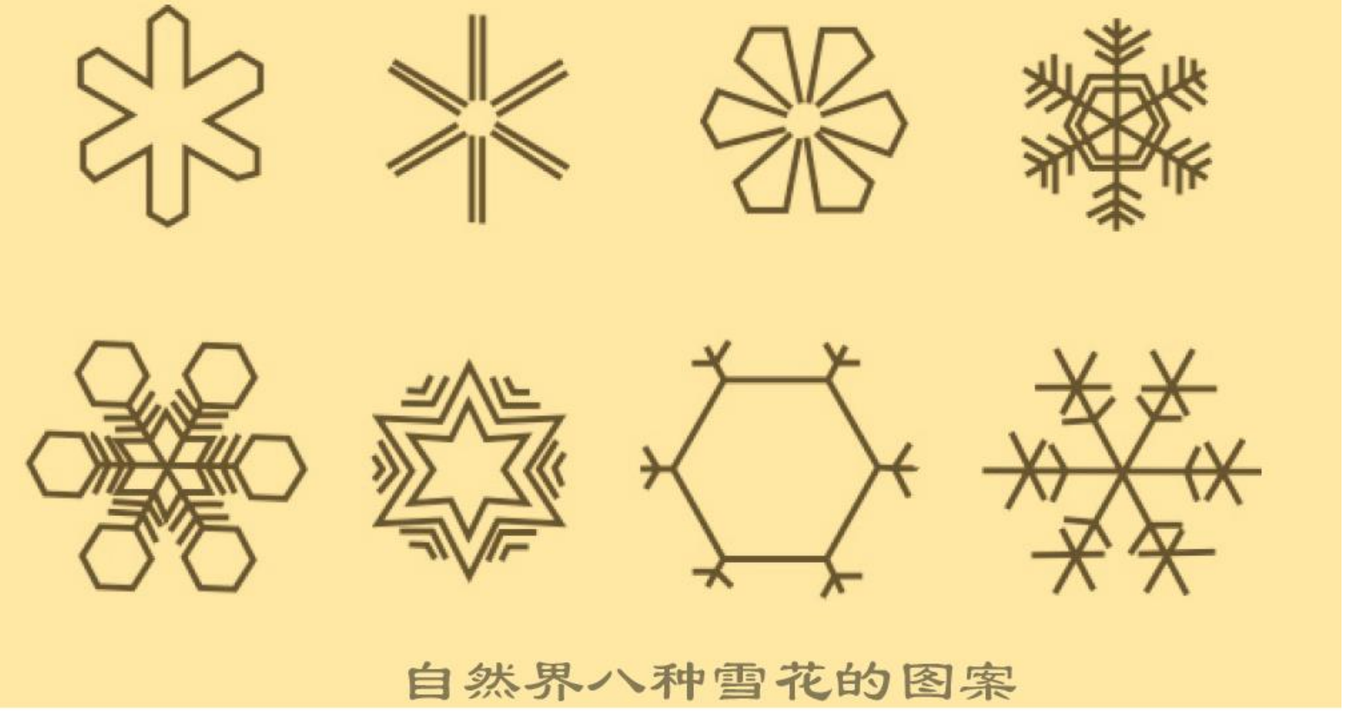
基本概念

- 对称性：一个物体（图形）具有对称性，是指该物体（或图形）是由两个或两个以上的部分组成，经过一定的空间操作（线性变换），各部分调换位置之后，整个物体（或图形）保持不变的性质
- 对称操作：维持整个物体不变而进行的操作；或者操作前后物体任意两点间的距离保持不变的操作
- 对称素： 对称操作中保持不变的几何要素，如点线面
- 阶次：对称图形中所包括的等同部分的数目，代表对称程度的高低

- 等同图形：几何学上，将具有对称形象的物体的各部分称为等同图形，分为相等图形和不相等图形
- 相等图形：完全迭合的等同图形。（或为全等图形）
- 不相等图形：互成镜像的等同而不相等的图形（例如左右手）
- 对称图形：由两个或两个以上的等同图形构成，并且很有规律地重复。对称图形中既包括相等图形又包括不相等图形。

雪花图案：六个角

- 对称图形：雪花；　　等同图形：一个角，相等图形；阶次：6；　　　　对称要素：垂直于面的直线，对称操作：旋转



复旦大学 FUDAN UNIVERSITY

一、宏观对称性的描述

- 对称操作和线性变换

从数学上，点对称操作时对晶体作一定的几何变换，经过某一对称操作，把晶体中任一点 $\boldsymbol{r}(x_1,x_2,x_3)$ 变为 $\boldsymbol{r}'(x_1',x_2',x_3')$，可以用线性变换$\boldsymbol{A}$来表示： $\boldsymbol{r}'(x_1',x_2',x_3') = \boldsymbol{Ar}(x_1,x_2,x_3)$

