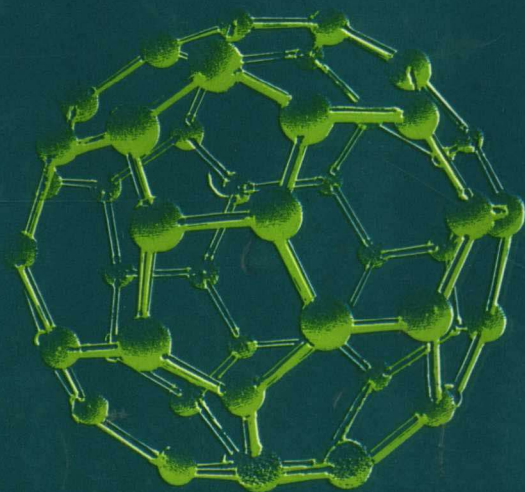
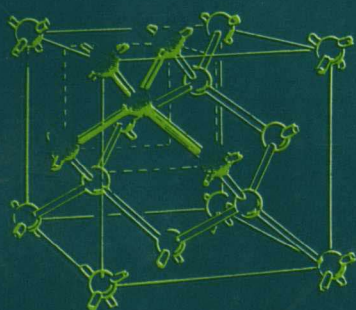


唐景昌 徐伦彪 编著

固体理论导论



浙江大学出版社

固体理论导论

唐景昌 徐伦彪 编著

浙江大学出版社

内容简介

本书是为理工科院校物理系凝聚态物理专业的研究生开设的学位课程而编写的专业教材。全书共2篇11章。第1篇为固体的对称性和电子结构,包括固体结构对称性的群表示、单电子近似和分子轨道理论、能带理论、低维系统电子态、固体表面电子态理论;第2篇为固体系统的激发和响应,包括理论方法——多体系统的Green函数、金属电子气系统、电子声子系统、辐射场与电子声子系统、杂质系统、磁性系统等。

本书作为从大学本科固体物理向凝聚态研究工作过渡的一个阶梯,即可为相关专业的研究生提供必要的理论基础,也可作为材料物理、半导体物理、光学和凝聚态理论物理等专业的科研工作者的参考书。

固体理论导论

唐景昌 徐伦彪 编著

责任编辑 陈晓嘉

*

浙江大学出版社出版

(杭州玉古路20号 邮政编码 310027)

浙江大学出版社电脑排版中心排版

杭州金融管理干部学院印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

787×1092 16开 20印张 496千字

1997年6月第1版 1997年6月第1次印刷

印数:0001—1000

ISBN 7-308-01928-4/O·211 定价:20.00元

前言

从 1983 年开始,浙江大学物理系为凝聚态物理专业的研究生开设了学位课程“固体理论”,本书是作者在多年从事固体理论课程教学的基础上编写而成的。讲授固体理论课的主要任务在于向凝聚态物理专业的研究生提供必要的理论基础,使他们能够较快地进入凝聚态物理的各个研究领域,我们想使这门课程成为从大学本科固体物理向凝聚态研究工作过渡的一个阶梯。

固体物理作为凝聚态物理的主干部分,是物理学中内容最庞大的一个重要分支学科。在固体物理的发展过程中,理论和实践紧密结合、相互促进,是这一学科能够迅速发展的根本原因。众所周知,本世纪 20 年代量子力学的建立是近代物理的一个里程碑,建立不久的量子力学在固体领域的应用导致固体能带理论的产生,而能带理论的成功对于固体物理学范式的建立起到了至关重要的作用。与能带理论密切相关的半导体晶体管的发明,引起了固体物理学爆炸式的发展,成为当代科技进步和产业革命的先驱。全书内容分为两篇,第 1 篇为固体的对称性和电子结构,下设 5 章;第 2 篇为固体系统的激发和响应,包括 6 章。在第 1 篇中,我们首先简要评论了晶体点群表示理论,并用该理论描述固体的对称性,在此基础上研究了晶体场(配位场)理论。接着,从平均和密度泛函理论出发,导出了固体的单电子 Schrödinger 方程,这是研究固体电子结构的基础。作为电子运动的基本方程,我们还介绍了分子轨道理论,阐明了价键和分子轨道的物理意义,然后讲解了传统的能带理论。与目前流行的固体理论教材内容相比较,我们增加了低维固体的电子态,其中包括 1-维导体的 Peterls 相变,2-维体系的量子 Hall 效应以及表面界面的电子态理论,这些课题是近年来凝聚态物理的研究热点。在第 2 篇,我们论述了固体中各类元激发的概念和理论方法,多体理论和 Green 函数方法贯穿始终;讨论了声子、电声子相互作用、辐射场中的电声子系统、等离激元、磁振子、极化子和激子等等。在叙述概念时,结合典型的固体系统,如金属电子气、磁性晶体、超导体以及半导体等,力求深入浅出地讲清物理概念和理论方法。

