

Kristaleigenschappen en symmetrie

1. Inleiding

Sommige fysische eigenschappen zoals de temperatuur of de massadichtheid hebben enkel een grootte en geen richting. Ze worden wiskundig beschreven door een scalair (of een tensor van rang 0, zie verder). In de fysica komen ook veel vectoriële grootheden voor (kracht, elektrisch veld, enz.). Vectors noemt men ook tensoren van rang 1. Ze hebben zowel een grootte, richting als zin. Alternatief kan men een vector \vec{V} definiëren t.o.v. een (rechtshandig) orthogonaal assenstelsel $Ox_1x_2x_3$ d.m.v. zijn componenten V_1, V_2 en V_3 . Bij overgang naar een ander orthogonaal assenstelsel met dezelfde oorsprong $Ox'_1x'_2x'_3$ gelden volgende betrekkingen tussen de coördinaten :

$$\begin{aligned}x'_1 &= R_{11}x_1 + R_{12}x_2 + R_{13}x_3 \\x'_2 &= R_{21}x_1 + R_{22}x_2 + R_{23}x_3 \\x'_3 &= R_{31}x_1 + R_{32}x_2 + R_{33}x_3\end{aligned}\tag{7.1}$$

of kortweg :

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij}x_j\tag{7.2}$$

Dezelfde betrekkingen gelden voor de componenten van een vector \vec{V} in de 2 assenstelsels. V_1, V_2, V_3 transformeren m.a.w. op dezelfde manier als x_1, x_2, x_3 onder de beschouwde orthogonale transformatie R :

$$V'_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij}V_j \text{ of } V_j = \sum_{i=1}^3 (R^{-1})_{ji}V'_i = \sum_{i=1}^3 R_{ij}V'_i\tag{7.3}$$

waarbij voor een orthogonale matrix R volgende betrekkingen gelden :

$$R^{-1} = R^T \text{ of } RR^T = R^T R = 1 \text{ of } \sum_k R_{ik}R_{jk} = \delta_{ij}\tag{7.4}$$

Wanneer in een isotroop medium een bepaalde eigenschap T twee vectoren \vec{V} en \vec{W} verbindt (bijv. veralgemeende wet van Ohm : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$), is T een scalaire grootheid. In een assenstelsel $Ox_1x_2x_3$ geldt :

$$V_i = TW_i\tag{7.5}$$

wat impliceert dat beide vectoren evenredig en evenwijdig zijn. In een kristal is dat over het algemeen niet meer zo.

$$V_i = \sum_j T_{ij} W_j \quad (7.6)$$

De tensor $[T]$ van rang 2 met $9 = 3^2$ componenten T_{ij} wordt ook wel als 3×3 matrix geschreven. Uit de transformatieformules voor de vectorcomponenten V_i en W_j volgt gemakkelijk het verband tussen T'_{kl} en T_{ij} :

$$V'_k = \sum_i R_{ki} V_i = \sum_{i,j} R_{ki} T_{ij} W_j = \sum_{i,j,l} R_{ki} T_{ij} R_{lj} W'_l = \sum_l T'_{kl} W'_l \quad (7.7)$$

met

$$T'_{kl} = \sum_{i,j} R_{ki} R_{lj} T_{ij} \quad (7.8)$$

Een grootheid met 3^2 componenten die op deze manier transformeert onder een orthogonale transformatie noemt men een tensor van rang 2. Analoog geldt voor tensoren van rang 3 en 4 met resp. 3^3 en 3^4 componenten :

$$T'_{ijk} = \sum_{p,q,r} R_{ip} R_{jq} R_{kr} T_{pqr} \quad (7.9)$$

en :

$$T'_{ijkm} = \sum_{p,q,r,s} R_{ip} R_{jq} R_{kr} R_{ms} T_{pqrs} \quad (7.10)$$

Opmerkingen :

- Maak goed het onderscheid tussen de grootheden R_{ij} en T_{ij} !
- Een scalair is een tensor van rang 0 en blijft invariant onder orthogonale transformaties (rotaties van het assenkruis).
- Vergelijk het transformatiegedrag van de T_{ij} met dat van $x_i x_j$.