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & {}_{33} \end{pmatrix}$$

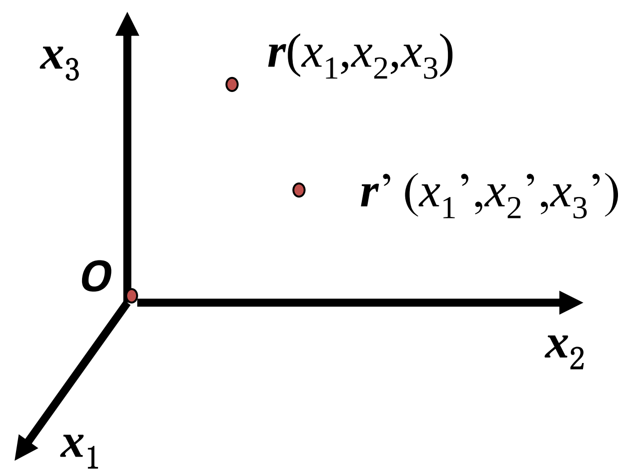
操作前后，两点对o点的距离保持不变，

$$x_1{}^2 + x_2{}^2 + x_3{}^2 = x_1'{}^2 + x_2'{}^2 + x_3'{}^2$$

$$(\boldsymbol{r}')^T \cdot (\boldsymbol{r}') = (\boldsymbol{r})^T \cdot (\boldsymbol{r})$$

$$(\boldsymbol{r}')^T \cdot (\boldsymbol{r}') = (\boldsymbol{Ar})^T \cdot (\boldsymbol{Ar}) = (\boldsymbol{r})^T \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{Ar} = (\boldsymbol{r})^T \cdot (\boldsymbol{r})$$

$$\boldsymbol{A}^T \boldsymbol{A} = \boldsymbol{I}$$



几个结论1

- ***A***矩阵的线性变换是正交变换
- 如果一个晶体在某正交变换下不变，就称这个变换是晶体的一个对称操作
- 要 描述一个晶体的对称性就是要列举它所具有的全部对称操作，一晶体所具有的对称操作越多，表明它的对称性越高。

几个结论2

- 三维晶体的正交变换总可以表示为绕某一个轴的旋转，对某中心的反演和它们的组合，基本的变换矩阵可表示为：
- 绕轴的旋转，设转轴为z轴，旋转角为θ,

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}\cos\theta & -sin\theta & 0\\ sin\theta & cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad |\boldsymbol{A}|=1$$

- 中心反演， $\boldsymbol{r}\rightarrow$ -$\boldsymbol{r}$

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\qquad |\boldsymbol{A}|=-1$$

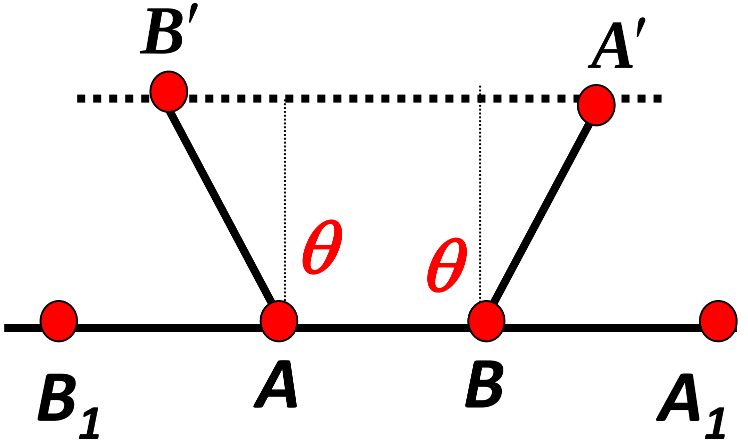
对称素

- 如果一个物体绕某轴转动$2\pi/n$及其倍数不变，称该轴为n次旋转轴，记为n。
- 如果一个物体对某点反演不变，称这个点位对称心，记为i。
- 如果一个物体绕某轴旋转$2\pi/n$后再反演不变，称该轴为n次旋转反演轴，记为$\bar{n}$。

