

Дж. Бирман

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ. Т. 2

Монография известного американского физика-теоретика Дж. Бирмана содержит последовательное изложение теории пространственных групп и ее применения для исследования динамических и оптических свойств кристаллической решетки. Большое количество разобранных конкретных примеров делает книгу хорошим руководством по изучению практических приемов использования пространственной симметрии.

В русском издании книга выпущена в двух томах. Второй том посвящен теории колебаний кристаллической решетки и ее оптическим свойствам — инфракрасному поглощению и комбинационному рассеянию. С позиций теории симметрии рассматривается вопрос о критических точках функции распределения частот, определяющих особенности оптических спектров. Описывается применение всех результатов к кристаллам со структурой каменной соли и алмаза, представляющим собой важные примеры симморфной и несимморфной пространственных групп. В конце книги дан краткий анализ роли эффектов, обусловленных нарушением симметрии дефектами или внешними полями.

Книга представляет интерес для широкого круга научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Содержание

| | |
|---|------------|
| Глава 1. Взаимодействие излучения с веществом. Инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света фононами | 5 |
| § 1. Введение | 5 |
| § 2. Инфракрасное поглощение фононами | 6 |
| § 3. Комбинационное рассеяние света фононами. Обобщенная теория Плачека | 20 |
| § 4. Правило альтернативного запрета для некоторых двухфононных обертонов в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах с центром инверсии | 37 |
| § 5. Поляризационные эффекты в процессах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света | 41 |
| § 6. Некоторые вопросы современной квантовой теории комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения решеткой | 62 |
| Глава 2. Теория пространственных групп алмаза и каменной соли | 101 |
| § 7. Введение | 101 |
| § 8. Геометрия пространственных групп алмаза и каменной соли | 101 |
| § 9. Неприводимые представления группы O_h^5 | 105 |
| § 10. Правила отбора по волновому вектору для решетки каменной соли | 114 |
| § 11. Приведение $*X^{(4-)} \otimes *X^{(5-)}$ для группы O_h^5 : пример применения линейных алгебраических уравнений | 115 |
| § 12. Приведение $*L^{(3-)} \otimes *L^{(3+)}$ для решетки каменной соли | 122 |

| | |
|--|------------|
| § 13. Дополнительные коэффициенты приведения для решетки каменной соли " | 124 |
| § 14. Неприводимые представления $D^{(*\Gamma)(m)}$, $D^{(*X)(m)}$, $D^{(*L)(m)}$ для решетки алмаза | 127 |
| § 15. Коэффициенты приведения | 133 |
| § 16. Коэффициенты Клебша — Гордана для $D^{(*X)(m)} \otimes D^{(*X)(m)}$ в случае структуры алмаза | 134 |
| § 17. Роль эффектов, связанных с симметрией по отношению к обращению времени, в решетках алмаза и каменной соли | 139 |
| § 18. Связность и классификация неприводимых представлений для структур алмаза и каменной соли: следствия правил отбора | 141 |
| Глава 3. Симметрия фононов, инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света в кристаллах типа алмаза и каменной соли | 148 |
| § 19. Введение | 148 |
| § 20. Симметрия фононов в решетках каменной соли и алмаза | 149 |
| § 21. Совместность и симметрия фононов в алмазе, и каменной соли | 155 |
| § 22. Критические точки для фононов в кристаллах типа алмаза (германий, кремний, алмаз) | 159 |
| § 23. Двухфононная функция распределения частот и критические точки для решеток типа алмаза | 175 |
| § 24. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения для структуры алмаза | 177 |
| § 25. Симметрический набор критических точек для структуры каменной соли | 199 |
| § 26. Двухфононные функции распределения частот и критические точки в NaCl | 203 |
| § 27. Интерпретация спектров решеточного инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в кристаллах типа каменной соли | 205 |
| § 28. Поляризационные эффекты в двухфононном комбинационном рассеянии в решетках типа каменной соли и алмаза | 216 |
| Глава 4. Некоторые аспекты оптических свойств кристаллов с нарушенной симметрией: точечные дефекты и внешние напряжения | 223 |
| § 29. Введение | 223 |
| § 30. Группа симметрии кристалла с точечным дефектом | 224 |
| § 31. «Зонные» колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и каменной соли | 226 |
| § 32. Локальные колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и | 230 |
| § 33. Динамические аспекты возмущенных колебаний кристалла | 233 |
| § 34. Инфракрасное поглощение в возмущенной системе | 239 |
| § 35. Комбинационное рассеяние света в возмущенной системе | 245 |
| § 36. Нарушение симметрии и индуцированное решеточное поглощение и | 247 |