2. Representatiekwadriek

De meeste tensoren van rang 2 die een fysische eigenschap beschrijven, zijn symmetrisch, dus $T_{pq} = T_{qp}$ (de thermo-elektrische tensor is hierop een uitzondering). Dergelijke tensoren kunnen op een elegante manier grafisch worden voorgesteld, door de zogenaamde *representatiekwadriek*.

Bekijken we hiertoe vooreerst een vergelijking van de vorm:

$$\sum_{p,q=1}^3 S_{pq} x_p x_q = 1 \quad (7.11)$$

Volledig uitgeschreven wordt dit:

$$\begin{aligned} S_{11}x_1^2 + S_{12}x_1x_2 + S_{13}x_1x_3 + S_{21}x_2x_1 + S_{22}x_2^2 \\ + S_{23}x_2x_3 + S_{31}x_3x_1 + S_{32}x_3x_2 + S_{33}x_3^2 = 1 \end{aligned} \quad (7.12)$$

Als $S_{pq} = S_{qp}$, dan vereenvoudigt dit tot:

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2S_{21}x_2x_1 + 2S_{23}x_2x_3 + 2S_{31}x_3x_1 = 1 \quad (7.13)$$

Dit is de vergelijking van een driedimensionaal oppervlak, als de x 'en de afstanden langs de assen voorstellen. Deze afstanden kunnen fysische grootheden zijn met een dimensie. Hier zal de dimensie van de x 'en deze zijn van de inverse van de vierkantswortel uit de S_{pq} .

Vergelijking 7.13 kan getransformeerd worden naar andere assen x'_j :

$$x_p = \sum_i R_{ip} x'_i \quad (7.14)$$

zodat:

$$\sum_{p,q,i,j} S_{pq} R_{ip} R_{jq} x'_i x'_j = 1 \quad (7.15)$$

of

$$\sum_{i,j} S'_{ij} x'_i x'_j = 1 \quad (7.16)$$

waarbij

$$S'_{ij} = \sum_{p,q} R_{ip} R_{jq} S_{pq} \quad (7.17)$$

Vergelijken we formules 7.17 en 7.8, dan zien we dat S_{pq} transformeert zoals een symmetrische tensor van rang 2. Bijgevolg kan elke symmetrische tensor van rang 2 voorgesteld worden door een kwadriek van de vorm 7.12.

In formule 7.12 is te zien dat in het geval van een niet-symmetrische tensor de kwadriek geen unieke tensor beschrijft. Dit is wel het geval voor symmetrische tensoren, zodat we ons voor wat volgt beperken tot deze laatste.

Kwadrieken zoals 7.13 kunnen worden herleid tot een assenstelsel waarvoor ze een eenvoudiger vorm aannemen:

$$S_1 x_1^2 + S_2 x_2^2 + S_3 x_3^2 = 1 \quad (7.18)$$

In dit geval vallen de *hoofdassen* van de tensor samen met het gekozen assenstelsel. Er kan bewezen worden dat een dergelijke assentransformatie altijd mogelijk is, maar deze assentransformatie is niet altijd vanzelfsprekend.

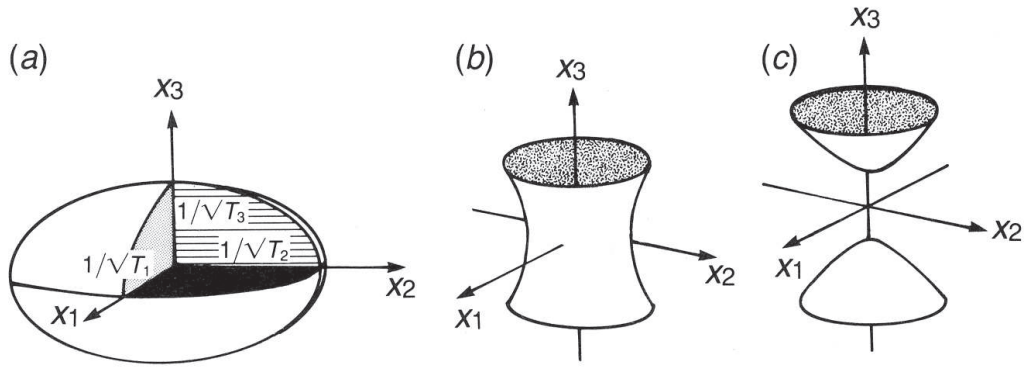
Vertrekken we van de symmetrische tensor van rang 2:

