

凝聚态物理学进展

田强 涂清云 编著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书介绍了凝聚态物理学的一些重要进展,内容从相关的基本概念和基本知识出发,由浅入深.全书共分十四章.前三章是固体物理学的基本内容,包括晶体结构、晶格振动与声子、能带理论;第四章至第十四章分别是人工物性剪裁和纳米科技、结构与物性、非线性输运现象、锁模现象、磁效应和磁现象、量子霍尔效应、准周期结构、分形结构和分数维、半导体发光和显示、非线性光学材料简介、超导和超流.各章内容相对独立,介绍凝聚态物理学进展中一些基本现象、基本理论和研究方法.

本书可作为综合大学及相关高等院校本科生和研究生的教材,也可供有关专业的科研工作者、教师和学生用作参考书,同时可作为高级科普读物.

图书在版编目(CIP)数据

凝聚态物理学进展/田强,涂清云编著. —北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-014752-9

I. 凝… II. ①田…②涂… III. 凝聚态-物理学-进展 IV. O469-1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 005001 号

责任编辑:胡 凯/责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencpp.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年7月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年7月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—2 500 字数:333 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

凝聚态材料是人类进行生产和生活活动的物质基础,对社会生产力的提高起着巨大的推动作用.每一项技术的发展,首先要有相应的材料作基础,新材料和器件的突破往往导致新的技术及其产业的诞生,对工业乃至人类生活产生重大的影响.

凝聚态是固态和液态的通称,凝聚态物理学是研究固体和液体的基础科学.此外,凝聚态物理学还研究介于固、液两态之间的物态(例如液晶、玻璃、凝胶等)、稠密气体和等离子体,以及只在低温下存在的特殊量子态(超流体、BEC即玻色-爱因斯坦凝聚体等).

凝聚态物理学大体上可以划分为两大领域:固体领域和液体领域.固体领域包括固体的电子性质、固体的结构和振动激发、临界现象和相变、固体的磁性性质、固体中缺陷和扩散以及表面和界面、半导体、超导体等.液体领域分为经典液体、液晶、聚合物、非线性动力学、不稳定性和混沌等分支领域.

凝聚态物理学日新月异,不断取得新进展.

20世纪40年代半导体材料的研究,特别是pn结的研究和1947年晶体管的发明,使人类的生产和生活发生了巨大的改变;1947年美国的固体物理学家巴丁(John Bardeen)、肖克莱、布拉顿共同研究试制成功晶体管,这是20世纪最重要的发明之一,获得1956年度诺贝尔物理学奖.pn结已经进入人类生产和生活的各个方面,成为现代生产和生活方式中不可缺少的基本元件.1969年半导体超晶格概念的提出,又开辟了人工物性剪裁的广阔天地,方兴未艾.

1986年氧化物超导体的研究,使人们很快发现了液氮温区的高温超导体,使超导现象的广泛实际应用成为可能;超导磁悬浮列车、超导磁控核聚变、磁流体发电、受控热核反应、超导线圈储能技术、超导电子计算机、超导电子学器件等得到很快的发展.已故的超导材料权威Matthias曾讲过:“如能在常温下,例如300K左右实现超导电性,那么现代文明的一切技术都将发生变化.”

纳米科技(Nano-ST)和纳米材料科学,是20世纪80年代末诞生并迅速发展的新学科;这是一个小尺寸的大世界,它在一个新的层次上,将更深刻地改变人类的生产和生活;纳米材料具有许多新奇的性质,向人们打开了一个广阔的新材料领域.纳米技术将在21世纪对科学技术的发展起重要作用,正如现今国际社会微米技术领先的国家在世界上处于霸主的地位,未来将属于首先掌握纳米技术的国家.

