

### 第三章 晶體振動模對稱性分類的商群分析法

晶體是由原胞於空間中按一定規律重複排列組成的，而原胞是由原子和分子排列而成的，具有點群的對稱性。晶體點群共有 32 個，與分子點群不同的是晶體點群存在某一方向的平移(Transition)操作。所謂平移操作是將原胞移到晶體等價空間上，全部平移操作的集合構成平移群，它是晶體空間群的一個不變子群。

晶體的對稱操作是由點群的點式操作(Point Symmetry Operation)、平移操作及點式操作與平移操作相結合的混合操作所組成，螺旋轉動(Screw Operation)及滑移面(Glide Plane)反映即此種混合型操作。晶體中對稱操作即由轉動、反映、平移、螺旋轉動及滑移面反映構成品體空間群(Space Group)，晶體有 230 種空間群。

#### 3.1 不可約表示與晶格振動模

在晶體群對稱操作下，代表晶格振動波向量  $q$  不變或變到其等價位置上的對稱操作，構成波向量群，它是空間群的一個子群(Subgroup)。平移群  $T\{I|t_n\}$  的操作顯然使  $q$  不變或變到其等價位置上，所以平移是波向量群的一個子群。空間群中點群操作使  $q$  不變的操作稱為波向量的點群，它與平移群的旁集(Coset)構成波向量群的商群(Factor Group)，波向量的商群與點群是同構(Isomorphic)。

對於  $q \approx 0$  的振動模，空間群全部的對稱操作，都不會使  $q$  發生變化，因此布里淵區(Brillouin Zones)中心  $\Gamma$  點的波向量群就是該晶體本身的空間群，與波向量群同構(Isomorphic)的點群  $P(\Gamma)$  就是晶體所屬點群。同樣波向量群商群也就是晶體空間群的商群(Factor Group)。

假設晶體所屬點群對稱操作下，待約表示(Reducible Representation)  $\Gamma$ ，為方陣  $M(R) = \{ M(I) M(R^1) M(R^2) \dots \}$  的集合。通過相似變換(Similarity Transformation)可將  $\Gamma$  約化為不可約表示(Irrducible Representation)  $\Gamma_q$ 。以簡正坐標為基底(Base)，晶體對稱變換矩陣可以對角化(Block Diagonal Form)，對角化矩陣對角線上的各小方陣是由不可約表示所構成。另一方面，簡正坐標是代表晶格振動模，對於群表示  $\Gamma$  進行約化，就是對晶格振動模進行對稱性分類。

因此對晶格振動長光學模的對稱性分類，即變成晶體群按不可約表示進行分類。

得到晶體振動模所屬不可約表示的種類，每一種不可約表示的個數，以及紅外吸收和拉曼激活(Raman active)的振動模。

利用不可約表示的正交性，可以求出某一個不可約表示  $\Gamma_q$  在對角化方陣上重複出現的次數  $a_j$ ，也就是可以求出屬於這種不可約表示  $\Gamma_q$  振動模的數目，約化公式 3.1:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_i n_i X_i(R) X_j(R) \dots \quad 3.1$$

$h$  是群所有對稱操的數目(order)， $n_i$  是群第  $i$  類對稱操作的個數， $X_j(R)$  是群不可約表示特征標，可通查表得， $X(R)$  是待約群表示  $\Gamma$  的特征標，求和是對群對稱操作分類。

因此晶體布里淵區(Brillouin Zones)中心晶格振動長光學模的對稱性分類，可視為尋求在該晶格所屬點群對稱操作下，待約化表示  $\Gamma$  的特徵標  $X(R)$ 。

### 3.2 商群表示的特徵標

現在開始計算待約化表示  $\Gamma$  的特征標  $X(R)$ ，對於單胞中含有多個原子的情況下，只有在對稱操作中不變(或變到等價位置)的原子才對特征標有貢獻。與分子點群的對稱操作類似，在對稱操作中不變的原子轉動(Proper Rotation)和非真轉動(Improper Rotation)對特征標才有貢獻，其貢獻如下表 3.1