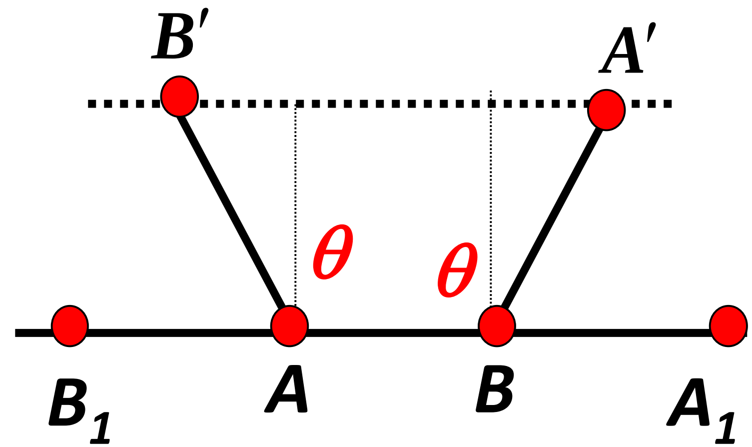
二、平移对称性对宏观对称性的限制

- 晶体（周期性）可能具有的对称素

设B_1ABA_1是晶体中某一晶面上的一个晶列，AB为这一晶列上相邻的两个格点。



若晶体绕通过格点A并垂直于纸面的u轴顺时针转θ角后能自身重合，则由于晶体的周期性，通过格点B也有一转轴u'。



$|A'B'|$ 是 $|AB|$ 的整数倍，

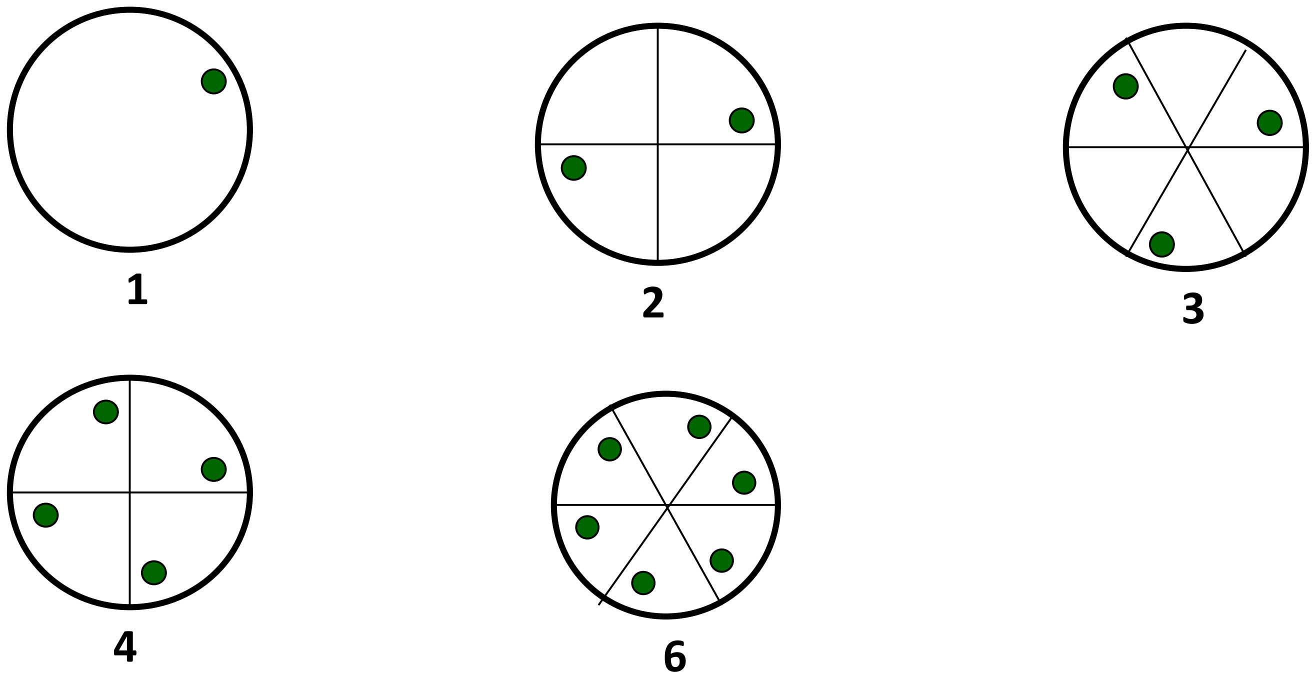
$$\overline{B'A'} = \overline{AB}(1-2\cos\theta) = n\overline{AB}$$

$$n = (1-2\cos\theta)$$

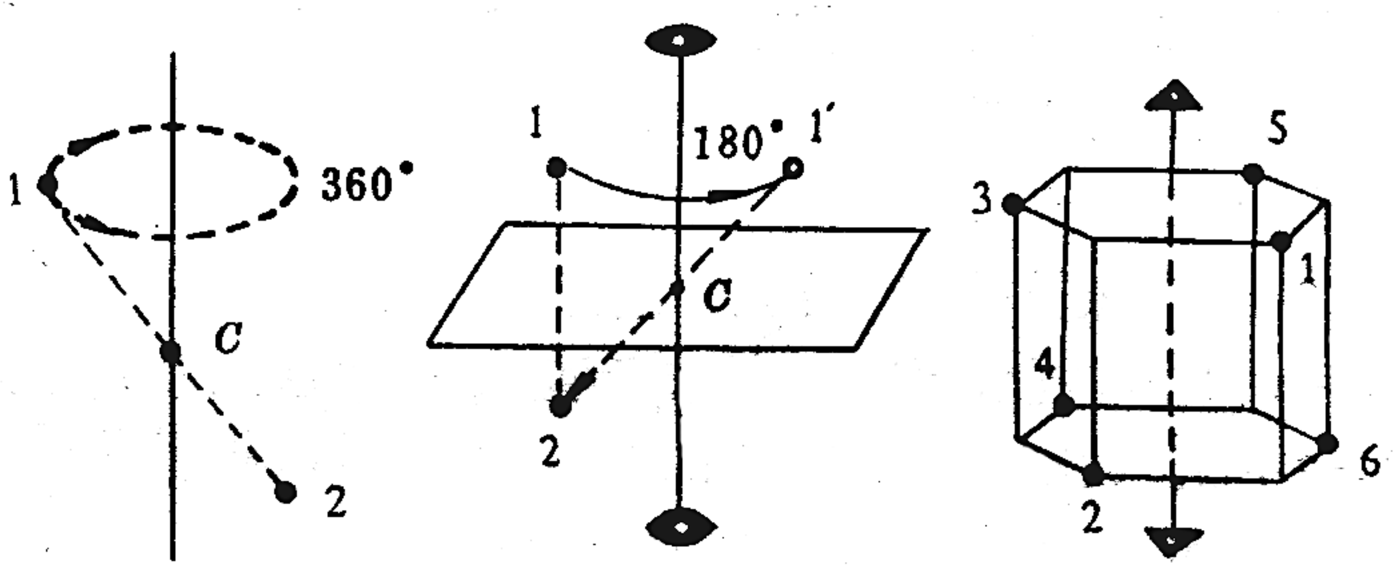
n可以为-1，0，1，2，3，对应θ角为0（2π/**1**），2π/**6**，2π /**4**，2π /**3**，2π /**2**。