在2001年世界十大科技进展中,贝尔实验室研制出单分子晶体管,用一个单

一的有机分子制造出了世界上最小的晶体管,它们的大小接近 1 纳米,被称为纳米晶体管,这种晶体管将导致更小更强芯片的诞生;以北莱茵—威斯特法伦州纳米研究联合会和埃森大学为首的多家德国科研机构,研制单电子纳米开关取得初步进展,单电子的纳米开关电路有可能成为未来更小、更精确和能耗更低的芯片的基础;日、英科学家在激光核聚变研究上获得新进展,使用激光照射由重氢和碳制成的中空燃烧球,并对它进行超高密度的压缩,然后使用输出功率为 1×10^{14} 瓦的超高强度激光,在万亿分之一秒的时间内把它加热到百万摄氏度,进而引发核聚变。

当今材料科学领域十分活跃,理论上的新概念、技术上的新构思、工艺上的新方法不断出现.为了适应当今科学技术的发展,从 1999 年开始,我们在大学四年级开设了“凝聚态物理学进展”(原“材料科学进展”)选修课.本书是为该课程所写的教材;在开课的同时,本书不断完善,并不断增加了最新的科学新发现、新进展.《材料科学进展》课程建设,在 2000 年 9 月获得北京师范大学教育教学成果奖.本书现在是我校物理系大学四年级“凝聚态物理学进展”选修课和研究生课程班“现代物理专题”课的教材.

本书内容安排如下:前三章是固体物理学的基本内容,包括晶体结构、晶格振动与声子、能带理论.没有学习过固体物理学的学生,可以通过这三章的学习,具备一定的固体物理学基础,以便开始学习凝聚态物理学进展;第四章从超晶格开始,学习人工物性剪裁和纳米科技;第五章是结构与物性,材料的性质不仅决定于组成材料的原子,而且决定于这些原子的排列方式即材料的微观结构.第六章是非线性输运现象,包括耿氏效应、负微分电导现象、孤子、有机导体及其孤子输运;第七章是锁模现象,这是一类非线性相互作用产生的现象,本章在介绍倍周期现象的基础上,介绍凝聚态物理学中的一些模式锁定现象;第八章是磁效应和磁现象,介绍了周期势场中的电子能带在磁场中的变化;第九章是量子霍尔效应;第十章是准周期结构;第十一章是分形结构和分数维;第十二章是半导体发光和显示,介绍半导体平板显示器件、微光像增强器件、固体激光器、量子点激光器等;第十三章是非线性光学材料简介;第十四章是超导和超流.各章内容都是从基本的概念和知识出发,由浅入深;各章内容相对独立,介绍凝聚态物理学进展的一个专题内容.

本书内容的选取,考虑了凝聚态物理学的一些重要进展,同时受限于作者的科研兴趣,还有一些重要的凝聚态物理学进展,本书没有涉及.由于我们的科研水平有限和教学经验不足,书中无疑会有不少错误和缺点,诚恳地希望读者批评指正。

田 强

2004 年 12 月于北师大

目 录

前言

第 1 章 晶体结构	1
1.1 晶体结构的基本概念	1
1.2 晶列和晶面及其标志	4
1.3 对称操作和点群	5
1.4 7 大晶系和 14 种布拉维格子	9
1.5 倒易点阵.....	11
1.6 平移对称性和玻恩-卡曼边界条件	13
附录 晶体学的产生和发展	15
思考题和习题	16
参考文献	16
第 2 章 晶格振动与声子	18
2.1 简谐近似.....	18
2.2 一维单原子链的晶格振动.....	19
2.3 一维双原子链的晶格振动.....	21
2.4 三维晶格振动的一般结论.....	23
2.5 简正坐标和声子.....	23
2.6 固体比热容.....	24
2.7 非简谐效应和非线性晶格.....	27
附录 1 晶格振动行波解和简正坐标的讨论	30
附录 2 一维双原子链晶格振动行波解振幅中的相因子	32
附录 3 光频支格波对晶格比热容的贡献	34
思考题和习题	37
参考文献	37
第 3 章 能带理论	38
3.1 布洛赫定理.....	39
3.2 近自由电子近似.....	40
3.3 紧束缚近似.....	46
3.4 能带的对称性.....	48
3.5 晶体电子的准经典运动.....	48