表 3.1 對稱操作中不變原子轉動和非真轉動對特征標的貢獻

真轉動		非真轉動	
對稱操作 R	特征標 X(R)	對稱操作 R	特征標 X(R)
$C_n^k$	$1+2\cos\theta$	$S_n^k$	$-(1+2\cos\theta)$
$I = C_1^k$	3	$\sigma = S_1^k$	1
$C_2^1$	-1	$i = S_2^1$	-3
$C_3^1 @ C_3^2$	0	$S_3^1 @ S_3^5$	-2
$C_4^1 @ C_4^3$	1	$S_4^1 @ S_4^3$	-1
$C_6^1 @ C_6^5$	2	$S_6^1 @ S_6^5$	0

振動模待約化表示的特征標為  $X(R) = \pm N_R(1+2\cos\theta)$  + : 真轉動 - : 非真轉動

$N_R$  在對稱變換中，不變的原子數

商群或單胞群分析法如下:

1. 查 X 射線結晶學分析國際表，找到該晶體的空間群及點群
2. 直角坐標系下，求原胞中所有原子在商群操作下待約表示的特徵標，包括原胞平移，原胞內離子和分子的平移，分子轉動以及分子內部原子振動表示的特徵標
  - (1) 求原胞中所有原子的真轉動和非真轉動待約特徵標  $X(R) = \pm N_R(1+2\cos\theta)$
  - (2) 求原胞平移操作待約表示特徵標為  $X(T) = \pm (1+2\cos\theta)$
  - (3) 求原胞內平移操作待約表示特徵標為  $X(T') = [N_R(s)-1] [\pm(1+2\cos\theta)]$   
 ( $N_R(s)$  表示在對稱操作 R 下，重心不變的分子或離子數目)
  - (4) 求原胞內分子轉動待約表示特徵標為  $X(R') = N_R(s-v) [\pm (1+2\cos\theta)]$   
 其中 s 是原胞中分子的總數，v 是原胞中單原子(或離子)的數目， $N_R(s-v)$  意味從  $N_R(s)$  中減去不變的單原子或離子數，以上 2、3、4 是外部振動模的待約表示的特徵標
  - (5) 分子內部振動模待約表示特徵標為  $X(n) = X(R) - X(T) - X(T') - X(R')$
3. 利用點群特徵標表和約化公式將上述待約表示特徵標約化到商群不可約表示中去，即求出晶格振動模分解到各個不可約表示中的數目。