| | |
|--|------------|
| рассеяние света | |
| Глава 5. Прошлое, настоящее, будущее | 254 |
| От автора | 261 |
| Приложение А. Полные таблицы коэффициентов приведения (правил отбора) для структуры каменной соли O_h^5 | 262 |
| Приложение Б. Полные Таблицы коэффициентов приведения (правил отбора) для пространственной группы алмаза O_h^7 | 275 |
| Приложение В. Пример использования проективных представлений: точка X в алмазе | 290 |
| Приложение Г. Таблицы для структуры Типа цинковой обманки: $F\bar{4}3m$, T_d^2 | 293 |
| Литература | 306 |
| Дополнение 1. Некоторые применения кристаллических коэффициентов | 312 |
| 1. Введение | 312 |
| 2. Тензор комбинационного рассеяния | 312 |
| 3. Тензор бриллюэновского рассеяния | 315 |
| 4. Морфические эффекты | 319 |
| 5. Тензоры рассеяния для группы C_{6v} | 325 |
| 6. Эффективные гамильтонианы | 325 |
| Дополнение 2. Резонансное вторичное свечение примесных центров кристаллов (К.К. Ребане, В.В. Хижняков) | 327 |
| 1. Введение | 327 |
| 2. Исходные формулы теории | 328 |
| 3. Выделение люминесценции | 330 |
| 4. Критерии классификации компонентов РВС | 333 |
| 5. Горячая люминесценция | 334 |
| 6. Релеевское рассеяние. Оптическая теорема | 336 |
| 7. РВС в конкретных моделях | 338 |
| 8. Заключительные замечания | 348 |
| Литература к дополнению 2 | 349 |

Взаимодействие излучения с веществом. Инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света фононами

§ 1. Введение

В этой главе мы рассмотрим теоретические методы вычисления коэффициента инфракрасного поглощения и интенсивности комбинационного рассеяния света в кристалле. Очевидно, наша задача максимального использования свойств симметрии, т. е. выводов теории групп, для объяснения и предсказания оптических свойств кристаллов может быть решена только при наличии полной квантовомеханической теории этих свойств.

Мы изложим теорию взаимодействия электромагнитного поля с ионами и электронами, образующими кристалл, рассматривая гамильтониан общего вида для системы «вещество плюс излучение». В § 2 строится теория инфракрасного поглощения фононами. Для этой цели достаточно ограничиться полуклассическим уровнем рассмотрения вместо анализа гамильтониана наиболее общего вида. При этом коэффициент инфракрасного поглощения выражается через квадрат модуля матричного элемента оператора электрического дипольного момента, соответствующего переходу между двумя различными колебательными состояниями кристалла.

В § 3 излагается обобщенный вариант теории Плачека комбинационного рассеяния света фононами. В этой теории используется полное квантовое описание системы «излучение плюс вещество». В результате получается, что интенсивность комбинационного рассеяния света фононами пропорциональна квадрату модуля матричного элемента оператора поляризуемости, соответствующего переходу между двумя колебательными состояниями кристалла. Используя полученные таким образом результаты и применяя методы теории групп, можно вывести ограничения, накладываемые симметрией на процессы инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Общие принципы такого анализа рассмотрены в § 2 и 3, в которых изучаются трансформационные свойства операторов дипольного момента и поляризуемости. Полученные в § 2 и 3 результаты основаны на использовании для подсистемы, соответствующей веществу, адиабатического приближения Борна — Оппенгеймера.

В § 4 и 5 проводится более детальное исследование ограничений, налагаемых симметрией на процессы инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах. Результаты этих двух параграфов широко используются для интерпретации оптических спектров кристаллов. Особого упоминания заслуживает правило «альтернативного запрета» для процессов инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, полученное в § 4, которое является обобщением аналогичного правила для молекулярных колебательных спектров. Вследствие решающей роли кристаллической симметрии в определении поляризации обсуждение поляризационных эффектов в колебательных спектрах кристаллов также является весьма важным. Именно в этом вопросе проявляется отличие кристаллических эффектов от эффектов в молекулах или изотропных (порошкообразных) системах. Полное использование поляризационных эффектов позволяет получить максимальную информацию о симметрии фононов и о взаимодействиях, которые проявляются в рассеянии. Лишь в немногих исследованиях спектров комбинационного рассеяния проводились полные поляризационные измерения, и это является важным направлением будущих исследований.