3.6 稳恒电场作用下晶体电子的运动 布洛赫振荡	51
3.7 导体、半导体和绝缘体的分类	52
思考题和习题	53
参考文献	53
第4章 人工物性剪裁和纳米科技	54
4.1 超晶格	54
4.2 量子阱和量子线	59
4.3 量子点	66
4.4 纳米科技	77
附录 斯塔克简介	83
思考题和习题	84
参考文献	84
第5章 结构与物性	86
5.1 结构相变	86
5.2 C_{60} 和巴基管	90
5.3 结构与物性	98
思考题和习题	99
参考文献	99
第6章 非线性输运现象	100
6.1 耿氏效应和负微分电导现象	100
6.2 超晶格的负微分电导现象	103
6.3 隧道二极管的负微分电导现象	104
6.4 孤子	105
6.5 有机导体	108
思考题和习题	127
参考文献	127
第7章 锁模现象	128
7.1 锁模现象简介	128
7.2 波矢竞争	133
7.3 锁频现象	135
7.4 魔梯	136
7.5 Arnold 舌头和魔花	138
思考题和习题	140
参考文献	141

第 8 章 磁效应和磁现象	142
8.1 磁场中的电子	142
8.2 有理磁场和磁超晶格	143
8.3 稳恒磁场中的 Bloch 电子和 Hofstadter 蝴蝶	145
8.4 朗道能级和近自由电子近似的弱场适用性	148
8.5 磁场诱导的金属——绝缘体相变	148
8.6 磁泡材料	149
8.7 生物磁学简介	150
思考题和习题	158
参考文献	158
第 9 章 量子霍尔效应	159
9.1 霍尔效应	159
9.2 二维电子体系	163
9.3 自由电子朗道能级	165
9.4 整数量子霍尔效应	166
9.5 分数量子霍尔效应	170
9.6 分数电荷准粒子和分数统计	172
思考题和习题	173
参考文献	173
第 10 章 准周期结构	174
10.1 准晶体	174
10.2 Fibonacci 点阵和准周期结构	180
10.3 准晶体的研究及其物性	183
思考题和习题	184
参考文献	184
第 11 章 分形结构和分数维	185
11.1 Hausdorff 维数定义和分数维	185
11.2 自相似性和标度不变性	193
11.3 分形维数	194
11.4 海岸线有多长	196
11.5 分形及其物理机制	197
11.6 准晶体的自相似性	198
11.7 凝聚态中其他的一些分形结构	198
思考题和习题	204
参考文献	204

第 12 章 半导体发光和显示	205
12.1 半导体发光现象及其几个基本概念	205
12.2 半导体电致发光	207
12.3 半导体平板显示器件	213
12.4 液晶和液晶显示	214
12.5 固体摄像器件 CCD	218
12.6 微光像增强器件和夜视仪	221
12.7 固体激光器和量子点激光器	226
思考题和习题	234
参考文献	234
第 13 章 非线性光学材料简介	235
13.1 介质的极化机制	235
13.2 非线性光学简介	236
13.3 空间孤子	241
13.4 光孤子	242
13.5 光纤和光孤子通信	247
13.6 光子晶体和光子带隙	251
13.7 光子计算机	253
思考题和习题	254
参考文献	254
第 14 章 超导和超流	255
14.1 超导现象	255
14.2 超导体的基本电磁学性质	256
14.3 约瑟夫森效应	257
14.4 氧化物超导体和高温超导	263
14.5 超导的应用	266
14.6 超流	270
思考题和习题	272
参考文献	272

第1章 晶体结构

1.1 晶体结构的基本概念

1.1.1 几个基本概念

1. 晶体和基元

晶体是由完全相同的原子、分子或原子团在空间有规则地周期性排列构成的固体材料。构成晶体的完全相同的原子、分子或原子团，称为基元。基元是一个原子的晶体有铜、金、银等；基元由两个或两个以上原子构成的晶体有金刚石、氯化钠、磷化镓等。有些无机物晶体的基元可多达100个以上的原子，如金属间化合物 NaCd_2 的基元包含1000多个原子；而蛋白质晶体的基元包含多达10 000个以上的原子。

基元是构成晶体的完全相同的原子、分子或原子团，这里“完全相同”有两方面的含义：一是原子的化学性质完全相同，二是原子的几何环境完全相同。例如，石墨层晶体，或二维蜂巢结构的基元不是一个碳原子，而是由两个碳原子构成的，是一个复式晶体；类似地，金刚石也是完全由碳原子构成的晶体，金刚石晶体的基元也是由两个碳原子构成的。虽然它们的碳原子的化学性质完全相同，但是碳原子的几何环境不完全相同，存在两种不同几何环境的碳原子。