### 3.3 以方解石 $\text{CaCO}_3$ 為例進行振動模的分類:

查表得知和高溫相的  $\text{KNO}_3$  屬於  $D_{3d}^6$  空間群，它的原胞是菱面體結構，如圖

3.1 原胞中原子在對稱操作中的關係列於表 3.2 中

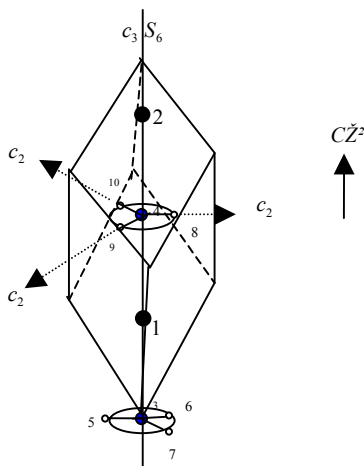


圖 3.1  $\text{CaCO}_3$  菱面體結構，原胞含有 2 個分子，原子總數=10，分子總數=4,單原子或離子總數=2

表 3.2 對稱操作對原胞中各原子的作用

對稱操作	位置不變的原子	對稱操作中原子位置的變化	
		初始位置	操作後的位置
恒等元 I	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
$2C_3$ 繞 z 軸 $\pm \frac{2\pi}{3}$	$C_3(1)$ 1,2,3,4 $C_3(1)$ 1,2,3,4	8,9,10;5,7,6 8,9,10;5,7,6	9,10,8;6,7,5 10,9,8;7,6,5
$3C_2$ 繞 ox 軸或 由 $C_3$ 誘導 的軸旋轉 $180^\circ$	$C_2(1)$ 3,4,5,8 $C_2(2)$ 3,4,6,9 $C_2(3)$ 3,4,7,10	1,2;6,7;9,10 1,2;5,7;8,10 1,2;5,6;8,9	2,1;7,6;10,9 2,1;7,5;10,8 2,1;6,5;9,8
反演 i	1,2	3,4;5;8;6,9;7,10	4,3;8,5;9,6;10,7
$2S_6$ 繞 OX 軸轉 $\pm 60^\circ$ 并對垂直于 OZ 平面反映	1,2 1,2	3,4;5,9;7,8;6,10 3,4;5,10;6,8;7,9	4,3;9,5;8,7;10,6 4,3;10,5;8,6;9,7
$3\sigma_d$ 通過 ZOY 或 $C_3$ 誘導的平面反 映再平移 $1/2(a+b+c)$		1,2;3,4;5,8;6,10;7,9 1,2;3,4;5,10;6,9;7,8 1,2;3,4;5,9;6,8;7,10	2,1;4,3;8,5;10,6;9,7 2,1;4,3;10,5;9,6;8,7 2,1;4,3;9,5;8,6;10,7

根據表得知在商群對稱操作下  $\text{CaCO}_3$  原胞中位置不變的原子數，利用前面所給的公式 3.1 式，可以對  $\text{CaCO}_3$  晶體振動模進行分類其結果如表 3.3

表 3.3  $\text{CaCO}_3$  晶體振動模進行分類其結果

$D_{3d}$	I	$2S_6$	$2C_3$	i	$3C_2$	$3\sigma_d$	N	T	$T'$	$R'$	n	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	$\chi_{xx} + \chi_{yy}, \chi_{zz}$
$A_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	2	0	1	0	1	
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	3	0	1	1	1	
$A_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	4	1	1	1	1	$T_z$
$E_g$	2	-1	-1	2	0	0	4	0	1	1	2	$(\chi_{xx} - \chi_{yy}, \chi_{xy})$ $(\chi_{xz}, \chi_{yz})$
$E_u$	2	1	-1	-2	0	0	6	1	2	1	2	$T_x, T_y$
$N_R(N)$	10	2	4	2	4	0						
$N_R(s)$	4	2	4	2	2	0						
$N_R(s-v)$	2	0	2	0	2	0						
$X_R(N)$	30	0	0	-6	-4	0						
$X_R(T)$	3	0	0	-3	-1	1						
$X_R(T')$	9	0	0	-3	-1	1						
$X_R(R')$	6	0	0	0	-2	0						
$X_R(n)$	12	0	0	0	0	0						

其中 N, 布拉菲原胞中的原子總數； s: 原胞中分子和離子數； v: 原胞中單原子(離子)數；  $N_R$ : 在對稱操作下，不改變位置的原子數；  $N_R(s)$ : 在對稱操作下，重心不變的分子數；  $N_R(s-v)$ :  $N_R(s)$  減去在操作中不變的單原子數

$X_R(N) = N_R(N)[\pm(1+2\cos\theta)]$  原胞全自由度的特征標

$X_R(T) = [\pm(1+2\cos\theta)]$  整個原胞平移的特征標

$X_R(T') = [N_R(s)-1][\pm(1+2\cos\theta)]$ ，原胞內分子平移表示的特征標

$X_R(R') = N_R(s-v)[\pm(1+2\cos\theta)]$ ，原胞內分子轉動表示的特征標

$X_R(n) = X(n) = X(R) - X(T) - X(T') - X(R')$ ，內部振動模表示的特征標

振動方式:  $1 A_{1g} + 2 A_{1u} + 3 A_{2g} + 4 A_{2u} + 4 E_g + 6 E_u$  其中  $E_g$ 、 $E_u$  是 2 度簡并

這些運動方式包括 原胞平移  $3 = 1 A_{1u} + 1 E_g$

原胞內分子平移  $9 = 1 A_{1u} + 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 1 E_g + 2 E_u$

原子內分子轉動  $6 = 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 1 E_g + 1 E_u$

原子之間振動  $12 = 1 A_{1g} + 1 A_{1u} + 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 2 E_g + 2 E_u$

紅外允許的振動  $A_{2u}$ 、 $E_u$  拉曼允許的振動  $A_{1g}$ 、 $E_g$