凝聚态物理的发展日新月异,新现象、新方法、新材料层出不穷,本书着眼于固体理论的基础问题,对于目前有关前沿的研究课题仅略有论及。作者学识有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请批评指正。

李文铸教授引导作者步入固体理论的研究之路,学术上多有帮助,在此我们对老师深表敬意。书中第 1,2 篇依次由唐景昌、徐伦彪编著完成。邹鹰和胡晓风同志为本书做了大量的具体工作,徐佳绘制了第 2 篇全部图稿,对他们特表谢忱。

作者谨以本书祝贺母校浙江大学 100 周年校庆。

唐景昌 徐伦彪

1996 年 10 月于浙大求是园

目 录

第 1 篇 固体的对称性和电子结构

第 1 章 固体结构对称性的群表示

§ 1.1 实空间、倒空间和布里渊区(Brillouin Zone)	(2)
§ 1.2 晶格对称性对固体性质的影响	(4)
§ 1.3 群表示理论	(7)
§ 1.4 立方晶系的群(Cubic Crystal System)	(21)
§ 1.5 晶体点群	(25)
§ 1.6 晶体平移群和空间群	(33)
§ 1.7 晶体场理论	(36)

第 2 章 单电子近似和分子轨道理论

§ 2.1 Born-Oppenheimer 近似	(48)
§ 2.2 单电子近似(One Electron-Approximation)	(49)
§ 2.3 密度泛函理论(Density Functional Theory)	(55)
§ 2.4 分子轨道理论(Molecular Orbits Theory)	(57)

第 3 章 能带理论

§ 3.1 紧束缚法(Tight-Binding Method)	(68)
§ 3.2 近自由电子近似(near free electron approximation)	(78)
§ 3.3 能带的一般特点	(87)
§ 3.4 正交化平面波法和赝势	(90)
§ 3.5 K-K-R 方法(Green 函数方法)	(97)
§ 3.6 缀加平面波法(Augmented Plane Wave Method, APW)	(99)

第 4 章 低维系统电子态

§ 4.1 低维系统电子态的一些特点	(106)
§ 4.2 1-维系统和 Peierls 相变	(108)

§ 4.3 聚乙炔中的孤子(Solitons in Polyacetylene)	(113)
§ 4.4 电荷密度波和自旋密度波	(119)
§ 4.5 量子 Hall 效应	(120)

第 5 章 固体表面电子态理论

§ 5.1 表面电子态的形成、分类和描述	(125)
§ 5.2 表面势场的自洽计算	(127)
§ 5.3 近自由电子法计算表面能带	(128)
§ 5.4 表面的薄片模型(Slab Model of Surface)	(131)
§ 5.5 Green 函数方法	(132)
§ 5.6 研究表面空态电子结构的 NEXAFS 方法	(139)

第 2 篇 固体系统的激发和响应

第 6 章 理论方法——多体系统的 Green 函数

§ 6.1 零温度 Green 函数和传播子	(147)
§ 6.2 相互作用系零温度 Green 函数	(150)
§ 6.3 Green 函数展开的 Feynman 图表述	(152)
§ 6.4 Dyson 方程	(161)
§ 6.5 Lehmann 表示、准粒子解释	(165)
§ 6.6 自能图的选择	(169)
§ 6.7 极化图 π	(176)
§ 6.8 温度 Green 函数	(178)
§ 6.9 Green 函数与凝聚态系统的响应、涨落和耗散	(186)

第 7 章 金属电子气系统

§ 7.1 金属电子气系统——自由电子气模型	(195)
§ 7.2 金属电子气系统——宏观图象	(196)
§ 7.3 金属电子气的凝胶模型、微观图象	(199)
§ 7.4 基态能量	(200)
§ 7.5 介电函数·屏蔽 Coulomb 势·Friedel 振荡	(204)
§ 7.6 电子气系统中的集体激发 等离激元(Plasmon)	(205)