晶体中允许的旋转对称轴只能是1，2，3，4，6次旋转轴；反演轴同理。

晶体中允许的旋转对称轴只能是1，2，3，4，6次旋转轴；反演轴同理。

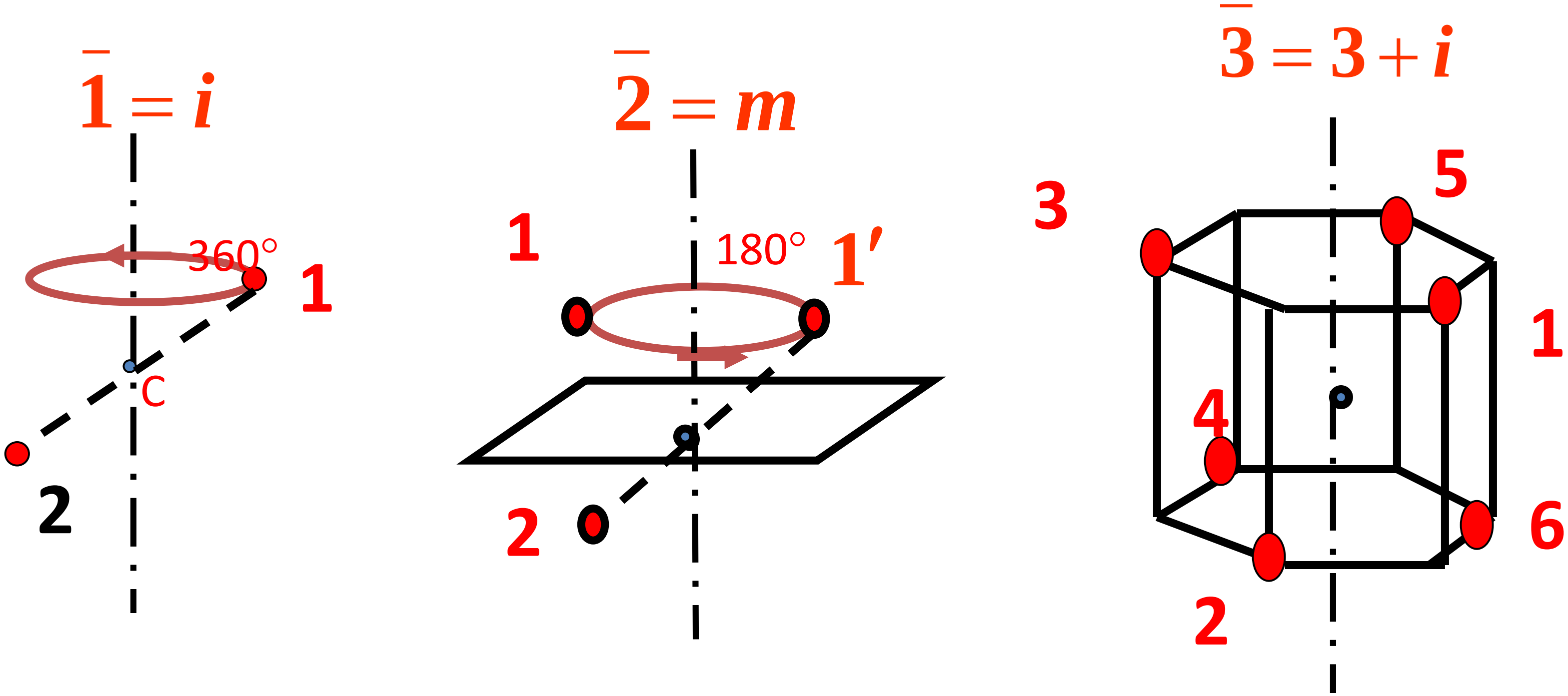


旋转-反演轴的对称操作



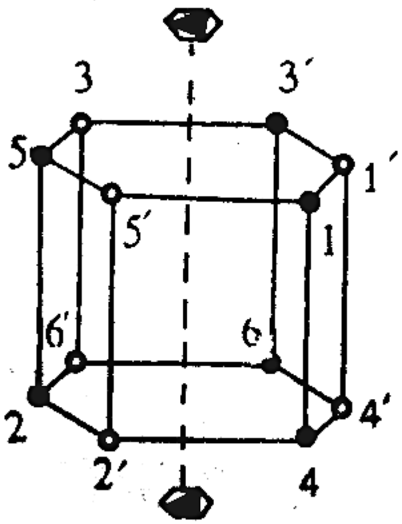
(a) $\bar{1} = i$　　(b) $\bar{2} = m$　　(c) $\bar{3} = 3 + i$

