第 1 章

基礎對稱群理論

1.1 緒言

數學為科學之母，大凡科學與技術都必須建立在數學的基礎之上，所以各領域產生了許多特有的方程式以及函數來闡述其獨特的現象，並建立學說。所以科學與技術的理解、發展、與創新都無可避免的必須回歸到「解方程式」的基本數學過程，而**群論**（Group Theory）就是最重要的工具之一，由諾貝爾獎（Nobel Price）的頒發可見一斑（為避免**群論**專有翻譯名詞與文字敘述所造成閱讀上的困擾，我們把所有**群論**相關的專有名詞都以**粗體字**標示）。

實際上，**群論**是純數學的一個分支，源自於一元五次方程式的解析問題，更仔細的分類，**群論**是抽象代數（Abstract algebra）或近代代數（Modern algebra）的範疇，所以發展了許多抽象的概念。然而純數學的證明演算並非本書所要關注的，我們將避免太過嚴謹的數學定理證明，而改以具體而簡單的例題來介紹抽象的概念，如果可以將例題逐一演練，相信一定會對群論有梗概的了解，目標設定在藉由**群論**解決固態物理、晶體物理相關問題的過程，把**群論**的初步概念傳達出來，以利於其他所有科學領域的**群論**研究。

1.2 對稱的角色

晶體在現代固態電子元件與系統中，扮演著非常特殊且重要的角色。對於探索晶體材料的行為與特性，我們必須具備有幾項基本素養：

[1] 量子力學（Quantum mechanics）：利於單一粒子的行為特性的研究。

[2] 統計力學（Statistical mechanics）：利於描述大量粒子聚合時的平均特性。

[3] 電動力學（Electrodynamics）：利於探討物質與波的交互作用。

[4] 對稱理論（Symmetry theory）或**群論**：利於瞭解由晶體**對稱性**所引起的特性。

在本書中，我們將只側重在第[4]項**群論**的部分，**對稱**的方法不僅僅是大量的簡化了有關物質的電、光、熱、磁特性的計算；它也常常被用來作為深入探索自然現象的工具。以物質特性而言，von Neumann 原理（von Neumann principle）點出了**對稱性**的關鍵地位，正因如此，研究人員在開始任何在固態物理問題的計算或實驗結果之前，先進行**對稱**的分析工作幾乎已經變成一個標準的程序。研究一個固態系統，最縝密慎重的首要工作，就是去看看從結構的**對稱**分析可以有什麼樣的訊息，然而常常發生的狀況是即便已經完成了實驗工作，**對稱**分析仍然對於我們所擬定的模型判定有著極大的助益。大多數的情況下，我們透過**群論**所要探究的**對稱**是 Hamiltonian 運算子（Operator）的**對**

稱性，如果一個 Hamiltonian 在經過對稱操作（Symmetry operation）之後，前後看起來是一樣的，也就是在這個對稱操作之後，Hamiltonian 是不變的或沒有變化的，則這個操作就是對應於這個 Hamiltonian 的對稱操作。

首先談談群論的基本對稱觀念。

1.3 群論的對稱概念

1.3.1 對稱操作與對稱元素

晶體材料的對稱性可以用對稱操作來定義。如果一個操作（Operation）作用在一個物體上，而作用的前後看起來是完全一樣的，我們就可以說這個操作是一個對稱操作，例如這些操作可以是旋轉了某一個角度，或是某一鏡面的反射，如圖 1-1 的正三角形所示。

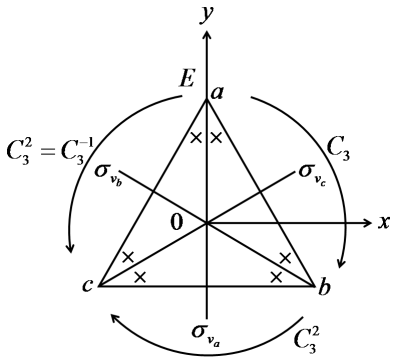

圖 1-1・正三角形的對稱操作

我們可以很輕易的觀察到，如果繞著軸旋轉 120°或 240°之後的正三角形和未經旋轉的正三角形之間，並無法分辨其差異，如此的**操作**或**移動**使得轉換前後並沒有改變，所以這個旋轉就是一個**對稱操作**，而且這個正三角形也擁有了這個**對稱元素**（Symmetry element）。一個**對稱元素**可以是一個系統的實體的幾合部分，也可以是一個**操作**的識別符號，例如：由正三角形的**對稱元素**C_3可以類推出以下的**對稱操作**：