第 8 章 电子声子系统

§ 8.1 引言	(211)
§ 8.2 晶格动力学与声子	(212)
§ 8.3 电子与声子的相互作用	(216)
§ 8.4 电声子相互作用与声子 Green 函数	(218)
§ 8.5 电声子系统中的粒子线、自能和顶角	(220)

§ 8.6 大极化子(Polaron)..... (225)

§ 8.7 小极化子 (228)

§ 8.8 BCS 超导理论 (233)

第 9 章 辐射场与电子声子系统

§ 9.1 极化激元(Polariton) (247)

§ 9.2 激子(Exciton) (253)

§ 9.3 激子与 LO 声子的相互作用 (265)

第 10 章 杂质系统

§ 10.1 杂质散射的物理模型 (271)

§ 10.2 杂质散射下的电子传播子 (272)

§ 10.3 线性响应·电导率函数 (276)

第 11 章 磁性系统

§ 11.1 概述 (284)

§ 11.2 局域磁矩系统——Heisenberg 模型 (287)

§ 11.3 巡游电子磁性——Hubbard 模型 (293)

§ 11.4 金属中的局域磁性 (306)

●第 1 篇

固体的对称性和电子结构

对固体性质的研究主要是三个方面。首先是了解固体的电子结构、电子在固体中的分布以及由此导致的固体中原子与原子间的键合和固体中的电子态,由固体的电子结构可求得处于基态的有关固体特性;其次是固体中的激发和输运过程,因为固体的宏观性质不仅与基态有关,而且与低能量的激发态(元激发)也有关,特别是固体的输运性质与元激发的关系更为密切;第三是固体状态的变化——相变,相变由固体所处外部条件所决定,相变过程中固体的性质发生大的变化,且有许多新的物理现象伴随发生。

固体的电子结构和元激发都依赖于固体的原子结构,即固体中原子的排列。固体的原子结构直接决定了固体的晶格对称性,晶格对称性不同就会产生不同的电子结构和不同的元激发类型,所以揭示固体结构的对称特性是对固体的最基础的研究。

在物理学的发展中具有重要科学意义的四类对称性研究是^[1]:

- 1) 全同粒子的互换——导致 Bose 统计和 Fermi 统计;
- 2) 连续时空变换对称性,意指物质具有对任意平移、旋转和加速的不变性;
- 3) 分立变换,包括空间反演、时间反演、粒子-反粒子共轭等;
- 4) 规范变换,包括电荷、超荷、重子数、轻子数、同位旋等的守恒性质。

其中连续时空变换对称性对固体研究有重大影响,这种对称性要求物质对原子位置的任意平移具有不变性,但固体(这里指晶体)不具有连续时空变换不变性。因为固体的原子(离子)是周期性排列的,原子位置的周期性破坏了任意平移的不变性,所以可以说固体是平移对称破缺的产物^[2]。我们说固体结构具有高度对称性,是指固体在任意平移对称破缺以后,保持了关于晶格平移的不变性以及关于有限转动的不变性(转动角度为 2π 、 π 、 $\frac{2}{3}\pi$ 、 $\frac{1}{2}\pi$ 和 $\frac{1}{3}\pi$),这里我们讨论的固体对称性就是指晶格平移不变性和有限转动不变性,这就是通常所说的固体对称性。

本篇首先讨论固体的对称性,接着介绍研究固体电子结构的两类主要方法:分子轨道理论和固体能带论。考虑到凝聚态物质维度的扩展,我们讨论了低维系统电子态的一些问题,在本篇的最后一章我们专门讨论了固体表面的电子态。

第 1 章 固体结构对称性的群表示

群论是数学中的一个重要分支,群论的发展为研究固体结构的对称性提供了一种合适的理论方法,固体原子所具有的各种周期性排列正是点群的表示理论的重要研究对象。本章为研究固体的电子结构作准备,讨论了点群表示理论的基本内容,并由此推得选择定则,介绍几类重要的晶体点群。此外,本章还讨论了平移群的基本特征,介绍了空间群的概念。作为晶体点群理论的一个简单应用,我们讨论了晶体场理论,计算了晶体场中原子能级的分裂。

§ 1.1 实空间、倒空间和布里渊区(Brillouin Zone)