Наконец, в § 6 дается обзор некоторых недавно выполненных работ по квантовой теории процессов инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. По необходимости изложение в этой части отличается сжатостью, и его целью является установление связи настоящей книги с другими работами, а также введение в современную научную литературу. В § 6 обсуждаются вопросы многочастичной теории процессов поглощения и рассеяния, а также современный микроскопический подход, в особенности в задаче о комбинационном рассеянии света фононами. По-видимому, особый интерес представляет вопрос о резонансном рассеянии и нарушении симметрии, обсуждаемый в последнем пункте § 6.

§ 2. Инфракрасное поглощение фононами

Для рассмотрения процессов инфракрасного поглощения в кристаллах достаточно использовать полуклассическую теорию излучения. В стандартных учебниках излагается теория взаимодействия электромагнитного поля с отдельными заряженными частицами, такими, как электроны или ионы с заданными зарядом и массой (см., например, гл. X в работе [1]). Но нас интересует случай взаимодействия электромагнитного поля с системой электронов и ионов, поэтому представляется полезным привести краткое изложение соответствующей теории. Нам нужно записать полный гамильтониан системы электронов

и ионов в полуклассическом приближении. Затем мы выделим часть этого гамильтониана, которую будем рассматривать как малое возмущение. Эта часть вызывает переходы между состояниями невозмущенного гамильтониана, соответствующие уничтожению фотона и рождению фонона. Поскольку такие процессы происходят в инфракрасной части электромагнитного спектра, мы называем данное явление инфракрасным поглощением света фононами.

а. Полуклассическая теория излучения для системы электронов и ионов. Предположим, что электроны и ионы в кристалле помещены в электромагнитное поле, заданное четырехмерным векторным потенциалом (\mathbf{A}, φ) . Мы будем использовать лоренцеву калибровку и положим скалярный потенциал внешнего поля равным нулю:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad \varphi = 0. \quad (2.1)$$

В этом случае векторы электрического и магнитного поля определяются формулами

$$\mathcal{H} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Гамильтониан системы электронов и ионов в присутствии поля получается заменой

$$\mathbf{p} \rightarrow \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{P} \rightarrow \left(\mathbf{P} + \frac{eZ}{c} \mathbf{A} \right) \quad (2.4)$$

для импульса электрона или иона соответственно. В выражениях (2.3), (2.4) векторный потенциал должен быть вычислен в точке \mathbf{x} для электрона и в точке \mathbf{X} для иона, однако в нескольких последующих формулах мы будем использовать упрощенные обозначения.

При этом полный гамильтониан (т. 1, 112.7) запишется в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{x}; \mathbf{X}; t) = & \sum \left(\frac{1}{2} m \right) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \sum \left(\frac{1}{2} M \right) \left(\mathbf{P} + \frac{eZ}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \\ & + \sum \frac{ZZ'e^2}{|\mathbf{X} - \mathbf{X}'|} + \sum \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} - \sum \frac{Ze^2}{|\mathbf{X} - \mathbf{x}|}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

В (2.5) m — масса электрона, M — масса иона, e — заряд электрона и $-Ze$ — заряд иона; суммирование производится по координатам электронов \mathbf{x} и ионов \mathbf{X} .

Разлагая квадратичные по импульсу слагаемые в (2.5), получаем

$$\mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{X}; \mathbf{p}, \mathbf{x}; t) = \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{X}; \mathbf{p}, \mathbf{x}) + \mathcal{H}'(\mathbf{P}, \mathbf{X}; \mathbf{p}, \mathbf{x}; t). \quad (2.6)$$

Здесь мы использовали обозначение, введенное в (т. 1, 112.6). Пренебрежем теперь членами, квадратичными по векторному потенциалу. С этой точностью получим

$$\mathcal{H} = \sum \left(\frac{1}{2} m\right) \mathbf{p}^2 + \sum \left(\frac{1}{2} M\right) \mathbf{P}^2 + \sum \frac{ZZ'e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + \sum \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} - \\ - \sum \frac{Ze^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} - \sum \left(\frac{e}{mc}\right) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \sum \left(\frac{Ze}{Mc}\right) \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.7)$$

В выражении (2.7) в качестве малого возмущения можно выделить члены

$$\mathcal{H}' \equiv - \sum \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \sum \frac{Ze}{Mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}. \quad (2.8)$$

Это обычное приближение классической теории, в которой пренебрегается членами, пропорциональными $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$. Такое приближение, вообще говоря, оправдано для изоляторов (§ 3, п. 6) и неприменимо для металлов и в тех случаях, когда имеется большая плотность свободных носителей.

