

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

固体量子化学

——材料化学的理论基础

Quantum Chemistry of Solids

—— the Theoretical Foundation of Material Chemistry

(第二版)

赵成大 编著

高等教育出版社

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

固体量子化学

——材料化学的理论基础

Quantum Chemistry of Solids
——the Theoretical Foundation of Material Chemistry

(第二版)

赵成大 编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是教育部研究生工作办公室推荐教材。本书在简要讨论晶体对称性与能带理论的基础上,重点介绍了固体研究中的理论模型与量子化学方法及其在固体材料领域中的应用。全书共 10 章。内容涉及近年来开发的新型材料,如低维固体、有机导体、磁性体、非线性光学材料、高温超导体与有机超导体及碳纳米材料的结构、电子态与性能关系研究的现状。

本书可作为高等学校化学、物理、冶金、化工与材料科学等专业的本科高年级学生、研究生教材,也可供科技工作者及教师参考。

图 书 在 版 编 目 (CIP) 数 据

固体量子化学/赵成大编著.—2 版.—北京:高等教育出版社,2003.8
ISBN 7-04-011967-6

I. 固... II. 赵... III. 固态化学;量子化学
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 043487 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	河北新华印刷一厂		
		版 次	1997 年 11 月第 1 版
开 本	787×960 1/16		2003 年 8 月第 2 版
印 张	29.5	印 次	2003 年 8 月第 1 次印刷
字 数	500 000	定 价	40.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

再版前言

本书第一版完稿于1993年冬,于1997年出版。近年来已被许多高校(研究所)有关材料科学专业作为大学参考书或研究生教材使用,据说反应尚好。由于该书印数较少,初版书上市很快就已售空。所以近几年笔者不断地收到一些教师与同学们(包括国外留学人员)需求该书的来信与电传。笔者除了已将自存的几十本书寄赠完之外别无他法了。这次本书被教育部审定作为研究生教材得以再版,实在是适应了当前这方面需求的大好事,同时借此机会笔者对本书得以作一次全面的校订与增补,使得它更能适应材料科学的发展实际与国内有关专业教学的需要。

全书共十章,总的来说,作为研究生教材,除了增补了近十年的重要文献外,本书的基本架构没有变。其中第一章晶体结构与第二章固体能带理论基础部分仍然是适合化学与其他非物理专业的学生们学习掌握凝聚态物理基本概念与方法所必需的。第三章与第四章是固体量子化学的理论模型与方法,乃本书的理论基础的核心部分,鉴于其中的密度泛函理论方法在固体材料研究中的应用更加广泛深入,因而增补了一节(§4-6 一些具体计算方案),反映了当前新材料的分子设计与材料设计中理论工具应用的现况,其余均仍属必要的。在第五章到第十章的新材料各论部分中,仅对第八章有机磁性体增补一节(§8-5 多自由基分子的磁性与相变温度),第九章有机非线性光学材料中增补二节(§9-6 螺旋共轭分子与§9-7 C_{60} 衍生物的NLO性质),最后在第十章中增补一节(§10-5 碳纳米管的结构、电子态与性能)反映了当今材料科学领域中重大而颇有发展前景的课题的研究现状。关于纳米材料,似乎应当单辟一章专门给予介绍与论述,但限于这次修订时间短促,只将有关材料作为一节补充在超导电材料之后。经这次修订增补之后,自信再版会比初版更能反映当前材料科学的分子设计理论现况,更能让学生易于理解与掌握。虽然笔者已奋力为之,但限于水平与条件,不当之处一定不少,恳切希望读者与同仁多加指正。

最后,愿向看过本书第一版并提出宝贵意见的朋友们致谢,希望能继续关注本书;对于在本书再版中一直给予关心与帮助的亲人和朋友们深表谢意。

作者
2002年冬

初版序言

固体量子化学作为材料化学的理论基础,是近30年来才形成的一门新学科。它作为理论物理化学的分支又与固体物理学,特别是凝聚态物理学紧密相关。它也是分子量子化学向分子集合体系应用的必然发展。这一新兴学科在现代化学中占有显著的位置,是近年来前沿学科之一。

国际上以固体量子化学命名的专书不多(据编者见到的仅有英、俄文出版的三本),在我国尚属空缺。因而为了适应凝聚态化学(固体化学,新型导电材料、光学材料与磁性材料化学等)的迅速发展,一本导论性的固体量子化学专书的出版是很有必要而且也是急需的。