C_3^1：對應於順時鐘繞 z 軸旋轉 120°的**旋轉操作**（Rotation operation）；

C_3^2：對應於順時鐘繞 z 軸旋轉 240°的**旋轉操作**。

我們稍後會再進一步的定義這些符號，現在先介紹**對稱元素**與**對稱操作**之間的關係。

1.3.2 對稱元素的基本型態

如表 1.1 所列的以 Schoenflies 符號（Schoenflies notation）標示的**對稱元素**是用來處理**晶體對稱群**（Crystal symmetry groups）或**晶體點群**（Crystal point groups）相關問題的一些基本型態，有關 Schoenflies 符號和國際符號（International notation）可以參考表 4.2。

表 1.1・以 Schoenflies 符號標示對稱元素的基本型態

對稱元素與符號	對稱操作
等同元素（Identity element） E	如同乘法運算的 × 1 一樣，不進行任何的操作
鏡面（Mirror plane） σ	一個鏡面的反射
反對稱中心或反對稱（Center of inversion, Inversion symmetry） I	所有的座標通過原點反演；把 (x, y, z) 反演成 $(-x, -y, -z)$
正當轉動軸（Proper rotation axis） C_n	
非正當轉動軸（Improper Rotation axis） S_n	

我們可以由表 1.1 裡找出適當的某些**對稱元素**加以組合之後定義出**晶體點群**，一個**晶體點群**就是定義在**對稱操作**的集合中，晶體在經過這個集合內的**對稱操作**之後，不會改變晶體結構。其中要注意的是**晶體點群**並沒有包含任何的**平移操作**（Translation operations）。有關

平移操作將在 4.3 節中說明。

1.3.3 群的定義

如果 E、A、B、$C\cdots X$ 滿足群的特性，則這些**對稱元素**所形成的集合，就稱為**對稱群**（Symmetry group）或簡稱**群**（Group）。然而什麼是「**群**」呢？

一個「**群**」的定義如下：

[1] **封閉性**（Closure）：任何群的二個元素的乘積（Product）、組合（Combination）以及每個群元素的平方，都必須是群的元素。這個特性也就是群的**封閉性**。

[2] **結合性**（Associativity）：元素的乘法運算必須滿足**結合律**，即 $A(BC)=(AB)C$。

[3] **等同性**（Identity）：每一個對稱群 G 必須包含一個**等同元素**（Identity element）或**單位元素**（Unit element），這個元素將和群 G 中的每一個元素都是**可交換的**（Commute），且不會改變它們。我們常用「E」這個符號來標示這個元素，所以如果 X 是群中任何一個元素，則 $EX=XE=X$。

[4] **反量性**（Inverse）：群中的每一個元素都可以在群中找到一個**反元素**（Inverse element），即 $XX^{-1}=E$，其中 X 為群的任何一個元素。

只要滿足以上這四個條件就可以構成一個群或被稱為一個群，雖然我們可以由[1]、[2]的性質推得[3]和[4]的性質，但是習慣上還是使

用以上這四個條件來定義**群**。我們可以透過以下的介紹，把**群**的特性解釋得更清楚。值得注意的是，通常**群**的元素之間是**不可交換的**，即 $AB \neq BA$，這樣的**群**稱為 Nonabelian **群**或稱為**不可交換群**；反之如果對於**群** G 內所有的**元素** A、B 都滿足 $AB = BA$，則我們稱**群** G 是一個 Abelian **群**或稱為**可交換群**。最小的**不可交換群**是**點群**（Point group）C_{3v}、**點群** D_3 或**置換群**（Permutation group, Symmetric group）S_3，這三個**群**是**同構的**（Isomorphous），或簡單的說這三個**群**是相同的**群**，稍後我們會在 1.4.6 進一步解釋什麼是**同構群**（Isomorphous group）。

1.3.4 一個對稱群的範例

為了便於說明，我們將找一個**晶體點群**作為說明**對稱群**的範例，這個**點群**以 Schoenfiles 符號標示為 C_{3v} **群**；以國際符號標示為 $3m$。實際上，C_{3v} **群**是最簡單的 Abelian **群**，也就是最小的**不可交換群**，所以會被經常拿來做說明或演算的範例。