Рассмотрим теперь векторный потенциал \mathbf{A} , описывающий плоскую электромагнитную волну:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.9)$$

где \mathbf{A}_0 — постоянный вектор, определяющий амплитуду. Согласно (2.2), выполняется равенство

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0, \quad (2.10)$$

означающее поперечность электромагнитной волны.

Запишем (2.8) более подробно:

$$\mathcal{H}' = - \sum_j \left(\frac{e}{mc}\right) \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t)} \mathbf{p}_j + \sum_\alpha \left(\frac{Ze}{Mc}\right) \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha - \omega t)} \mathbf{P}_\alpha. \quad (2.11)$$

Поскольку векторный потенциал в (2.8) вычисляется в точках, где находятся электроны и ионы, в выражение (2.11) входят координаты как электронов \mathbf{r}_j , так и ионов \mathbf{R}_α .

При обычном рассмотрении взаимодействия излучения с молекулой или другой системой, размеры которой меньше длины волны света, предполагается, что $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx 0$, т. е. длина волны излучения много больше любого из линейных размеров системы. Однако для формально бесконечного кристалла такое предположение неприменимо. Следуя методу, предложенному Лэксом и Бурстейном [2], предположим, что электроны строго локализованы вблизи положений ионов (или внутри элементарных ячеек). Соответственно координаты \mathbf{r}_j заменим на координаты \mathbf{R}_α , а индекс электронной переменной j — на ионный индекс α .

Тогда гамильтониан возмущения принимает вид

$$\mathcal{H}' = - \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{c} \right) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha} - \omega t)} \mathbf{A}_0 \left(\frac{e}{m} \mathbf{p}_{\alpha} - \frac{Ze}{M} \mathbf{P}_{\alpha} \right). \quad (2.12)$$

В (2.12) электроны и ионы нумеруются одним общим индексом α .

Замена электронной координаты \mathbf{r}_j , являющейся динамической переменной, на координату иона \mathbf{R}_{α} представляется очень грубым приближением. В момент написания книги эта замена не получила достаточного обоснования на основе строгого рассмотрения. Можно, например, ожидать, что поправки имеют заметную величину даже для изоляторов, если не выполняется предположение о предельной степени локализации (подразумеваемой при замене переменных), т. е. в случае смешанной ионно-ковалентной связи. Это приближение во многом похоже на приближение жестких ионов.

б. Вероятность перехода. Согласно нашей модели, возмущение (2.12) должно приводить к переходам между состояниями невозмущенного гамильтониана $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, определенного в (т. 1, 112.7) (координаты электронов и ионов обозначаем теперь \mathbf{r} и \mathbf{R} соответственно). Но в этом приближении невозмущенный гамильтониан совпадает с гамильтонианом системы ионов и электронов. В адиабатическом приближении собственные функции определяются выражением (т. 1, 113.24) и имеют вид

$$\Psi^{(\text{аднабат})} = \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Согласно рассмотрению в т. 1, § 113 [см. (т. 1, 113.40)], энергия такого состояния равна

$$E = \Phi^{(0)} + E^{(2)}, \quad (2.14)$$

где $\Phi^{(0)}$ — собственное значение для электронной задачи при фиксированном расположении ядер, а $E^{(2)}$ — значение энергии в задаче для ядер. В гармоническом приближении энергия $E^{(2)}$ равна сумме энергий гармонических осцилляторов [см. (т. 1, 115.8)]. Мы интересуемся только такими переходами, в которых изменяется колебательная часть функции Ψ , а электронное состояние остается неизменным. Таким образом, если включить в обозначение собственных функций квантовые числа электронных и колебательных (ядерных) состояний, то в качестве исходного состояния можно взять функцию

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\nu n}(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

где ν — электронное, а n — ядерное квантовые числа. Для конечного состояния запишем

$$\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\nu\bar{n}}(\mathbf{R}). \quad (2.16)$$

Разумеется, собственные значения и собственные функции ядерной системы зависят от квантового числа, характеризующего электронное состояние. Энергию состояний (2.15) и (2.16) будем обозначать $E_i = E_{\nu n}$ и $E_f = E_{\nu\bar{n}}$ соответственно.