本书编者自1984年起曾为研究生开设同名课程,积10年的教学经验与资料的汇集加工而成本书。全书共十章,按内容性质来看可分为三个部分,即第一章晶体对称性与第二章能带论基础,主要是晶体周期性结构与空间群的基础知识与固体电子论的基本原理与方法,为初学者具体探讨晶体结构及其电子态提供晶体学与固体物理学的必备的基础知识。这两章着意针对非物理专业学生与青年科技工作者们不够熟悉固体物理基础这一现状而写的。相信这两章将为化学专业出身的青年学子涉足材料科学提供足够的固体理论的基础知识。第三、四章属于固体量子化学的基本原理与方法。综合整理了专著与科学文献中散在的一些有关固体电子结构研究中常采用的理论模型与方法,并作了一些加工使其易于初学者学习与参考。这部分提供了迄今固体研究中的若干主要的量子化学方法,在介绍中并注意到与分子量子化学知识之间的衔接与联系,尽量用计算实例说明原理的运用。第三部分系各论,包括书中第五章到第十章。分别介绍与讨论了当今新材料研究中的热门话题。其中以第五章低维固体内容较多、叙述较详,并多处加入编者近十几年来在低维有机导体方面的一些研究结果。第八章有机磁性体与第十章超导体这两章也列入一些编者的工作。总之,这本书不论从内容的取舍上与体系的安排上都无成书可作借鉴的,它更多地反映了编者的个人见解与意向。由于固体量子化学涉及方面广泛,加之编者学识有限,书中述及的内容定不能反映当今该领域的全貌。虽努力使对问题叙述得正确与易于理解,但不当与误植之处在所难免。愿望读者和诸位师友与同行多加指正,希望有重印机会给予改进。本书出版倘若能在我国普及固体量子化学初等知识起到

一些作用,则编者的宿愿足矣。

编者的量子化学知识得益于前辈唐敖庆、徐光宪先生们的授课与专著者颇多。在本书的形成过程中又得到孙家钟、张乾二、鄢国森、曹阳、周公度、邵美成各位教授的关怀与宝贵意见。在此一并致以深切的谢意。

最后,本书得以完稿与老伴在精神上和生活上的支持与帮助是分不开的,她因积劳过度而离世了。仅以此书向她献上一份敬念的心意。

赵成大

1993年11月

目 录

第一章 晶体的周期性结构与对称性	1
§ 1-1 晶体的空间对称性	1
1. 平移对称性	1
2. 点对称性	3
3. 晶系与 Bravais 晶格	6
§ 1-2 倒晶格与 Brillouin 区	9
1. 正格矢空间中的晶胞	9
2. Wigner-Seitz 元胞	11
3. 倒格矢	13
4. Brillouin 区	16
§ 1-3 平移群的不可约表示	20
§ 1-4 空间群的不可约表示	23
1. 波矢 k 群及其表示	23
2. 空间群的不可约表示	28
§ 1-5 双值空间群	31
§ 1-6 时间反演与磁性空间群	35
1. 时间反演算符	35
2. Kramers 定理与附加简并度	37
3. 磁性空间群	40
§ 1-7 晶体对称性与相变	41
参考文献	45
第二章 能带论基础	47
绪论	47
§ 2-1 晶体中电子态	48
1. Schrödinger 方程的对称性与能带	48
2. Bloch 函数的一般性质	51
§ 2-2 Brillouin 区中对称点上态的分类	55
1. 简单立方点阵	55
2. 相容性关系	58
§ 2-3 自由电子能带	58
1. 自由电子模型	59
2. 简单立方晶体	60
3. 准自由电子近似	61