1次反演轴为对称中心；2次反演轴为对称面；3次反演轴为3次轴加对称中心

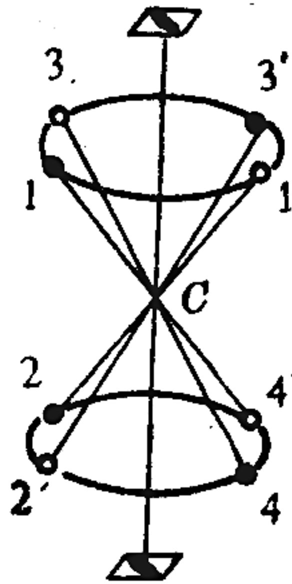


$\bar{1} = i$
360°
1
C
2
$\bar{2} = m$
1
180°
$1'$
2
$\bar{3} = 3 + i$
3
5
1
4
6
2

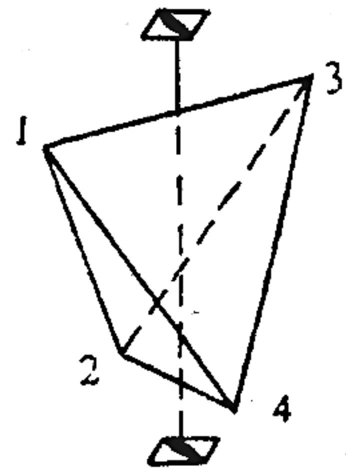
旋转-反演轴的对称操作



(d) $\bar{6}=3+m$

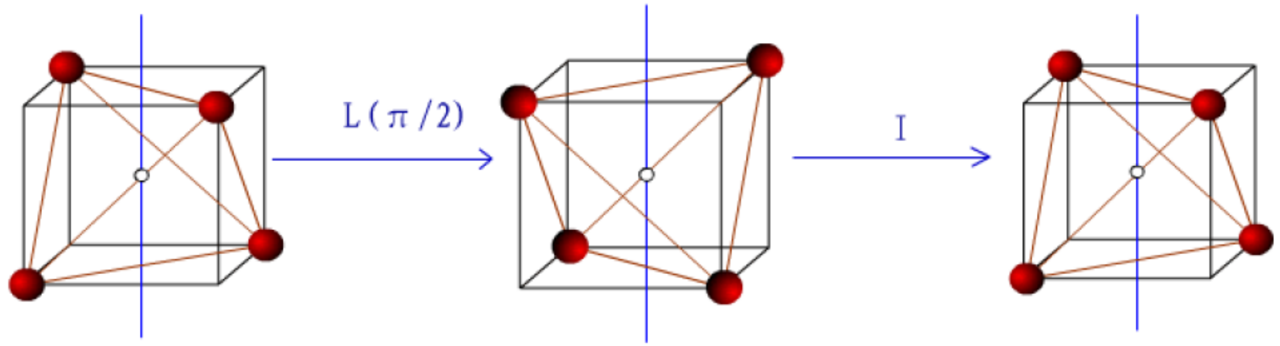


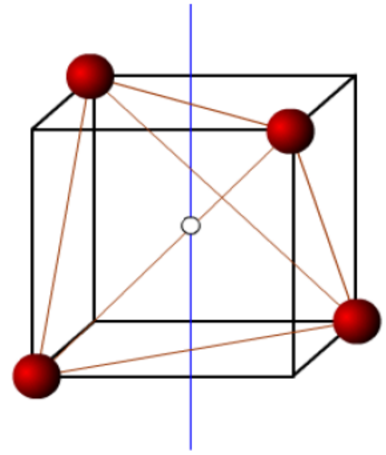
(e) $\bar{4}$



(e′) $\bar{4}$

6次反演轴为3次轴加垂直于该轴的对称面；
4次反演轴可以独立存在。





4次反演轴

- 宏观对称元素
  1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$

- $\bar{2}$是镜面m，$\bar{3} = 3 + i$，$\bar{6} = 3 + m$不是独立的。

- 所以，不论任何晶体，它的宏观对称元素只有8种对称元素：
  1, 2, 3, 4, 6, *i*, *m*, $\bar{6}$

对称素的组合规则-例子

如果晶体具有两个2次轴，他们之间的夹角只能是30、45、60、90、180度。

- 2, 2’ 是相交于O点的2次轴
- 夹角是$\boldsymbol{\theta}$
- 操作***A***表示绕2旋转π，***A’***表示绕2’旋转π
- ***AA’***操作，*NN’*不变，故***AA’为***绕*NN’*旋转
- 轴2在***A***操作下不变
- 轴2在***A’***操作下变成2”
- 所以轴2在***AA’***操作下绕*NN’*由2转到2”
- 由于NN’只能为1, 2, 3, 4, 6次轴
- 夹角∠22”=2$\boldsymbol{\theta}$ = 60, 90, 120, 180,360度
- 故$\boldsymbol{\theta}$= 30, 45, 60, 90, 180度