2. 晶格

为了研究晶体的周期结构，用数学上的几何点来代表每一个基元的空间位置，就得到了描述晶体基元空间分布的空间点阵，其中的几何点称为空间点阵的阵点。用几组平行直线连接空间点阵的所有阵点，得到的网格称为空间格子，阵点在晶格中称为格点。

为了研究晶体的几何特征，用位于原子平衡位置的几何点替代每一个原子，得到一个与晶体几何特征相同、但无任何物理实体的几何点阵，该几何点阵对应的几何格子称为晶格。如果晶体由完全相同的一种原子组成，则这种晶体的晶格与晶体基元的空间格子相同，这种晶体的晶格称为简单晶格；如果晶体的基元中包含两种或两种以上的原子，则每一种等价原子各构成与基元的空间格子相同的网格，称为子晶格。每一种等价原子的子晶格具有相同的几何结构，整个晶格可以看成是由各个等价原子形成的子晶格相互位移套构而成，这种基元中包含两种或两种以上的

原子的晶体的晶格称为复式晶格。

3. 原胞和原胞基矢

构成晶体的最小周期性结构单元称为原胞；原胞的边矢称为原胞基矢（又称为初基基矢），通常用 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 表示。其中“最小”有两个方面的含义，一是要求该周期性结构单元的体积最小，二是表面积最小。对于二维晶体的原胞，则要求在周期性结构单元的前提下，面积最小，且周长最短。

图 1.1 是晶体的空间点阵、原胞和原胞基矢示意图。其中各个平行四边形的面积都相等，且都是面积最小的周期性结构单元；但同时满足周长最短要求的是最左边的一个。最左边的边矢为 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 的平行四边形为该晶体的原胞， \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 是原胞基矢。

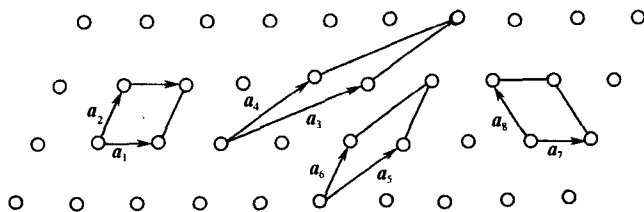


图 1.1 晶体的空间点阵、原胞和原胞基矢示意图

通常，原胞作为最小的周期性结构单元的判据是一个原胞只包含一个基元。

4. 布拉维 (Bravais) 格子和晶体周期性的描述

所有的阵点可以用位矢 (或称正格矢)

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

表示的空间点阵称为布拉维点阵，其中 n_1, n_2, n_3 取所有整数。表示晶体基元空间位置的空间点阵，就是布拉维点阵。与布拉维点阵相对应的晶格称为布拉维格子。

晶体结构可以形象地表示为

$$\text{晶体结构} = \text{布拉维点阵} + \text{基元} \quad (1.2)$$

晶体的周期性，可以用布拉维点阵描述，也可以等价地用原胞和原胞基矢描述。

5. 单胞和单胞基矢

晶体的原胞是构成晶体的最小的周期性结构单元，但是原胞往往由于太小而不能反映晶格的对称性。在能够保持晶格对称性的前提下，构成晶体的最小的周期性结构单元称为晶体的单胞，单胞的边矢称为单胞基矢，通常用 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表示。例

如,体心立方和面心立方的原胞都是一个立方对称性不直观的平行六面体.在二维情况下,有心长方形晶格的原胞为菱形,其长方形的对称性不直观,能够反映该晶体对称性的周期性结构单元是比菱形原胞稍大一些的长方形,该长方形单元就是该晶体的单胞.

原胞是晶体最小的周期性结构单元,利用原胞基矢可以很方便地写出各个格点的位矢;而单胞直观地反映了晶体的对称性.晶体的原胞和单胞,在晶体结构分析和性质研究中,各有所长.

6. 维格纳-赛茨原胞

还有另一种外形比较复杂但能反映晶格对称性的原胞,称为维格纳-赛茨原胞(简称 W-S 原胞).它是一个阵点与最近邻阵点(有时也包括次近邻)的连线中垂面所围成的多面体,其中只包含一个阵点.对于晶体,一个原胞只包含一个基元.如图 1.2 所示,二维正六角点阵的 W-S 原胞为正六边形,它比 a_1 和 a_2 所组成的原胞更明显的反映出点阵的对称性.