Используя, как обычно, первое приближение теории возмущений, зависящих от времени [1], вероятность перехода из состояния Ψ_i в состояние Ψ_f под влиянием возмущения (2.12) можно записать в виде

$$\omega_{i \rightarrow f} = \sum_f \left| \langle \Psi_f | \sum_{\alpha} \left(\frac{i\hbar}{c} \right) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha})} \mathbf{A}_0 \left(\frac{e}{m} \mathbf{p}_{\alpha} - \frac{Ze}{M} \mathbf{P}_{\alpha} \right) | \Psi_i \rangle \right|^2 \times \\ \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.17)$$

Прежде чем продолжить обычный анализ этого выражения, отметим, что два слагаемых, входящих в матричный элемент в (2.17), имеют, согласно адиабатическому приближению, разный порядок величины. Другими словами, оператор в матричном элементе (2.17) можно переписать в виде

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{e}{mc} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{A}_0 \left(\mathbf{p}_{\alpha} - Z \left(\frac{m}{M} \right) \mathbf{P}_{\alpha} \right). \quad (2.18)$$

Так как параметр малости в адиабатической теории равен $(m/M) \equiv \kappa^4$, то, используя (т. 1, 113.6) для определения приведенных смещений \mathbf{u}_{α} :

$$\mathbf{P}_{\alpha} \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_{\alpha}} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{\kappa} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\alpha}}, \quad (2.19)$$

получаем для (2.18)

$$- \sum_{\alpha} \left(\frac{ie\hbar}{mc} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{A}_0 \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\alpha}} - Z\kappa^3 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\alpha}} \right). \quad (2.20)$$

Поэтому, если применимо обычное рассмотрение, согласно которому член

$$- \left(\frac{ie\hbar}{mc} \right) \mathbf{A}_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\alpha}} \quad (2.21)$$

можно рассматривать в первом приближении теории возмущений для невозмущенного электронного уравнения Шредингера, то слагаемое, пропорциональное импульсу иона

$$+ Z\kappa^3 \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A}_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\alpha}}, \quad (2.22)$$

должно рассматриваться в более высоких порядках теории возмущений, так как оно в $\kappa^3 Z$ раз меньше, чем предыдущий член (2.21). По-видимому, наиболее последовательным было бы рассматривать в первом приближении теории возмущений наибольшее слагаемое (2.21) и вычислять поправки более высокого порядка с учетом меньшего слагаемого (2.22). Ко времени написания этой книги данная задача, по-видимому, не рассматривалась таким способом.

в. Анализ матричного элемента перехода для инфракрасного решеточного поглощения. При рассмотрении инфракрасного поглощения решеткой нас интересуют реальный процесс поглощения фотона и соответствующее ему изменение состояния решеточных осцилляторов. При поглощении рождаются один или несколько фононов; «порядком» процесса называется число создаваемых таким образом фононов. Предполагается, что электронное состояние системы при переходе не изменяется. Соответственно мы будем считать, что индекс ν электронной части волновых функций Ψ_i и Ψ_f одинаков:

$$\varphi_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_{\bar{\nu}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Для вычисления сечения инфракрасного поглощения колебаниями решетки мы рассмотрим весь член (2.20) как одно возмущение. Таким образом, мы вычислим величину (2.17), используя адиабатические волновые функции состояний (2.15) и (2.16). Будем обозначать переменные, по которым выполняется интегрирование, индексом u матричного произведения, т. е. введем обозначение

$$\langle \rangle_r \equiv \int \prod d^3 \mathbf{r}, \quad (2.23a)$$

$$\langle \rangle_R \equiv \int \prod d^3 \mathbf{R}, \quad (2.23б)$$

подразумевающее интегрирование по всем координатам электронов $\{\mathbf{r}\}$ или по всем координатам ионов $\{\mathbf{R}\}$. Имеем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{c} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{A}_0 \left(\frac{e}{m} \mathbf{p}_{\alpha} - \frac{eZ}{M} \mathbf{P}_{\alpha} \right) | \Psi_i \rangle &= \\ &= \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{c} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{A}_0 \langle \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\nu\bar{n}}(\mathbf{R}) | \frac{e}{m} \mathbf{p}_{\alpha} - \frac{Ze}{M} \mathbf{P}_{\alpha} | \times \\ &\times \varphi_{\nu}(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \chi_{\nu n}(\mathbf{R}) \rangle_{r, R} = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{c} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}} \mathbf{A}_0 \langle \chi_{\nu\bar{n}}(\mathbf{R}) | \langle \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \times \\ &\times \left(\frac{e}{m} \mathbf{p}_{\alpha} - \frac{Ze}{M} \mathbf{P}_{\alpha} \right) | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r | \chi_{\nu n}(\mathbf{R}) \rangle_R. \quad (2.24) \end{aligned}$$