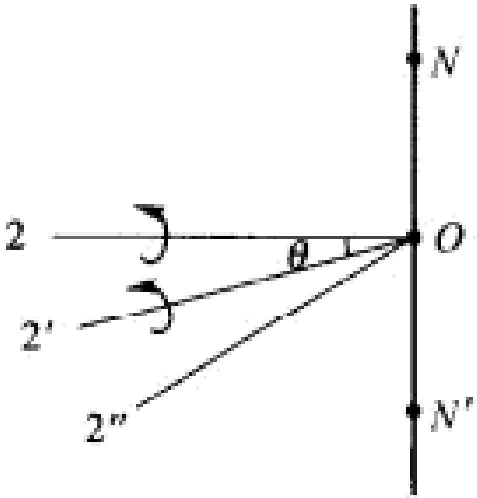


图 1.4.3　两条 2 次轴之间可能的夹角

晶体不可能有多于1个6次轴，也不可能有一个6次轴和一个4次轴相交。

- 设n次轴和m次轴相交于O点
- 绕n次轴旋转，从m次轴的B点，得到一正n边形
- N变形顶角为 $\theta=(n-2)\pi/n$
- 再绕m次操作得一凸多面体，顶角在B点

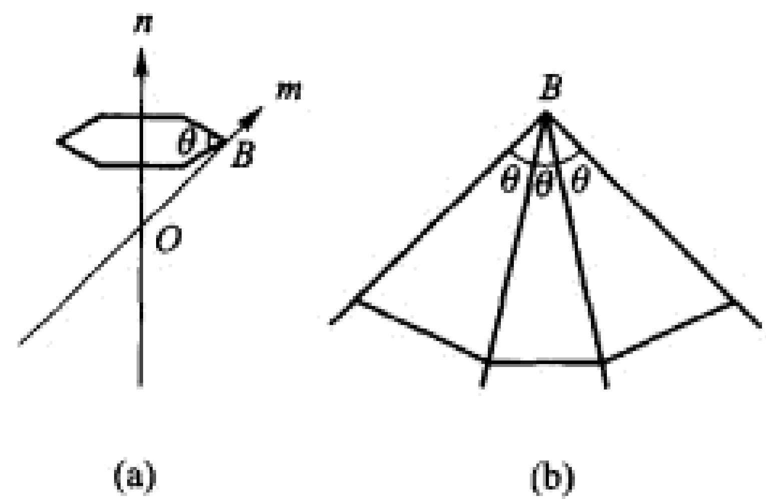
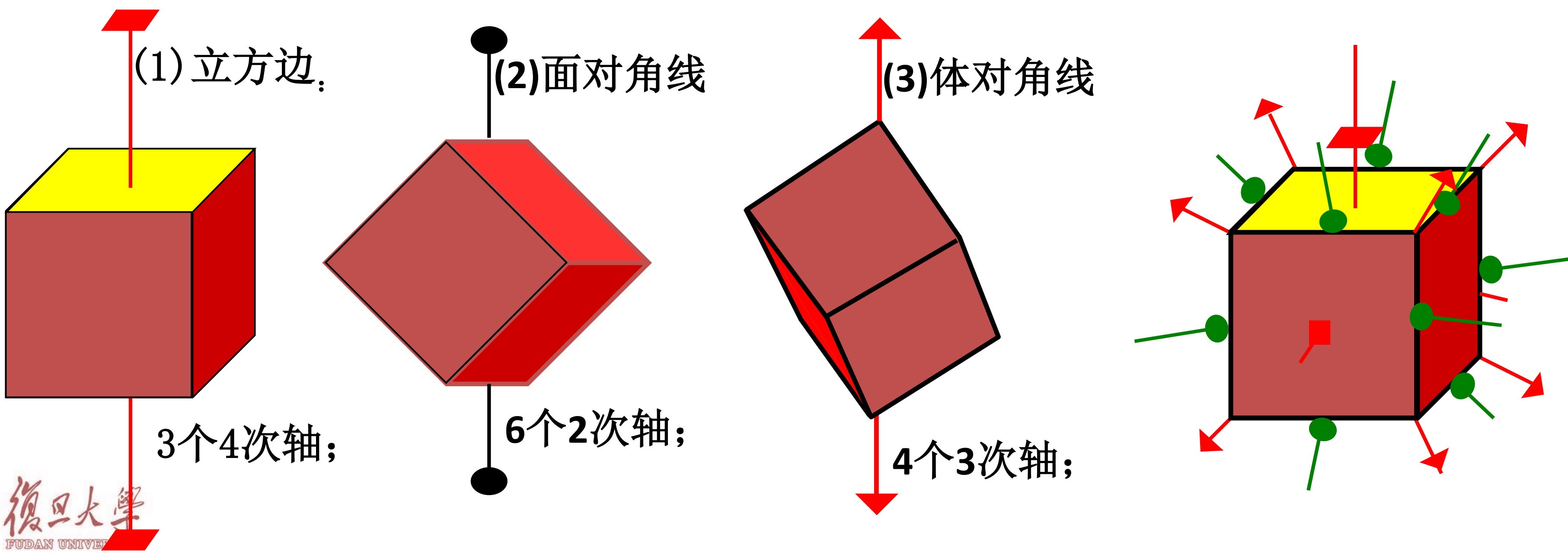