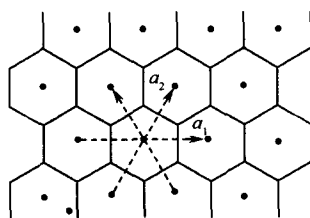


图 1.2 二维正六角点阵的 W-S 原胞

在三维情况下,简立方点阵的 W-S 原胞仍为立方体,体心立方点阵的 W-S 原胞为截角八面体,面心立方点阵则为菱十二面体,如图 1.3 所示.

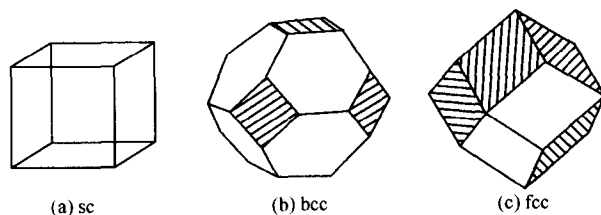


图 1.3 sc, bcc, fcc 点阵的 W-S 原胞

显然, W-S 原胞是对称性原胞,它具有晶体所属点阵点群的全部对称性.一切保持点阵不变的旋转、反映和反演操作都将同时保持 W-S 原胞不变.这将给理论分析带来方便.

1.1.2 典型的晶格结构

(1) 简单立方:又称简单立方(simple crystal, sc),简单立方晶体比较少见.VI A 族元素晶体钋(Po)在室温时是简单立方结构.

(2) 体心立方:碱金属 Li, Na, K 等是体心立方(bcc)结构.

(3) 面心立方:Cu, Ag, Au 等金属晶体的结构是面心立方(fcc). 面心立方的配位数为 12, 这是自然界最高的配位数, 面心立方是自然界最密集的堆积方式之一, 称为面心密排; 从面心立方的体对角线方向来分析, 面心立方的密排面是按 ABCABC... 方式层层密排而成的.

(4) 六角密排:Be, Mg, Zn 等金属晶体的结构是六角密排结构. 六角密排结构的配位数也是 12, 与面心立方的致密度相同; 六角密排结构的密排面是按 ABAB... 方式层层密排而成的. 另外, 六角密排晶格结构是一个复式晶格, 晶体的基元是由两个原子组成的; 而面心立方晶格是简单晶格.

(5) NaCl 结构:该结构的基元是 NaCl 分子, 由一个正离子和一个负离子组成. NaCl 结构的布拉维格子是面心立方; NaCl 晶体结构可以看作是 Na 的面心立方子晶格和 Cl 的面心立方子晶格套构而成, 套构的方式是沿立方体的棱平移 1/2 棱长.

(6) CsCl 结构:该结构的基元是 CsCl 分子, 由一个正离子和一个负离子组成; CsCl 结构的布拉维格子是简立方; CsCl 晶体结构可以看作是 Cs 的简立方子晶格和 Cl 的简立方子晶格沿立方体的体对角线平移 1/2 体对角线长度套构而成.

(7) 金刚石结构:金刚石、元素半导体 Si, Ge 等具有金刚石结构. 金刚石结构是复式晶格结构, 基元中有两个原子, 布拉维格子是面心立方. 金刚石晶格结构是两个面心立方子晶格, 沿立方体的体对角线平移 1/4 体对角线长度套构而成.

(8) 闪锌矿结构:ZnS、化合物半导体 GaAs, GaP 等具有闪锌矿结构. 与金刚石结构很相像, 金刚石结构的基元是化学性质相同的两个原子, 而闪锌矿结构的基元是两个不相同的原子.

1.2 晶列和晶面及其标志

1.2.1 晶列和晶向指数

任意两个格点的连线, 构成一个晶列. 任一晶列上都有无穷多个格点; 任一晶列都有无穷多条互相平行的晶列, 构成一个晶列簇; 每一个晶列簇都将晶体中所有的格点包含无遗.