В последнем выражении показана последовательность интегрирования по r и R . Поскольку оператор импульса электрона p_α можно записать в виде

$$p_\alpha = m \frac{dr_\alpha}{dt}, \quad (2.25)$$

а оператор импульса иона P_α — в виде

$$P_\alpha = M \frac{dR_\alpha}{dt}, \quad (2.26)$$

то, следовательно,

$$\frac{e}{m} p_\alpha - \frac{eZ}{M} P_\alpha = \frac{d}{dt} (er_\alpha - ZeR_\alpha) = \quad (2.27)$$

$$= \frac{d}{dt} \mu_\alpha. \quad (2.28)$$

В (2.28) входит оператор дипольного момента μ_α , равный

$$\mu_\alpha = er_\alpha - eZR_\alpha. \quad (2.29)$$

Очевидно, если рассматривать r_α и R_α как смещения от некоторых исходных невозмущенных положений $r_\alpha^{(0)} \equiv R_\alpha^{(0)}$, то (2.29) можно интерпретировать как оператор дипольного момента электрон-ионной пары в ячейке α .

Таким образом, в выражение (2.24) входит матричный элемент оператора $d\mu_\alpha/dt$, вычисленный на волновых функциях адиабатических состояний. Это выражение можно упростить, используя уравнение движения Гейзенберга

$$\frac{d\mu_\alpha}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mu_\alpha]. \quad (2.30)$$

В (2.30) \mathcal{H} — полный гамильтониан системы. Вычислим матричные элементы операторов в (2.30), используя в качестве базиса адиабатические функции и предполагая аналогично (т. 1, 113.39) — (т. 1, 113.43), что адиабатические собственные функции являются точными, т. е.

$$\mathcal{H} | \Phi_{\nu} \chi_{\nu n} \rangle = E_{\nu n} | \Phi_{\nu} \chi_{\nu n} \rangle; \quad (2.31)$$

аналогичное предположение сделаем для возбужденного состояния. Тогда для интересующего нас матричного элемента получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\nu} \chi_{\nu \bar{n}} | \frac{d\mu_\alpha}{dt} | \Phi_{\nu} \chi_{\nu n} \rangle_{r, R} &= \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_{\nu} \chi_{\nu \bar{n}} | [\mathcal{H}, \mu_\alpha] | \Phi_{\nu} \chi_{\nu n} \rangle_{r, R} = \\ &= \frac{i}{\hbar} (E_{\nu \bar{n}} - E_{\nu n}) \langle \Phi_{\nu} \chi_{\nu \bar{n}} | \bar{\mu}_\alpha | \Phi_{\nu} \chi_{\nu n} \rangle_{r, R} = \\ &= i\omega_{\bar{n}n} \langle \chi_{\nu \bar{n}} | \langle \Phi_{\nu} | \mu_\alpha | \Phi_{\nu} \rangle_r | \chi_{\nu n} \rangle_R. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Введем теперь диагональный оператор электрического дипольного момента «с фазовыми множителями»:

$$\mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) \equiv \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}^{(0)}} \langle \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \mu_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.33)$$

Такой оператор возникает при подстановке (2.32) в (2.24). Эта величина представляет собой сумму средних значений отдельных «ячеечных» дипольных моментов в электронном состоянии φ_{ν} , взятых с соответствующими фазовыми множителями. Кроме того, она зависит от волнового вектора излучения \mathbf{k} и является функцией совокупности всех координат ядер. По-видимому, полезно отметить, что $\mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ зависит от координат ядер как явно в соответствии с определением μ_{α} из (2.29), так и неявно через зависимость от \mathbf{R} электронных волновых функций $\varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. В связи с последним замечанием обратимся к рассмотрению в т. 1, § 113, в частности к равенству (т. 1, 113.9). Ясно, что именно «деформируемость» электронных волновых функций приводит к физически важной зависимости $\mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ от \mathbf{R} . Возвращаясь к (2.24), видим, что величину, определяющую вероятность переходов $i \rightarrow f$, можно записать в виде

$$A_0 \langle \chi_{\nu\bar{n}}(\mathbf{R}) | \mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{\nu n}(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{R}}. \quad (2.34)$$

При использовании теории групп в задаче об инфракрасном решеточном поглощении света в кристаллах наиболее важным является анализ матричного элемента (2.34) для каждого конкретного случая.