$$T_{pq} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (7.19)$$

dan wordt die door transformatie naar de hoofdassen:

$$\begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{pmatrix} \quad (7.20)$$

waarbij de diagonaalelementen verschillend zijn van die in de niet-gediagonaliseerde gedaante van de tensor !



Figuur 7.1. De representatiekwadriek van een symmetrische tensor van rang 2. (a): ellipsoïde ($T_1, T_2, T_3 > 0$), (b): éénbladige hyperboloïde ($T_1, T_2 > 0$; $T_3 < 0$), (c): tweebbladige hyperboloïde ($T_1, T_2 < 0$; $T_3 > 0$).

Als de hoofdwwaarden T_1 , T_2 en T_3 van de tensor allemaal positief zijn, dan kan die, met vergelijking

$$T_1x_1^2 + T_2x_2^2 + T_3x_3^2 = 1 \quad (7.21)$$

voorgesteld worden als een ellipsoïde met halve aslengtes $1/\sqrt{T_1}$, $1/\sqrt{T_2}$ en $1/\sqrt{T_3}$ (zie **Figuur 7.1(a)**). Als twee van de hoofdwwaarden positief en één negatief is, dan bekommen we een hyperboloïde uit één stuk (**Figuur 7.1(b)**). Is slechts één hoofdw waarde positief en zijn er twee negatief, dan ontstaat een tweebbladige hyperboloïde (**Figuur 7.1(c)**); zijn alle hoofdwwaarden negatief, dan hebben we te maken met een imaginaire ellipsoïde.

3. Effect van Kristalsymmetrie op (2de orde) tensoreigenschappen

In het algemene geval wordt een symmetrische tensor van rang 2 beschreven met 6 onafhankelijke elementen (formule 7.19). Als het assenstelsel samenvalt met de hoofdrichtingen zijn dat er maar 3 (uitdrukking 7.20), maar dan zijn er daarnaast nog 3 hoeken nodig om de oriëntatie van het assenstelsel te definiëren in de ruimte, dus in totaal terug 6 onafhankelijke parameters. Dit aantal hangt verder nog af van de symmetrie van het beschouwde kristal, en het aantal onafhankelijke parameters is voor de verschillende kristalstelsels gegeven in **Tabel 7.1**. Het aantal onafhankelijke coëfficiënten is, zoals te zien in de tabel, vrij eenvoudig te bepalen voor tensoren van rang 2. Voor tensoren van een hogere rang is dit niet altijd even voor de hand liggend. Het *principe van Neumann* is dan een nuttig hulpmiddel:

”De symmetrie-elementen van elke fysische eigenschap van een kristal moeten de symmetrie-elementen van de puntgroep van dat kristal bevatten.”

Het is hierbij belangrijk op te merken dat de fysische eigenschappen meer symmetrie-elementen kunnen bevatten dan de puntgroep. Bijvoorbeeld bevatten alle fysische eigenschappen die door een tensor van rang 2 beschreven worden, een symmetriecentrum, terwijl niet alle puntgroepen een symmetriecentrum hebben. Dat tensoren van rang 2 - zelfs als ze asymmetrisch zijn, een symmetriecentrum omvatten, kan gemakkelijk ingezien worden, bijvoorbeeld in formule 7.6: als we vector \vec{W} van teken wisselen, dus alle componenten omkeren, dan wisselt ook \vec{V} van teken, en dit voor willekeurige tensorcomponenten.