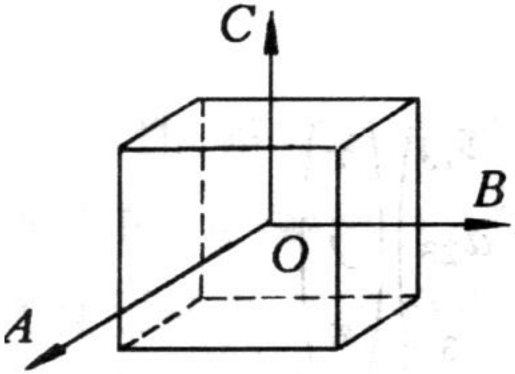
图 1.4.4 一条 n 次轴和一条 m 次轴相交

- m个顶角之和为$m\theta=m(n-2)\pi/n\leq 2\pi$
- 两个6次轴，m=n=6, 6X(6-2)/6=4π > 2π (不符)
- 6次轴和4次轴，m=6, n=4, 6X(4-2)/2=3π > 2π (不符)

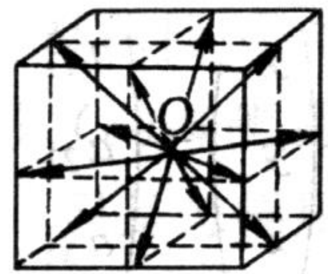
三、实例-立方体

- （1）绕3 个立方边可以旋转90, 180, 270度，共9个对称操作；
- （2）绕6 条面对角线可以转动180度，共6 个对称操作；
- （3）绕4 条体对角线可以旋转120, 240度，共8个对称操作；
- 恒等操作1个
- 体心为中心反演，以上每一个操作加上中心反演后，为对称操作，-24个
- **共有48个对称操作**

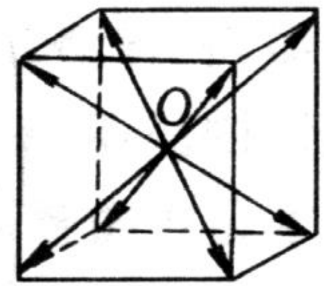




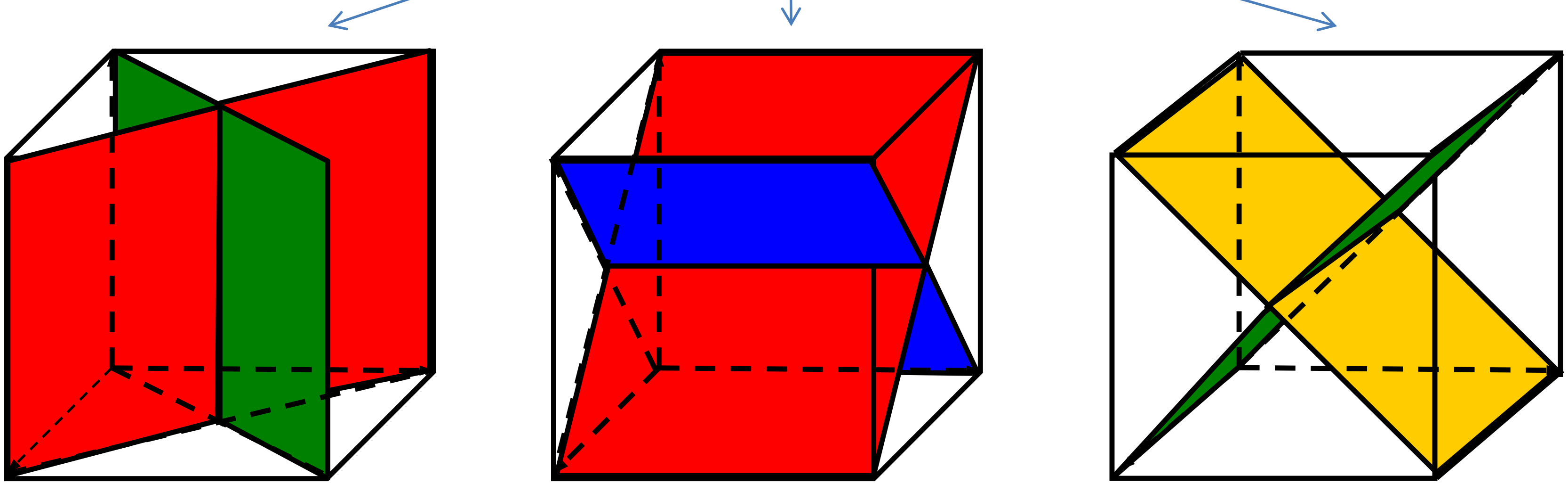
3条立方边



6条面对角线



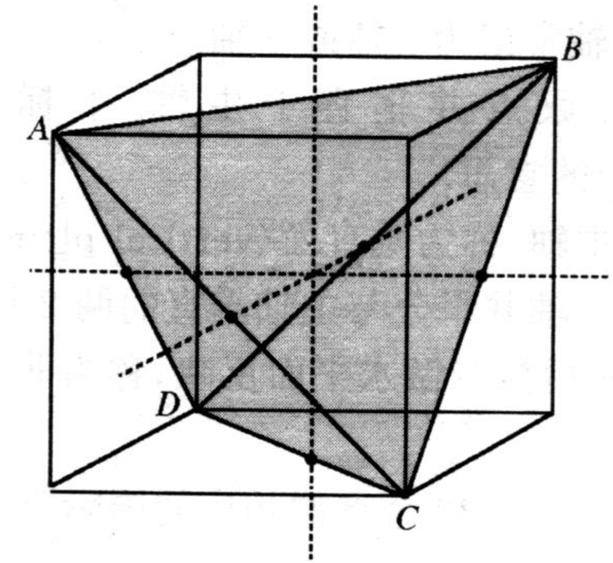
4条体对角线



与2次轴正交的对称面

三、实例-正四面体

- 绕3 个立方边旋转180度，共3个对称操作；
- 绕3个立方边旋转90、270度加中心反演，共6个对称操作
- 绕4 条体对角线旋转120, 240度，共8个对称操作；
- 绕6个面对角线旋转180度加中心反演，共6个对称操作
- 恒等操作，1个对称操作
- **共有24个对称操作**