г. Симметрия матричного элемента, определяющего инфракрасное поглощение. Выясним прежде всего трансформационные свойства величины $\mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$. Пусть $\{\varphi\}$ — унитарное преобразование, входящее в пространственную группу \mathcal{G} . Преобразование $\{\varphi\}$ определяет внутренний автоморфизм на совокупности всех положений ионов в кристалле. В символическом виде, если (\mathbf{R}) представляет собой совокупность положений ионов (т. е. набор \mathbf{R}_{α}), то при преобразовании $\{\varphi\}$

$$(\mathbf{R}) \rightarrow (\mathbf{R}') = (\varphi) \mathbf{R}. \quad (2.35)$$

Электронные функции преобразуются следующим образом:

$$\varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rightarrow \varphi'_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \{\varphi\}^{-1} \mathbf{R}). \quad (2.36)$$

В общем случае электронные волновые функции φ_{ν} удовлетворяют также условиям леммы о существенном вырождении, так что (2.36) можно выразить через соответствующие линейные комбинации, включающие других представителей набора

вырожденных состояний, к которому принадлежит φ_v . Для этого следует использовать неприводимые матрицы соответствующего представления. Здесь это обстоятельство нам не потребуется, так что мы будем рассматривать (2.36) в уже имеющемся виде. Дипольный момент отдельной ячейки преобразуется как обычный полярный вектор. Так, пусть $(\mu_\alpha)_l$ — l -я декартова компонента момента μ_α . Тогда непосредственно из (2.29) получаем, что преобразование $\{\varphi\}$ дает

$$(\mu_\alpha)_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rightarrow (\mu'_\alpha)_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m D^{(\nu)}(\{\varphi\})_{ml} (\mu_\alpha)_m(\mathbf{r}, \{\varphi\}^{-1} \mathbf{R}), \quad (2.37)$$

где $D^{(\nu)}$ — матрица представления, по которому преобразуется полярный вектор. Здесь нам достаточно использовать символические обозначения для преобразований, однако их точное определение дано в (т. 1, 104.8) — (т. 1, 104.12). Ниже, там, где это необходимо, мы будем использовать и явный вид преобразования.

Используя затем свойства (2.35) — (2.37), а также определение оператора $\mathcal{M}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ (2.33), получим, что при преобразовании $\{\varphi\}$

$$\mathcal{M}_l^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{k}) \rightarrow \mathcal{M}_l^{\prime\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \sum_m D^{(\nu)}(\{\varphi\})_{ml} \mathcal{M}_m^\nu(\{\varphi\}^{-1} \mathbf{R}, \mathbf{k}). \quad (2.38)$$

Это существенный результат: оператор \mathcal{M}^ν преобразуется как оператор векторного поля (поля тензора первого ранга). В сокращенном виде

$$\mathcal{M}^\nu \sim D^{(\nu)} \sim D^{(\nu)}. \quad (2.39)$$

Заметим, что равенство или неравенство нулю величины (2.33) определяется рассмотрением симметрии электронных волновых функций φ_v , описывающих многоэлектронные состояния, а также соответствующего коэффициента приведения.

Перед тем как перейти к дальнейшему, поясним этот результат. Из определения (2.33) следует, что величина $\mathcal{M}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ преобразуется как блоховская сумма локализованных функций (с центрами в \mathbf{R}_α) с волновым вектором \mathbf{k} , равным волновому вектору излучения. Несмотря на формальную трудность перехода к пределу $\mathbf{k} = 0$, часто при анализе процессов перехода поступают именно таким образом. Мы будем иметь в виду зависимость от \mathbf{k} при построении правил отбора: как и следует ожидать, эта зависимость оказывается крайне существенной при рассмотрении вопроса о сохранении импульса.

Трансформационные свойства (2.39) накладывают ограничения на матричные элементы в (2.34) в соответствии с требованиями теоремы Вигнера — Экарта. Используем теперь тот факт, что (2.34) соответствует чисто колебательному переходу $n \rightarrow \bar{n}$.