固体物理学的研究起源于 19 世纪的晶体学研究,它建立了描述晶体对称性的完整方法。对于每一种晶格,可选取三个基本平移矢量 a_1, a_2 和 a_3 (这是三个最小的非零晶格矢),任意晶格矢量就可用基本平移矢量来表示:

$$R = la_1 + ma_2 + na_3 \quad (l, m, n \text{ 为整数}) \quad (1.1.1)$$

这样我们就建立了描述晶体的实空间。图 1.1.1~图 1.1.4 是四种常见晶格及原胞的示意图,其中图 1.1.3 中示出了六角密积晶格(hcp)的三个基本平移矢量。

20 世纪初,Laue 和 Bragg 父子等人建立了晶体结构的 X 射线衍射分析方法,从此各种晶体的结构得以定量确定^[3,4]。我们知道,X 射线衍射分析中的图系实际上是在“倒空间”中绘出的(或称为波矢空间)。相似于实空间中晶格矢量的定义,我们用下式来表示倒空间中的格矢 K ,即倒格矢:

$$K = \lambda b_1 + \mu b_2 + \nu b_3 \quad (\lambda, \mu, \nu \text{ 为整数}) \quad (1.1.2)$$

其中三个倒格基矢由晶体基矢来表示:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad (1.1.3)$$

显然,对应的正格基矢与倒格基矢是互相垂直的:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.1.4)$$

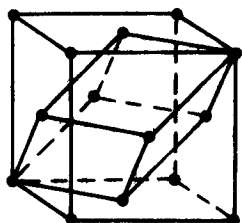


图 1.1.1 面心立方晶格(fcc)的原胞

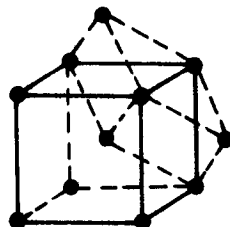


图 1.1.2 体心立方晶格的结构单元及原胞

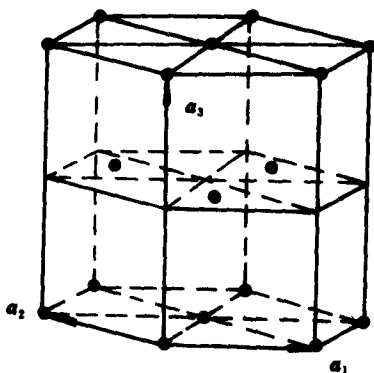


图 1.1.3 六角密积晶格(hcp)的结构单元

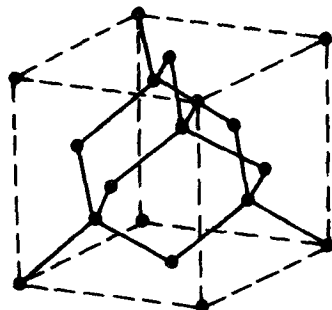


图 1.1.4 金刚石晶格的结构单元

不难知道实空间中 fcc 晶格的倒格为 bcc,反之实空间中 bcc 晶格的倒格正好是 fcc,而简立方晶格的倒格则仍为简立方。

在倒空间中选定一个倒格点为原点,画出连接原点及其邻近倒格点的那些矢量,然后作这些矢量的垂直平分面,由这组平面包围成的含有原点的最小立体图形称为“布里渊区”^[5]。图 1.1.5 所示是 fcc 晶格的倒格原胞(bcc 格子)及对应的布里渊区,它的原点就取在体心位置上,而图 1.1.6 所示则为 bcc 晶格的倒格原胞(fcc)及其布里渊区。

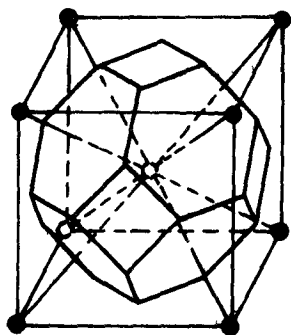


图 1.1.5 fcc 晶格的倒格原胞及布里渊区

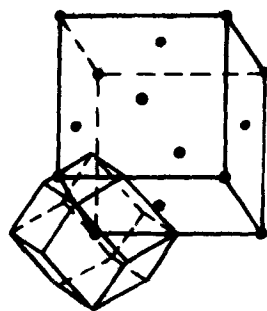


图 1.1.6 bcc 晶格的倒格原胞及布里渊区

布里渊区表面上的点所对应的 k 矢量应满足下面的条件,即对于某个倒格矢 K_n ,有

$$k^2 = (K_n - k)^2 \quad \text{或} \quad K_n^2 - 2k \cdot K_n = 0 \quad (1.1.5)$$