C_{3v} **群**包含有下列**對稱元素**，如圖 1-1：

E：**等同操作**使每一個點好像乘法運算中的乘以 1 一樣沒有改變；

C_3：順時鐘繞 Z 軸 120°的**旋轉操作**；

C_3^2：順時鐘繞 Z 軸 240°的**旋轉操作**；

σ_{v_a}：對 yz 平面作**反射操作**（Reflection operation）；

σ_{v_b}：對通過 b 且垂直於 ac 連線的平面做**反射操作**；

σ_{v_c}：對通過 c 且垂直於 ab 連線的平面做**反射操作**；

要特別說明的是在本書中，相對於**旋轉軸**作順時鐘旋轉，被當作

是正旋轉；反之，逆時鐘旋轉被當作是負旋轉。然而晶體學者卻習慣採用另一種方式，即逆時鐘旋轉當成是正方向；而逆時鐘旋轉當成是負方向，主要是因為 x、y、z 軸的方向是右手系的座標系。儘管這些標示的方法與習慣不同，但並不會影響任何固態物理中的**對稱操作**的結果，但是在同一個分析中必須採用一致的習慣性用法，以便於相互對照參考彼此的**對稱操作**。在實際的應用中，例如第 6 章，會經常用到**對稱群**的**特徵值表**（Character table）（將在第 3 章介紹），我們會發現不同的習慣標示方法並不會產生什麼問題。實際上，如果嫻熟於一套符號系統，則即使在不同的文獻上，也可以容易的去了解其內容。

從圖 1-1 可以很簡單的觀察出對應於一個正三角形的**對稱操作**。雖然有其他的**對稱操作**可以**操作**在這個三角形上，但是它們都同義於前面我們所提到的**操作**之一。例如：一個逆時鐘旋轉 120°的**對稱操作**，記為 C_3^{-1}，就同義於 C_3^2 的**操作**；一個以 y 軸為軸心旋轉 180°就同義於 σ_{v_a} 的**操作**…等。因為 E、C_3、C_3^2、σ_{v_a}、σ_{v_b}、σ_{v_c} **元素**滿足了**群**的定義，所以這六個**對稱操作**的集合就形成了 C_{3v} **群**。

我們可以藉由**群乘積表**（Group multiplication table）或簡稱**群乘表**，很清楚的看到這 6 個**元素**是可以形成一個**對稱群**的，如表 1.2 所示。

表 1.2・C_{3v} 群的群乘積表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_{v_a}	σ_{v_b}	σ_{v_c}
E	E	C_3	C_3^2	σ_{v_a}	σ_{v_b}	σ_{v_c}
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_{v_c}	σ_{v_a}	σ_{v_b}
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_{v_b}	σ_{v_c}	σ_{v_a}
σ_{v_a}	σ_{v_a}	σ_{v_b}	σ_{v_c}	E	C_3	C_3^2
σ_{v_b}	σ_{v_b}	σ_{v_c}	σ_{v_a}	C_3^2	E	C_3
σ_{v_c}	σ_{v_c}	σ_{v_a}	σ_{v_b}	C_3	C_3^2	E

以上的**群乘表**中有幾個基本的特性是值得注意的：

[1] 每一行或每一列一定都包含有**群**內所有**對稱**之**元素**，而且每一個**元素**都只出現一次，只是重新排列，但次序不同。這個特性通常被稱為**群重排列理論**（Group rearrangement theorem），或稱為 Cayley **理論**（Cayley theorem）。

[2] 在**群乘表**中的每一個項（Entry）是由**行元素**（Column element）和**列元素**（Row element）的乘積產生的。例如：**群乘表**中的最後一列的**元素**的產生方式如下：

行元素	列元素	乘積	項
σ_{v_c}	E	$\sigma_{v_c} \times E$	σ_{v_c}
σ_{v_c}	C_3	$\sigma_{v_c} \times C_3$	σ_{v_a}
σ_{v_c}	C_3^2	$\sigma_{v_c} \times \sigma_{v_a}$	σ_{v_b}
σ_{v_c}	σ_{v_a}	$\sigma_{v_c} \times \sigma_{v_a}$	C_3
σ_{v_c}	σ_{v_b}	$\sigma_{v_c} \times \sigma_{v_b}$	C_3^2
σ_{v_c}	σ_{v_c}	$\sigma_{v_c} \times \sigma_{v_c}$	E