§ 2-4 紧束缚近似	66
1. 忽略重叠积分的情形	66
2. 基于 s, p 态的能带	68
3. 重叠积分不为零的情形	72
§ 2-5 正交化平面波法与赝势法	74
1. 正交化平面波法	75
2. 赝势法	76
§ 2-6 元胞法、缀加平面波法与 KKR 法	77
1. 元胞法	77
2. 缀加平面波法	78
3. KKR 法	79
参考文献	80
第三章 晶体的分子模型	82
绪论	82
§ 3-1 分子簇模型	83
§ 3-2 簇在晶体中的环境	86
§ 3-3 扩展晶胞的准分子模型	89
1. 扩展晶胞及其对称性	89
2. 倒格矢空间中的扩展晶胞与 Brillouin 区	91
3. 扩展晶胞的准分子模型	93
参考文献	96
第四章 固体研究中的量子化学方法	97
绪论	97
§ 4-1 电子态计算中的基本近似	97
1. 非相对论的分子 Hamilton 量	97
2. Born - Oppenheimer 近似	99
3. 轨道近似	101
§ 4-2 分子理论中的自洽场方法	103
1. 闭壳层体系的 Hartree - Fock - Roothaan 方法	104
2. 开壳层体系的 Hartree - Fock - Roothaan 方法	108
3. Mulliken - Ruedenberg 近似与 ZDO 近似	110
§ 4-3 固体研究中的 LCAO - CO 近似	115
1. 原子轨道线性组合的晶体轨道法要点	115
2. 分子模型中的 LCAO 近似	117
3. 准分子扩展晶格模型中的 Mulliken 近似与零微分重叠近似	118
§ 4-4 固体研究中的 X_{α} - 方法	123
1. 定域化电子密度近似——Hartree - Fock - Slater 方程式	123
2. 多重散射波 X_{α} - 方法	125

3. 离散变分 X_n -方法	127
§ 4-5 密度泛函理论	128
1. Thomas-Fermi 模型	128
2. Hohenberg-Kohn 定理	131
3. Kohn-Sham 方法	133
4. LDA 与 LSDA 近似	135
§ 4-6 一些具体计算方案	137
1. 全电子近似	137
2. 赝势法	138
3. Car-Parrinello 方法	139
参考文献	141
第五章 低维固体	143
绪论	143
§ 5-1 低维固体的基本特征	144
1. 维度性	144
2. Peierls 不稳定性	146
3. 电荷密度波与自旋密度波	152
4. Kohn 异常	155
5. 非线性元激发——“孤子”态	156
§ 5-2 一维周期体系的电子态	158
1. 简单 Hückel 模型	159
2. 半经验和非经验的 LCAO-CO 方法	169
3. Green 函数方法	172
§ 5-3 低维有机导体	181
1. 聚乙炔	181
2. 基态非简并的有机导体	197
3. 准一维石墨类有机导体	205
4. 有机分子元件	207
§ 5-4 其他低维固体	210
1. TTF-TCNQ 体系	211
2. 聚硫氮	212
3. 有机金属络合物	215
参考文献	217
第六章 真实晶体	219
绪论	219
§ 6-1 金属	219
1. 金属电子结构的物理模型	220
2. 金属电子结构的 X_n -法处理	225

3. 金属的晶体结构	228
§ 6-2 离子晶体	231
1. 离子晶体中的静电作用势	232
2. 离子晶体的电子状态	236
§ 6-3 共价晶体	239
§ 6-4 钙钛矿型晶体	241
§ 6-5 非晶态固体	246
1. 一维随机 Kronig-Penney 模型	246
2. Anderson 模型	247
参考文献	249
第七章 晶体表面与晶体缺陷	251
绪论	251
§ 7-1 晶体表面的一般性质	251
1. 表面能与晶格形状	251
2. 悬浮键与表面晶格畸变	252
§ 7-2 金属表面与吸附作用	253
1. 金属表面的电子态	253
2. 表面吸附的电子态	255
§ 7-3 金属氧化物表面与吸附作用	260
1. 金属氧化物的能带结构	260
2. 金属氧化物表面的电子态	261
§ 7-4 晶体缺陷	264
1. 晶体缺陷的基本性质	264
2. 晶体缺陷的电子态	273
参考文献	278
第八章 有机磁性体	279
绪论	279
§ 8-1 磁性体内自旋相互作用理论	280
1. 交换相互作用 Hamilton 量	280
2. 超交换相互作用	287
§ 8-2 高自旋有机分子	291
1. Hund 规则与 NBMO 法	291
2. VB 法与 Heisenberg 模型	292
3. 自旋极化型 MO 法与自旋极化效应	294
4. J_y 值的从头计算	297
5. 自旋离域化效应	298
§ 8-3 高自旋有机聚合物	300
1. 一维高自旋有机聚合物	300