Verder is te zien in **Tabel 7.1** dat kubische kristallen isotroop zijn voor alle fysische eigenschappen, beschreven met symmetrische tensoren van rang 2, terwijl de kubische puntgroepen slechts een beperkt aantal symmetrie-elementen bevatten. Merk op dat kubische kristallen zich *niet* per definitie isotroop gedragen voor eigenschappen die met tensoren van een hogere orde beschreven worden.

| Stelsel | Optische eig. | Kwadriek | Aantal onafh. coëff. | Tensor volgens standaard assen |
|--|-------------------------|---|----------------------|--|
| Kubisch | Isotroop | Sfeer | 1 | $\begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix}$ |
| Tetragonaal Hexagonaal Trigonaal | Uniaxiaal (eenassig) | Omwentelingskwadriek rond $x_3 = z$ | 2 | $\begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_1 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{pmatrix}$ |
| Orthorhombisch | Biaxiaal (tweeassig) | x_1, x_2, x_3 evenwijdig met twee assen | 3 | $\begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{pmatrix}$ |
| Monoklien | Biaxiaal | x_2 evenwijdig met twee assen | 4 | $\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$ |
| Triklien | Biaxiaal | Algemene kwadriek | 6 | $\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix}$ |

Tabel 7.1. Verband tussen symmetrische tensoren van rang 2 en kristalsymmetrie. De gedaantes in de laatste kolom worden verkregen bij een keuze van de assen volgens de symmetrie-assen van het kristal (zie ook kolom 3).

4. Geometrische eigenschappen van de representatiekwadriek

4.1. Lengte van de plaatsvector

Als een tensor [T] twee vectoren verbindt zoals in vergelijking 7.6, kan men de grootte van T definiëren in een bepaalde richting als de projectie van \vec{V} op de richting van \vec{W} gedeeld door de grootte van \vec{W} . Bewijs als oefening dat de grootte van T in een richting (l,m,n) t.o.v. de hoofdassen van [T] gegeven wordt door :

$$T = T_1 l^2 + T_2 m^2 + T_3 n^2 \quad (7.22)$$

Wat wordt deze formule in een willekeurig assenstelsel ?

T heeft nu een eenvoudig verband met de (lengte van de) plaatsvector \vec{OP} in de representatiekwadriek. Als OP als richtingsgetallen (l,m,n) heeft, geldt :

$$x_1 = rl \quad x_2 = rm \quad \text{en} \quad x_3 = rn \quad (7.23)$$

Gelet op de vergelijking van de kwadriek op haar hoofdassen (zie formule 7.20), volgt hier gemakkelijk uit dat :

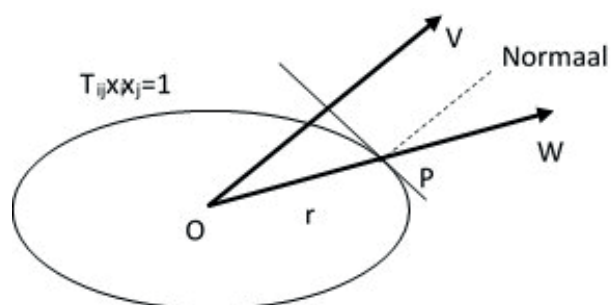
$$r = 1/\sqrt{T} \quad (7.24)$$

4.2. Straal-normaal eigenschap

Beschouwen we weer 7.6 en kiezen we \vec{W} in de richting (l,m,n) dan zijn de richtingsgetallen van \vec{V} evenredig met $(T_1 l, T_2 m, T_3 n)$. Als we nu een punt P op de representatiekwadriek (zie **Figuur 7.2**) beschouwen zodanig dat OP evenwijdig is met \vec{W} , dan zijn de coördinaten van P

(r_l, r_m, r_n) . De vergelijking van het raakvlak aan de kwadriek in P wordt gegeven door :

$$r_l T_1 x_1 + r_m T_2 x_2 + r_n T_3 x_3 = 1 \quad (7.25)$$



Figuur 7.2. Straal-normaal-eigenschap van de voorstellingsellipsoïde voor de tensor T van rang 2

De normaal in P heeft dus richtingsgetallen die evenredig zijn met (T_{1l}, T_{2m}, T_{3n}) en dus geeft de normaal de richting aan van \vec{V} . Dit levert een heel handige constructie op die vooral in het hoofdstuk over de optische eigenschappen van pas zal komen (verband \vec{E} versus \vec{D}).