上式就是确定布里渊区的方程。了解布里渊区对于计算固体能带和声子谱是很重要的。下面以电子密度为例说明倒格矢的应用。

固体的电子密度是具有周期性的,即

$$\rho(r) = \rho(r + R) \quad (1.1.6)$$

r 可用晶格基矢来表示:

$$r = \xi a_1 + \eta a_2 + \zeta a_3 \quad (1.1.7)$$

利用式(1.1.1)改写(1.1.6)式,得

$$\rho(\xi, \eta, \zeta) = \rho(\xi + l, \eta + m, \zeta + n) \quad (1.1.8)$$

$\rho(r)$ 是晶格周期函数,可作 Fourier 展开

$$\rho(\xi, \eta, \zeta) = \sum_{\lambda, \mu, \nu} \rho(\lambda, \mu, \nu) e^{i2\pi(\xi\lambda + \eta\mu + \zeta\nu)} \quad (1.1.9)$$

由(1.1.2), (1.1.4)和(1.1.7)式,我们有

$$2\pi(\xi\lambda + \eta\mu + \zeta\nu) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (\mathbf{K} \text{ 为倒格矢}) \quad (1.1.10)$$

于是电子密度的 Fourier 展开可写成

$$\rho(r) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1.11)$$

其中密度的 Fourier 分量为

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} \rho(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\Omega \text{ 为固体体积}) \quad (1.1.12)$$

公式(1.1.11)和(1.1.12)对于任何具有晶格周期性的函数都成立, 例如对于晶体势场 $V(r)$, 有

$$V(r) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1.13)$$

而晶体势场的 Fourier 分量为

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} V(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.1.14)$$

(1.1.13)和(1.1.14)式经常在能带计算中出现。

§ 1.2 晶格对称性对固体性质的影响

在各向同性物体中,物理性质量与空间方向无关,可用一个标量来描述,例如物体的电导率 σ 、介电常数 ϵ 、以及极化系数 χ 等等,这些物理性质量与物体的宏观物理量之间存在如下的关系:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.2.1)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.2.2)$$

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} \quad (1.2.3)$$

上面诸式中宏观物理量 $\mathbf{j}, \mathbf{D}, \mathbf{P}$ 分别为物体的电流密度矢量、电位移矢量和极化矢量,它们都与电场强度 $\mathbf{E}$ 成正比。但在晶体中,这些物理性质量通常是各向异性的,即它们不再是标量,一般用二阶张量来表示,如晶体的电导率张量为

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2.4)$$

它有九个分量。胁强 τ 、胁变 ϵ 和弹性张量 $\mathbf{C}$ 之间存在更复杂的关系:

$$\tau_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1.2.5)$$

其中 τ 和 ϵ 是二阶对称张量,而 $\mathbf{C}$ 则为四阶弹性张量。

由于固体具有不同的晶格对称性,这导致不同固体的物理性质量的形式也各不相同,例如石墨的横向电导率 $\sigma_{\perp}$ 与纵向电导率 $\sigma_{\parallel}$ 差别很大,而立方晶体的电导率则可用一个标量来表示,究其原因,都可追溯到晶格对称性不同所致。这里所说的晶格对称性主要指晶格在转动和反射时的变换特性。

图 1.2.1 所示为一个长方晶体的原胞(属正交晶系),三个晶格基矢都不相等, $a \neq b \neq c$,但相邻平面都互相垂直,如图取一个直角坐标系,原点置于长方体中心,现在来分析它具有的对称性。设八个全同原子位于原胞的八个顶角处,它们在某个转动变换下如果彼此位置对调或不变,我们说晶体对这个转动变换保持不变,这个转动称为对称操作。对于长方晶体,这样的对称操作总共有八个。

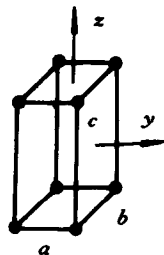


图 1.2.1 长方晶体的原胞

a) 不动,或称 0° 转动,这个变换记为 E ,在此操作下所有原子的 x, y, z 坐标都不变,在线性代数中这个变换可用一个单位矩阵来表示,即

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2.6)$$

令变换前后坐标分别为 $x, x'; y, y'$ 和 z, z' ,则 E 的操作可写为

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1.2.7)$$

b) 绕主轴转 180° (通常称 z 轴为主轴),此时坐标 z 不变, x 和 y 变为 x' 和 y' ,这个变换记为 $C_2(z)$,表示 2 -度转动,它对应如下的矩阵:

$$C_2(z) = \begin{pmatrix} \cos 180^\circ & -\sin 180^\circ & 0 \\ \sin 180^\circ & \cos 180^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix} \quad (1.2.8)$$