2. 二维高自旋有机聚合物	302
§ 8-4 高自旋簇合物	303
磁性分子间相互作用的理论	303
§ 8-5 多自由基分子的磁性与相变温度	308
参考文献	312
第九章 有机非线性光学材料	314
绪论	314
§ 9-1 非线性光学极化率理论概要	315
1. 极化率张量	315
2. 分子电极化率	318
3. 二级、一级极化率公式	322
§ 9-2 超极化率的 MO 法计算	324
§ 9-3 有机非线性光学分子	326
1. 大 β 值的有机分子设计	326
2. 大 γ 值的有机分子设计	332
§ 9-4 有机非线性光学材料	333
1. 有机非线性分子簇	334
2. 分子间相互作用与分子簇的 β 值	336
§ 9-5 有机聚合物非线性光学材料	338
1. PDA 类材料	338
2. 其他高聚物材料	340
§ 9-6 螺旋共轭分子	343
§ 9-7 C_{60} 衍生物的 NLO 性质	347
1. C_{60} 吡咯/二茂铁的 NLO 性质	347
2. C_{60} PY/TTF 分子系列的 NLO 性质	351
3. 醌型 C_{60} 衍生物的 NLO 性质	351
参考文献	354
第十章 超导电材料与碳纳米材料	357
绪论	357
§ 10-1 氧化物超导体的结晶化学特征	360
1. 晶体结构	360
2. 若干结晶化学特征	363
§ 10-2 有关超导电性的模型与理论	369
1. 几条实验事实	370
2. 能带重叠模型	373
3. “孤子”模型	380
4. 化学键理论与超导电性	383
§ 10-3 C_{60} 与碳笼分子	387

1. C_{60} 分子结构与晶体结构	387
2. C_{60} 的化学性质	390
3. 碳笼分子	393
§ 10-4 C_{60} 碱金属化合物的超导电性	395
1. C_{60} 晶体的能带结构	396
2. K_3C_{60} 的能带结构	399
3. K_3C_{60} 超导电性的探讨	400
§ 10-5 碳纳米管的结构、电子态与性能	402
1. 碳纳米管的结构与类型	403
2. 碳纳米管的电子态	405
3. 碳纳米管的掺杂	411
参考文献	414
附录	417
A. 单位、常数与换算因子	417
B. 晶体点群与空间群	420
C. X_α 方法中的交换相关势	425
D. 二次量子化方法	427
E. SSH理论	436
F. 量子化学计算中的相对论效应	446
索引	456

第一章 晶体的周期性 结构与对称性

晶体点阵的周期性结构使其比分子点群对称性增添了平移对称性。使晶体保持不变的对称操作构成了晶体固有的空间群。本章将从简单的典型晶体实例出发说明晶体的空间对称性,并简要讨论空间群的不可约表示以及其他的性质,为本书后续各章提供必要的预备知识。由于假定读者已具有结晶化学与点群的基础知识,故在此不再重述有关晶体学与对称操作等概念而将尽快地进入空间群的讨论。

§ 1-1 晶体的空间对称性

1. 平移对称性

与分子不同,晶体具有周期性结构。显然平移对称性为其所固有的。今以简单立方晶格与面心立方晶格(图 1-1 中(a)与(b))为例,说明如下。

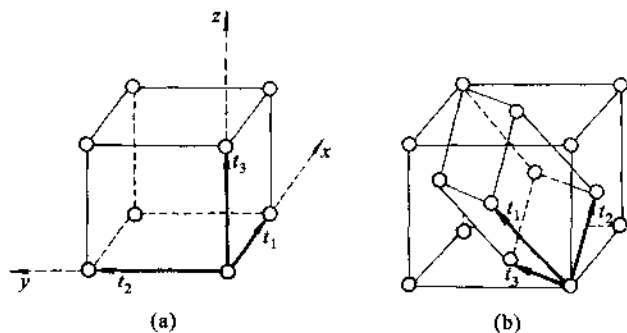


图 1-1

(a) 简单立方晶格;(b) 面心立方晶格

若指定三个基本周期向量: t_1, t_2, t_3 ,则整个晶体便可由其平移得到。令轴 x, y, z 方向的单位向量各为 x, y 和 z ,并设立方体的边长为 a 时,于是上二晶格中的各个基本的周期向量如下:

$$\begin{aligned}
 \text{简单立方晶格} \quad t_1 &= ax \\
 t_2 &= ay \\
 t_3 &= az
 \end{aligned} \tag{1-1}$$

$$\begin{aligned}
 \text{面心立方晶格} \quad t_1 &= \frac{a}{2}(y+z) \\
 t_2 &= \frac{a}{2}(z+x) \\
 t_3 &= \frac{a}{2}(x+y)
 \end{aligned} \tag{1-2}$$