晶列的取向称为晶向, 晶向用晶向指数来表示. 晶向可以在原胞基矢坐标系中表示, 也可以在单胞基矢坐标系中表示; 通常是选取单胞基矢坐标系. 在一个晶列上, 任取一格点 A, 在单胞基矢坐标系中, 从该点到最近邻格点 B 的位移矢量为

$$\vec{AB} = ma + nb + pc \quad (1.3)$$

该晶列就可用 $[mnp]$ 来标志; m, n, p 可约化为三个互质的整数, 这三个互质的整数放在方括号中, 就称为该晶列的晶向指数. 一个晶列簇中的各个晶列, 其晶向指

数相同。

1.2.2 晶面和晶面指数

任意三个不共线的格点,构成一个晶面。任一晶面上都有无穷多个格点;任一晶面都有无穷多个互相平行的晶面,构成一个晶面簇;每一个晶面簇都将晶体中所有的格点包含无遗。

一个晶面的标志,就是要指明它的空间方位;一个晶面的空间方位,由该晶面在三个坐标轴上的截距完全确定;与这三个截距的倒数相对应的三个互质整数,就称为该晶面的晶面指数。晶面指数有两种,基于单胞基矢坐标系的晶面指数称为米勒指数,基于原胞基矢坐标系的晶面指数称为面指数。

下面首先采用单胞基矢坐标系,讨论标志晶面的米勒指数。若一个晶面在单胞基矢坐标系的三个基矢方向上的截距分别为 la, mb, nc , 用 l, m, n 三个数字就可以标志晶面的空间方位,但是,如果晶面与某一基矢平行,这三个数字中就有一个为无限大;故采用截距的倒数 $\frac{1}{l}, \frac{1}{m}, \frac{1}{n}$, 并约化为三个互质的整数 h, k, l 来标志晶面。一个晶面在单胞坐标系三个基矢方向上的截距倒数,约化为三个互质的整数放在圆括号中,即 $(h k l)$, 用来标志该晶面;放在圆括号中的这一组三个互质整数 $(h k l)$ 就称为该晶面的米勒指数。

类似地,如果在原胞基矢坐标系中,一个晶面在三个基矢 a_1, a_2, a_3 方向上的截距的倒数,约化为三个互质的整数 h_1, h_2, h_3 , 放在圆括号中 $(h_1 h_2 h_3)$, 用来标志该晶面;放在圆括号中的这一组三个互质整数 $(h_1 h_2 h_3)$ 就称为该晶面的面指数。

晶面的米勒指数和面指数,使用起来各有所长;情况不同,两种晶面指数使用的方便程度不同。在做习题过程中和进一步学习过程中,晶面的米勒指数和面指数都会用到。

1.3 对称操作和点群

1.3.1 对称操作和点对称操作

使物体自身重合、保持不变的旋转、镜面反映、中心反演等操作,称为该物体的一个对称操作。保持物体中至少一个点不动的对称操作,称为点对称操作。旋转操作、镜面反映、中心反演等都是点对称操作;而平移反映和螺旋操作不是点对称操作。

1.3.2 晶体的基本点对称操作

1. 周期性 with 对称性的相互制约

晶体具有周期性即平移对称性, 平移对称性限制了晶体中不可能存在 5 次对称轴和 7 次以及 7 次以上的对称轴. 证明如下.

设 A, B 是晶体中任一晶列上的两个相邻的格点, 如图 1.4 所示, 格点间距为 a . 如果该晶格具有在纸面上旋转 θ 角的对称操作, 即绕 A 旋转 θ 角后, 晶格自身重合, 这时格点 B 转到了格点 B' ; 显然, 旋转 $-\theta$ 角也是该晶体的一个对称操作, 则绕 B 旋转 $-\theta$ 角后, 晶格自身重合, 这时格点 A 转到了格点 A' .

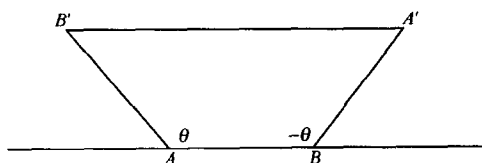


图 1.4 晶体中不存在 5 次对称轴的证明

显然, $B'A' \parallel AB$, 即 $B'A'$ 是与 AB 平行的一个晶列, 同属一个晶列簇. 由晶体的平移对称性可知, B' 与 A' 的间距应是格点间距 a 即 AB 的整数倍, 即

$$\overline{B'A'} = m \overline{AB} \quad (1.4)$$

注意到 $\overline{B'A} = \overline{BA'} = \overline{AB} = a$, 即

$$2a \sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) + a = ma \quad (1.5)$$

化简得到转角 θ 满足的关系式

$$\cos\theta = \frac{1-m}{2} \quad (1.6)$$

由于 $-1 \leq \cos\theta \leq 1$, 上式能够成立的整数 m 只有 5 个

$$m = 3, 2, 1, 0, -1$$

对应于

$$\cos\theta = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1$$

对应的转角 θ 为

$$\theta = \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}, \frac{2\pi}{1}$$

这说明晶体中的纯旋转对称轴只可能是 1, 2, 3, 4, 6 次对称轴, 不可能有 5 次轴, 也不可能 7 次轴和 7 次以上的对称轴.