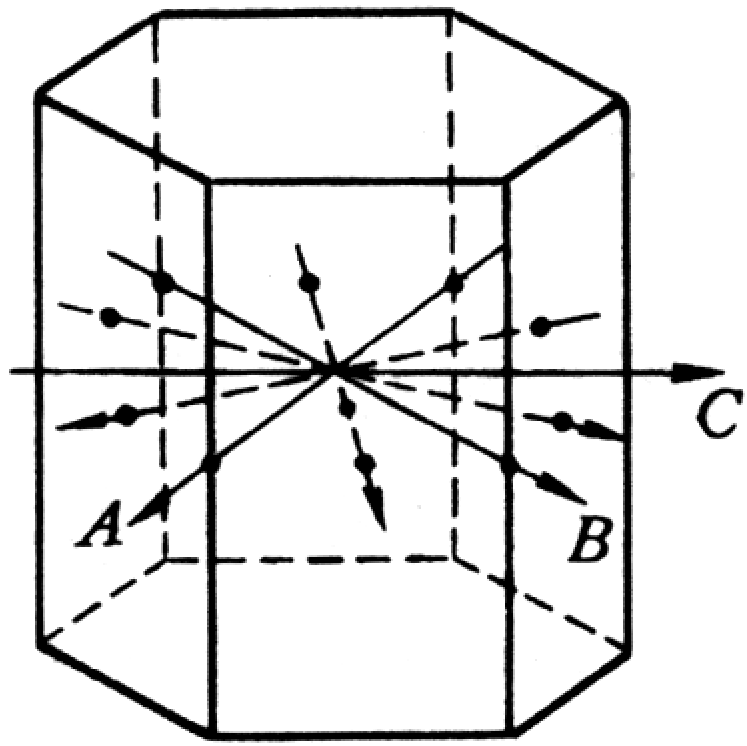


对比图

	立方体	四面体
立方边（3x4次轴）	180度 （+1、+反演）=2, 6	180度 （+1）=1, 3
	90、270度 （+1、+反演）=4, 12	90、270度 （+反演）=2, 6
面对角线（6x2次轴）	180度（+1、+反演）=2, 12	180度（+反演）=1, 6
体对角线（4x3次轴）	120、240度（+1、+反演）=4, 16	120、240度 （+1）=2, 8
恒等操作(1x1)	（+1、+反演）=2, 2	（+1）=1， 1
总共	48	24

复旦大學 FUDAN UNIVERSITY

作业：列举正六角柱体的对称操作



四、晶体的宏观对称性与宏观物理性质

以立方对称晶体的介电常量为例

- 电位移矢量*D*，电场强度矢量*E*，*D*=*εE*
- $D_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta$，（$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha}$),αβγ,表示沿xyz的分量

$$D_x = \varepsilon_{xy} E$$
$$D_y = \varepsilon_{yy} E$$
$$D_z = \varepsilon_{zy} E$$

- 晶体和电场E沿y轴，转90度，z轴到x轴，x到-z轴
- 旋转后，

$$D'_x = D_z = \varepsilon_{yz} E$$
$$D'_y = D_y = \varepsilon_{yy} E$$
$$D'_z = D_x = -\varepsilon_{xy} E$$

- 以电场E方向为轴转动，电场不变
- D'=D，ε_{xy}=ε_{yz}，ε_{zy}=−ε_{xy}，$\rightarrow \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zy} = 0$
- 同理， 取E沿z方向， $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = 0$
- 非对角元均为0

- 电场取向沿[111]，$D_x = \varepsilon_{xx} E/\sqrt{3}$

$$D_y = \varepsilon_{yy} E/\sqrt{3}$$

$$D_z = \varepsilon_{zz} E/\sqrt{3}$$

- 绕该轴转动120度，z →x， x → y， y → z

$$D'_x = D_z = \varepsilon_{zz} E/\sqrt{3}$$

$$D'_y = D_x = \varepsilon_{xx} E/\sqrt{3}$$

$$D'_z = D_y = \varepsilon_{yy} E/\sqrt{3}$$

- 对称操作，D’和D相同
- $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0$

对称操作矩阵方法

- 以立方对称晶体的介电常量为例
- 变换矩阵：$A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$
- 介电常数二阶张量：$\varepsilon=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$
- A操作绕z轴旋转90度： $A=\begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{2} & -sin\frac{\pi}{2} & 0 \\ sin\frac{\pi}{2} & \cos\frac{\pi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- $A=\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- $\varepsilon=A\varepsilon A^{-1}=A\varepsilon A^{*}$, A为共轭矩阵
- $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}=-\varepsilon_{21}$， 故$\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}=0$
- 则， 同理类似。

作业-求正六对称晶体的介电张量