则由一组 t_1, t_2 和 t_3 的任意组合给出晶格中的向量 t_n , 可取下列形式:

$$t_n = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3 \tag{1-3}$$

式中组合系数 n_1, n_2, n_3 均为整数, t_n 为基本平移向量。用此向量 t_n 便可完全描述晶体的平移周期性结构。而由基本周期向量 t_1, t_2, t_3 所张成的六面体空间(在上例中是平行六面体)确定了晶格的基本形式或称为单位晶胞(简称单胞, 这里暂略去晶体的结构单元这一要素)。单胞为晶体点阵周期性结构的最小单元。单胞的空间几何特征(在上例中为平行六面体形状)因晶系不同而异。例如, 对于简单立方晶格(图 1-1(a))的立方体空间也就是它的单胞; 而对于面心立方晶格则是沿 $[111]$ 方向的平行六面体(图 1-1(b)), 它仅占该立方体的四分之一空间。

晶体因其具有平移对称性, 则其中任一位置向量 r 施以平移操作 \hat{T} 时将保持不变(即可复制出原形)。今若采用 Seitz 的符号, 定义 Seitz 算符为: $\{\alpha | b\}$ 是将位置向量 r 进行转动 α 后继之做一平移 b 的操作(图 1-2), 记作

$$\{\alpha | b\} r = \alpha r + b = r' \tag{1-4}$$

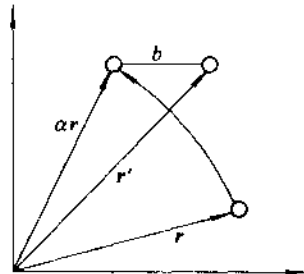


图 1-2 $\{\alpha | b\} r$ 示意

式中 α 为属于点群 (G_p) 的元素, b 为平移。于是, 单纯平移算符 $\hat{T} \equiv \{E | t\}$ (E 为恒等操作)。

由周期性边界条件(为保持巨大晶体性质与表面无关所必需的), 有

$$\{E | Nt_1\} = \{E | Nt_2\} = \{E | Nt_3\} = \{E | 0\} \tag{1-5}$$

为单位元素, 则单纯平移算符的逆 \hat{T}^{-1} 可如下定出:

$$\hat{T}^{-1} \equiv \{E | t\}^{-1} = \{\mu | \tau\}$$

则由(1-4)式有

$$\{\mu|\tau\}\{\alpha|t\} = \{\mu\alpha|\mu t + \tau\} = \{E|0\}$$

由此可知必有

$$\mu = \alpha^{-1} \text{ 和 } \tau = -\alpha^{-1}t$$

即 $\{\alpha|t\}$ 的逆应为 $\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\}$,于是单纯平移的逆元素 $\{E|-t\}$ 存在。

又若有 $\{E|b_1\}$ 与 $\{E|b_2\}$ 为二任意平移操作,连续作用于位置向量 r 时,则有

$$\{E|b_1\}r = r + b_1 = r'$$

和

$$\{E|b_2\}r' = r' + b_2 = r''$$

也应有如下关系:

$$r'' = \{E|b_2\}\{E|b_1\}r = \{E|b_1 + b_2\}r$$

并且 $\{E|b_1 + b_2\}$ 亦应属于群 T 。又“乘”法的结合律显然也是存在的。于是,按群的数学定义这 N^3 个元素 $\{E|t_n\}$ 的集合构成一个群 T 。称为平移群,记作 $T(\{E|t_n\})$ 。

2. 点对称性

现在讨论晶体中的点对称性(即晶体学的点群)。由于晶体的许多宏观性质,如外电场下的介电性质以及弹性等力学性质都与方向有关。因而点群对称性与其密切相关,可以说在讨论晶体的宏观性质时点群的考虑对于阐明问题就已足够用了。当然,凡属处理与晶体的微观结构原子大小范围的对称性问题时,则空间群的知识是必不可少的。

用 Seitz 符号,纯转动 $\hat{\alpha}$ 记作: $\{\alpha|0\}$ 。则位置向量 r 的转动操作可表成

$$\{\alpha|0\}r = \hat{\alpha}r = r'$$

$\hat{\alpha}$ 对应如下 3×3 正交矩阵:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-6)$$