2. 基本的点对称操作

晶体基本的点对称操作,有以下4类8种:

(1) 旋转或称纯旋转,即绕过原点的轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ 角的旋转操作,记作 C_n ,其中 n 只能取1,2,3,4,6. $n=1$ 就是恒等操作,即 $C_1=E$,且 $C_n^n=E$.

晶体的对称转轴中,通常总有一个转轴的对称性高于其他的转轴,对称性最高的转轴就称为主轴.在讨论问题时,一般都将主轴取作坐标系的 z 轴.

(2) 镜面反映,记作 σ .如果镜面是与主轴垂直的水平镜面,则记作 σ_h ;如果镜面是包含了转轴的垂直镜面,则记作 σ_v ;如果镜面包含转轴并平分两个垂直于该转轴的2次轴的夹角,则记作 σ_d .显然, σ_d 是 σ_v 的一种特殊情况, $\sigma^2=E$.

(3) 中心反演,记作 i . $i^2=E$, $i=\sigma_h C_2$.

(4) 旋转反映,记作 S_n .这是一个复合操作,即 $S_n=\sigma_h C_n=C_n \sigma_h$.显然, $S_2=i$ 是中心反演.可以证明,只有 S_4 是一个独立的对称操作;例如,正四面体的对称性,必须用 S_4 才能完整地描述.

以上是基本的8种独立的点对称操作,晶体的对称性在这8种点对称操作下才能得到完全的描述.

1.3.3 对称性高低的数学描述

如图1.5所示的几个几何图形,它们的对称性显然是不同的.几何图形对称性的高低用点对称操作的多少来描述,点对称操作越多,对称性越高.

正方形有8个点对称操作: E, C_4, C_2, C_4^3 和4个 σ ;长方形有4个点对称操作: E, C_2 和2个 σ ;正方形的点对称操作数多于长方形,故正方形的对称性高于长方形.而圆有无穷多个旋转和镜面,即有无穷多个点对称操作,圆的对称性最高.

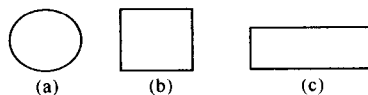


图1.5 对称性不同的几个图形

点对称操作都是借助于空间的某点、某一直线或某一平面来实现的,在对称操作下它们是固定不动的.这样的点、直线或平面称为对称元素,简称对称素.

1.3.4 群和对称操作群的概念

1. 群

定义了群乘运算的一组元素的集合,如果满足下列4个条件,就称为群,用 G 表示,集合中的元素称为群元.群乘运算就是从集合中任意两个元 A, B 得出确定

的元 C , 记为 $AB = C$.

(1) 单位元存在: 集合中存在单位元 E , 使集合中的任意元 A 有

$$EA = AE = A$$

(2) 逆元存在: 集合中每一元 A 有逆元 A^{-1} 存在, 满足

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E$$

(3) 封闭性: 集合中任意两个元的乘积, 都在此集合之内;

(4) 结合律成立:

$$A(BC) = (AB)C$$

群元的数目称为群的阶, 记作 g . 若 g 为有限, 则称作有限群; 否则, 就是无限群.

2. 对称操作群

群元是对称操作的群, 称为对称操作群. 下面介绍的晶体点群都是对称操作群的例子.

1.3.5 点群和晶体点群

群元是点对称操作的群, 称为点群. 晶体点群共有 32 个, 下面首先介绍几个重要的晶体点群.

1. 立方体的点群 O_h 群

点群 O_h 又称为正六面体群, 其群元是使正六面体即立方体自身重合的所有对称操作; O_h 群是晶体点群中最大的一个群, 共有 48 个群元, 其中 24 个群元是绕不同轴的纯旋转.