操作结果为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = C_2(z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \quad (1.2.9)$$

c) 绕 x 轴转 180° ,坐标 x 不变, y 和 z 变为 $-y$ 和 $-z$,变换记为 $C_2(x)$,其矩阵为

$$C_2(x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2.10)$$

操作结果为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = C_2(x) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad (1.2.11)$$

d) 绕 y 轴转 180° ,记为 $C_2(y)$,相似的变换如下:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = C_2(y) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \quad (1.2.12)$$

e) 关于中心 O 点反演,记为 i ,它使全部坐标变号,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad (1.2.13)$$

f) 关于通过 O 点的 XY 平面反射 $\sigma(XY)$, 其变换矩阵为

$$\sigma(XY) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2.14)$$

g) 关于通过中心的 YZ 平面反射 $\sigma(YZ)$, 矩阵为

$$\sigma(YZ) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2.15)$$

h) 关于通过中心的 ZX 平面反射, 相似的可写出 $\sigma(ZX)$ 的矩阵

$$\sigma(ZX) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2.16)$$

以上八个对称操作对长方晶体变换的结果都使其保持不变, 我们称长方晶体的八个操作组成 D_{2h} 点群, 这个记号的意义以后再说明。现在来讨论 D_{2h} 点群对称性对长方晶体物理性质的影响。

以电导率张量 σ 为例, 在对称变换 U 操作下 σ 变为 σ' , 它们的关系可写为

$$\sigma' = U\sigma U^{-1}, \quad (U^{-1} \text{ 为 } U \text{ 的逆矩阵}) \quad (1.2.17)$$

首先用 $C_2(z) = [C_2(z)]^{-1}$ 来对 σ 操作,

$$\sigma' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2.18)$$

因为 $C_2(z)$ 是长方晶体的一个对称操作, 所以 σ' 应等于 σ , 即

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2.19)$$

显然, $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{32} = 0$, σ 张量变为

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2.20)$$

接着用 $C_2(x)$ 对 (1.2.20) 式操作, 可证 $\sigma_{12} = \sigma_{21} = 0$, σ 张量简化为

$$\sigma'' = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2.21)$$

依次用其它五个对称操作对 σ'' 作变换, 结果没有任何变化, 于是我们确认 (1.2.21) 式表示的 σ'' 就是长方晶体的电导率张量的一般形式, 它显示出长方晶体的电导率在 x, y, z 三个方向上数值是不等的。长方晶体的其它物理性质也具有这种形式, 这是由它所属的 D_{2h} 群对称性所决定的。

如果长方晶体在横截面上由长方形 ($a \neq b$) 变成正方形 ($a = b$), 这样长方晶体变成了四方

晶体,属四角晶系。可以证明它的物理性质张量形式变为

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{//} \end{pmatrix} \quad (1.2.22)$$

(1.2.22)式显示四方晶体的物理性质张量只有两个独立量,一个代表横向的,另一个代表纵向的。

假定对称性再提高,四方晶体变成立方晶体,即 $a=b=c$,可以预见此时物理性质张量变成

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} = \sigma_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2.23)$$

这就是立方晶体的物理性质张量可以用一个标量来表示的原因,这是点群 O (或 O_h) 的对称性所要求的结果。

上述讨论显示出固体的对称性决定了固体所具有的物理性质张量的形式,所以研究对称性是了解固体性质特别是电子结构的基础。下面我们要介绍群论基本知识和群表示理论正是为了这个目的。群论作为一个数学分支以及在物理学中的许多重要应用已有许多优秀的参考书供读者参考^[6-10],下面只对它作简明的讨论。

§ 1.3 群表示理论

1. 群的定义

一个集合,可以包括有限个或无限个元素,并按照一定的方法(群的乘法)进行运算,若满足以下四个条件的,则称这个集合为一个群,用记号 G 来表示:

- 群中必须存在一个单位元素 E , 使 $EA=AE=A$, 这里 A 是群中的任意一个元素;
- 群元素具有封闭性,即群中任意两个元素的乘积必为该群中的另一元素,即 $AB=C$, C 属于 G ;
- 群中任意几个元素的乘积符合结合律,即 $ABC=(AB)C=A(BC)$;
- 对于群中的每一个元素,均可在该群中找到它的逆元素,设 A 的逆元为 A^{-1} , 若 $AA^{-1}=E$, 则 A^{-1} 属于 G 。

元素有限的群称为有限群,元素的数目 h 称为群的阶,元素无限的群称为无限群。

群的乘法一般不满足交换律,即 $AB \neq BA$; 但若 $AB=BA$, 这种群称为阿贝尔群。

全部整数,正的负的再加上零,组成一个群,此时群的运算——群乘实际就是加法,零是单位元素,正负整数互为逆元,整数加法符合结合律,也具有封闭性,整数群的元素无限,是无限群,整数运算次序可交换,所以是阿贝尔群。

2. 对称操作群和矩阵群

(1) 对称操作群

正三角形三个顶点各放置一个全同粒子(设为 A, B 和 C), 然后利用对称操作使 A, B, C 在该三角形的顶点变换位置(如图 1.3.1 所示), 在此过程中, 正三角形在空间取向保持不变,

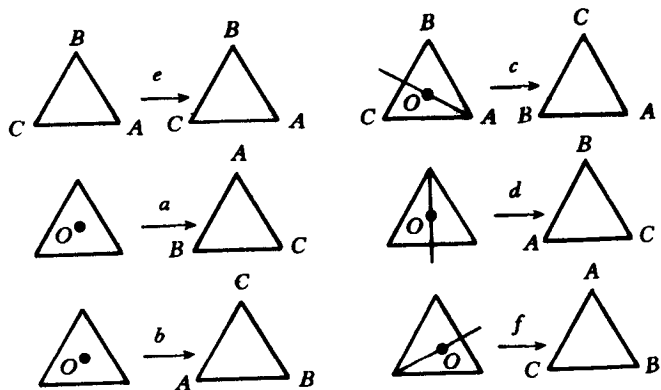


图 1.3.1 正三角形的对称操作

这种对称操作共有六个,它们是

- a) 不动(e);
- b) 关于通过中心 O 点的主轴逆时针转动 $\frac{2}{3}\pi$ (操作 a);
- c) 关于通过中心 O 点的主轴顺时针旋转 $\frac{2}{3}\pi$ (操作 b);
- d) 关于主轴 z 的垂直轴 AO 旋转 π (操作 c);
- e) 关于主轴 z 的垂直轴 BO 旋转 π (操作 d);
- f) 关于主轴 z 的第三条垂直轴 CO 旋转 π (操作 f)。

可以证明上述六个对称操作组成群,这个对称操作群,称为 D_3 ,其中下标“3”指对称操作包含了 3-度转动,它们是群元 a 和 b 。显然,元素 e 就是单位元素,两个与 3-度转动相联系的元素 a 和 b 互为逆元。关于垂直轴 AO, BO 和 CO 旋转 π 的元素 c, d 和 f 的逆元就是它们自己。

为了验证群的封闭性,我们系统地进行上述六个元素之间的群乘,并将结果列在表 1.3.1 中。由表 1.3.1 可知,所有六个元素之间两两相乘,结果仍为该群的另一元素,符合群的封闭性。我们也可利用群表来验证结合律。

表 1.3.1 D_3 群的群表

	e	a	b	c	d	f
e	e	a	b	c	d	f
a	a	b	e	d	f	c
b	b	e	a	f	c	d
c	c	f	d	e	b	a
d	d	c	f	a	e	b
f	f	d	c	b	a	e