式中 ϕ 为旋转角,其行列式的值为 ± 1 (对应于正、逆方向的旋转)。若转动与平移联用,则 $\{\alpha|b\}$ 为空间群的元素,其逆元素为 $\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}b\}$;单

位元素 $\{E|0\}$ 存在且各元素满足“乘”法的封闭性, 缩合律亦成立。这些性质表明元素 $\{\alpha|b\}$ 的集合构成空间群, 记作 $S(\{\hat{R}|t_n\})$ 。容易证明, 平移群 T 是空间群 S 的不变子群。因而, 空间群 S 可按平移群 T 的左傍集分解, 即

$$S = TR_1 + TR_2 + \cdots + TR_g$$

式中 R_i 为属于空间群对称操作 $\{\alpha|b\}$ 中点称操作 α 部分的集合, 它们所形成的群是晶体学点群, 为空间群的子群。

与分子情形不同, 由于晶体点阵的限制晶体学点群元素转动 $\hat{\alpha}$ 不能是任意的(对于分子 $\hat{\alpha}$ 可有无限个), 而 $\{\alpha|t\}$ 由于 t 也要受到限制, 所以只能有 32 个晶体学点群与 230 个空间群。它们分属于七个晶系和 14 种 Bravais 晶格。下面简述这种限制的缘由及其后果。

设

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

为一正晶格向量(基向量为 $a_i, i=1, 2, 3$, 不一定是相互正交的)。则对于空间群 $\{\alpha|t\}$, 有下列关系, 即

$$\begin{aligned} \{\alpha|t\}\{E|R_n\}\{\alpha|t\}^{-1} &= \{\alpha|\alpha R_n + t\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\} \\ &= \{\alpha\alpha^{-1}|\alpha R_n + t - \alpha\alpha^{-1}t\} = \{E|\alpha R_n\} \end{aligned}$$

这说明 $\alpha R_n = R_m$ 也必定是正晶格向量。取

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$$

时, 两组系数 (n_1, n_2, n_3) 与 (m_1, m_2, m_3) 均应为任意整数, 并且应有下列关系存在, 即

$$\begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (1-7)$$

由此可知 $\alpha_{ik} (i, k=1, 2, 3)$ 亦必为整数。今考虑一组正交基向量 (e_1, e_2, e_3) , 取 e_1 为旋转轴时有

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\sin\phi \\ 0 & \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

则由两组基向量间的变换关系

$$(e_1, e_2, e_3) \cdot (a_1, a_2, a_3) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

可知其旋转矩阵之间必然有如下关系存在,即

$$\begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\sin\phi \\ 0 & \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} A$$

式中矩阵 A 与其逆矩阵 A^{-1} 乃是上述两组基向量间的变换矩阵及其逆矩阵。

因矩阵的迹在相似变换下是不变的。而且为整数,即

$$T_r(\hat{\alpha}) = T_r(A^{-1}\hat{\alpha}A) = \text{整数}$$

亦即有 $\pm 1 + 2\cos\phi = a_{11} + a_{22} + a_{33} = \text{整数}$

或 $2\cos\phi = \text{整数} \mp 1 = \text{整数}(N)$

由此得到

$$\cos\phi = \frac{N}{2}$$

此关系表明,在理想晶体中由于晶体点阵的周期性结构,使得绕格点的任意转动操作(与分子情形不同),其旋转角 ϕ 应受到上述关系的限制而不能是任意的。今将其可能取的值列于表 1-1 中。

表 1-1 晶体中可能的旋转角

N	$\cos\phi$	ϕ	$n \left(\phi = \frac{2\pi}{n} \right)$
2	1	$0^\circ(360^\circ)$	1 (一重旋转轴)
1	$\frac{1}{2}$	$60^\circ(300^\circ)$	6 (六重旋转轴)
0	0	$90^\circ(270^\circ)$	4 (四重旋转轴)
-1	$-\frac{1}{2}$	$120^\circ(240^\circ)$	3 (三重旋转轴)
-2	-1	180°	2 (二重旋转轴)

从表中可以看出,在理想晶体中只有 C_1, C_2, C_3, C_4 和 C_6 这五种旋转对称轴存在而无 C_5 与 C_7 以上的对称轴,当然与这五种对应的象转轴也是有的。这个结果对于理想晶体是严格的。