2. 正四面体的对称操作群 T_d 群

T_d 群的群元是使正四面体自身重合的所有对称操作; 正四面体有 3 个 2 次轴和 4 个 3 次轴, 在加上一个恒等操作, 就有 12 个绕不同轴的纯旋转; 正四面体的每一个 2 次轴都对应一个旋转反映轴, 有 6 个旋转反映对称操作, 还有 6 个镜面, T_d 群共有 24 个群元.

3. 正六棱柱的对称操作群 D_{6h} 群

正六棱柱的对称元素有一个 6 次主轴和 6 个与之垂直的 2 次轴, 还有一个水平镜面. 由对称元素可知, 正六棱柱的纯转动对称操作有 12 个, 再考虑水平镜面, 正六棱柱的对称操作群 D_{6h} 共有 24 个群元.

4. 32种晶体点群简介

(1) C_n 群. 这种群只包含一个 n 次旋转轴, 称为轴转动群, 又称作回转群. n 可取 5 个值, 对应着 5 个群 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 .

(2) C_{nh} 群. 这种群是由 C_n 群与水平镜面 σ_h 组合而成. C_{nh} 群共有 $2n$ 个群元, $g = 2n$. 对应着 n 的 5 个取值, 这种群也有 5 个.

(3) C_{nv} 群. 这种群含有 n 次转轴及通过主轴的垂直镜面, 是由 C_n 群与 n 个通过主轴的垂直镜面 σ_v 组合而成. C_{nv} 群共有 $2n$ 个群元, 即 $g = 2n$.

由于 C_{1v} 群与 C_{1h} 群等价, 这种群只有 4 个.

(4) S_{2m} 群. 这种群只包含 n 次旋转反映轴, 且 $n = 2m$. 这种群只有 3 个: S_2, S_4, S_6 . 其中 $S_2 = \{E, S_2 = \sigma_h, C_2 = i\} = C_i, S_4 = \{S_4, S_4^2, S_4^3, S_4^4\}$ 等.

(5) D_n 群. D_n 群有一个 n 次主轴和 n 个与之垂直的 2 次轴, 所以这种群的阶为 $2n$, 群元都是纯转动.

由于 D_1 群与 C_2 群相同, 所以, 可能的 D_n 群是 D_2, D_3, D_4, D_6 , 共有 4 个.

(6) D_{nh} 群. 这种群是由 D_n 群与水平镜面 σ_h 组合而成的, 因此, D_{nh} 群共有 $4n$ 个群元, 其中 $2n$ 个是 D_n 群的纯转动.

由于 D_{1h} 群与 C_{2v} 群相同, 所以, 可能的 D_{nh} 群共有 4 个.

(7) D_{nd} 群. 这种群是由 D_n 群与垂直镜面 σ_d 组合而成的, 其中 σ_d 镜面包含转轴并平分两个垂直于该转轴的 2 次轴之间的夹角.

由于 σ_d 及 2 次轴的存在, n 次主轴同时是 $2n$ 次旋转反映轴; 因此, $n > 3$ 的 D_{nd} 群是不存在的, 而且, D_{1d} 群与 C_{2v} 群相同, 可能的 D_{nh} 群只有 D_{2h} 和 D_{3h} , 共 2 个.

(8) 立方体群. 这些群不存在主轴, 但存在互相垂直的等价轴, 这些群是描述正多面体对称性的群, 共有 5 个, 分别记作 T 群、 T_d 群、 T_h 群、 O 群、 O_h 群. T 群是正四面体的纯转动群 $g = 12$; $T_h = T \otimes C_i, g = 24$; O 群是立方体的纯转动群, $g = 24$.

至此, 我们将 32 个晶体点群全部列出来了. 在这 32 个点群中, 除正六面体群 O_h 和正六角柱群 D_{6h} 是相互无关的两个群之外, 其余的 30 个点群都是 O_h 群或 D_{6h} 群的子群.

1.4 7大晶系和 14种布拉维格子

自然界中晶体多种多样、千变万化. 按晶体点群对称性分类, 晶体可分为七大类, 称为 7 大晶系; 布拉维格子只有 14 种, 如图 1.6 所示.

晶系是以单胞的轴长和轴间夹角的不同来划分的. 单胞的三个轴长 a, b, c 称