例如 $bcf = (bc)f = ff = e$
 或有 $bcf = b(cf) = ba = e$
 证明结合律成立。

上述对称操作群由三类旋转对称组成,一类是旋转零度(群元 e),第二类是旋转 $\frac{2}{3}\pi$ (群元 a 和 b),第三类是转动 π (群元 c, d 和 f),群元总数为 6,所以我们说 D_3 群是 6 阶群,它包括 3 个类(class),关于类的严格定义请参阅群论书籍。从表 1.3.1 D_3 群的群表中可以发现其中三个元素 e, a 和 b 单独构成一个群,很容易证明有关群的四个条件全部满足,这个 3 阶群称作 C_3 ,它包含两类,显然 e 自成一类,两个 3 一度转动 a 和 b 组成另一个类。群 C_3 包含在 D_3 之中, C_3 称为 D_3 的一个子群。 C_3 和 D_3 都属于三角晶系。进一步分析可知元素 e 非但自成一类,而且自成一个群,称为 C_1 ,下标 1 指 1 一度转动,即旋转 2π 对称。由固体物理学可知,晶体的旋转对称性限于五种有限角度,即 $2\pi, \frac{1}{2}2\pi, \frac{1}{3}2\pi, \frac{1}{4}2\pi$ 和 $\frac{1}{6}2\pi$,这五种转动分别称为 1 一度,2 一度,3 一度,4 一度和 6 一度旋转对称性。这些纯转动叫做“正当转动”(proper rotation),除了正当转动对称性以外,固体还具有转动加上关于平面反射的对称(非正当转动对称性)。由有限旋转和反射对称操作组成的群称为“点群”,晶体的旋转和反射对称性分属于 32 个点群,上面讨论的 D_3 群就是这 32 个点群中的一个,用它可讨论三角晶系的晶体对称性。在 § 1.2 中讨论的群 D_{2h} 也属于 32 个点群,我们用它讨论了正交晶系的对称性,并且指出若正交晶系的对称性增加则可以变为四角晶系直至立方晶系。

(2) 矩阵群

考虑如下六个 3×3 矩阵:

$$\begin{aligned} E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & A &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & B &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ C &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & D &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & F &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

利用矩阵乘法可以求得

$$AB = E, \quad CC = E, \quad DD = E, \quad FF = E \quad (1.3.2)$$

由上式可知这些元素的逆元为

$$A = B^{-1}, \quad C = C^{-1}, \quad D = D^{-1}, \quad F = F^{-1} \quad (1.3.3)$$

这些关系与 D_3 群中的 e, a, b, c, d, f 一致,进而可以构造六个矩阵的乘积表,比较表 1.3.2 的矩阵乘表和 D_3 群的群表(表 1.3.1),我们发现二者完全相同,这说明上述六个矩阵也构成一个群,这个矩阵群的元素与 D_3 群一一对应,二者群表相同,群阶也一致,我们说这样两个群“同构”,如果矩阵群的群阶与所研究的群 G 群阶不等,但群元之间仍有对应关系,则称它们是“同态”的。同构的矩阵群在群表示理论中具有特别重要的地位。

表 1.3.2 六个矩阵的乘表

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
C	C	F	D	E	B	A
D	D	C	F	A	E	B
F	F	D	C	B	A	E

3. 不可约表示(irreducible representation)

(1) 群表示的定义

与群 G 同构或同态的矩阵群称为群 G 的一个表示,若矩阵群与 G 是同构的,则表示称为确实表示;如果二者是同态的(群 G 的阶比矩阵群的阶高),则称为不确实表示。矩阵(方阵)的行数或列数称为该表示的维数,如(1.3.1)式给出了 D_3 群的一个 3-维确实表示。我们可以将点群 D_3 与同构矩阵群的一一对应关系表示如表 1.3.3。

表 1.3.3

群元	不动(e)	关于主轴逆转 $\frac{2}{3}\pi(a)$	关于主轴顺转 $\frac{2}{3}\pi(b)$
三维表示	$D(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$D(a) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D(b) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
群元	关于 AO 轴旋转 $\pi(c)$	关于 BO 轴旋转 $\pi(d)$	关于 CO 轴旋转 $\pi(f)$
三维表示	$D(c) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$D(d) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$D(f) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

(2) 特征标(character)

群的某个表示矩阵的对角元之和称为该群元 R 的特征标,记为 $\chi(R)$,即

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R), \quad R \text{ 为群元} \quad (1.3.4)$$

D_3 群各个元素的特征标列于表 1.3.4。

表 1.3.4

群元	类	特征标
单位元 e	转动零度的类	$\chi(e)=3$
a 和 b	转动 $\frac{2}{3}\pi$ 的类	$\chi(\frac{2}{3}\pi)=0$
c, d, f	转动 π 的类	$\chi(\pi)=1$

由表可知,同一类的各个元素具有相同的特征标,单位元素单独属于一类,它的特征标等于表示矩阵的维数。特征标的讨论揭示了类的物理意义,即点群中的一个类与一种对称性相联系。