Пусть симметрия волновых функций ядер задана:

$$|\chi_{\nu n}\rangle \sim D^{(n)}, \quad (2.40)$$

$$|\chi_{\nu \bar{n}}\rangle \sim D^{(\bar{n})}; \quad (2.41)$$

тогда матричный элемент

$$\langle \chi_{\nu \bar{n}} | \mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{\nu n} \rangle \neq 0,$$

если

$$D^{(n)} \otimes D^{(\bar{n})} \sim D^{(0)}. \quad (2.42)$$

Другими словами, прямое произведение представлений начального и конечного состояний должно содержать представление полярного вектора. При этом вероятность перехода определяется формулой

$$\omega_{i \rightarrow f} = \sum_f |A_0 \langle \chi_{\nu \bar{n}} | \mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{\nu n} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.43)$$

Основное правило отбора (2.42) применимо к процессам любого порядка и, как будет показано ниже, в зависимости от обстоятельств запрещает или разрешает переходы.

д. Однофононные и многофононные процессы. *Однофононные процессы.* Ряд физических результатов можно получить, разлагая оператор $\mathcal{M}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ в конфигурационном пространстве в ряд Тейлора по смещениям ионов из положений равновесия. При заданных положениях равновесия ионов $\mathbf{R}_\alpha^{(0)}$ мгновенные положения ионов можно рассматривать как малые отклонения от равновесия. Возвращаясь к обычным обозначениям и проводя замену $\mathbf{R}_\alpha \rightarrow \mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ и $\mu_\alpha \rightarrow \mu \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$, запишем

$$\mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} - \mathbf{R}^{(0)} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \kappa \bar{\mathbf{u}} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}, \quad (2.44)$$

или, используя (т. 1, 80.9), можно отождествить величину $\kappa \bar{\mathbf{u}} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ из (2.44) с величиной $\mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ из (т. 1, 80.9). Таким образом, используя нормальные координаты, получаем

$$\mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} - \mathbf{R}^{(0)} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa N}} \sum_{j k'} e^{i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \mathbf{L} e \left(\kappa \middle| j \right) Q \left(j \right). \quad (2.45)$$

Исходя из соображений удобства, мы будем использовать либо (2.44), либо (2.45). Разложим теперь матричный элемент из (2.33) в ряд Тейлора по смещениям ионов. Вообще говоря, можно было бы разлагать в ряд волновые функции аналогично

(т. 1, 113.9), а также оператор дипольного момента ячейки $\mu \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$; однако для наших целей наиболее удобно рассмотреть следующее разложение:

$$\langle \Phi_\nu | \mu \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} | \Phi_\nu \rangle_r = m^{(0)} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix} + \sum_{l'\kappa'_\alpha} m_\alpha^{(1)} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} + \\ + \sum_{l'\kappa'_\alpha} \sum_{l''\kappa''_\beta} m_{\alpha\beta}^{(2)} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{pmatrix} + \dots \quad (2.46)$$

Далее мы опустим индекс ν , так как он считается фиксированным. Поскольку левую часть равенства (2.46) можно рассматривать как дипольный момент ячейки $\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$, величину вида

$m^{(1)} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$ можно считать эффективным зарядом в точке $\mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$. Сумма всех таких зарядов, помноженная на смещение,

дает полный дипольный момент в точке $\mathbf{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$. Таким обра-

зом, $m^{(1)} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}$ определяет матрицу эффективного заряда решетки. Очевидно, симметрия пространственной группы \mathcal{G} накладывает ограничения на число независимых величин в матрице эффективного заряда аналогично тому, как это имеет место для числа независимых силовых постоянных в задаче динамики решетки [см. формулы (т. 1, 109.38) — (т. 1, 109.43)].

Следующий член в (2.46) содержит величину $m^{(2)} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ \kappa & \kappa' & \kappa'' \end{pmatrix}$,

которую можно рассматривать как матрицу «индуцированного» заряда. Аналогичное замечание об ограничениях, налагаемых симметрией, справедливо и для этой матрицы.

Подставляя (2.45) или (т. 1, 80.9) в (2.46), а затем в (2.33), получим разложение $\mathcal{M}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ в ряд по степеням нормальных координат:

$$\mathcal{M}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \mathcal{M}^{(0)}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'j'} \mathcal{M}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right) + \\ + \sum_{\mathbf{k}''j''} \sum_{\mathbf{k}'j'} \mathcal{M}^{(2)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' & \mathbf{k}'' \\ j' & j'' \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}'' \\ j'' \end{matrix} \right) + \dots \quad (2.47)$$

Можно выписать явные выражения для коэффициентов в разложении (2.47) через коэффициенты в (2.46). Например,

$$\mathcal{M}^{(1)}\left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right.\right) = \sum_{l \kappa \alpha} \sum_{l' \kappa'} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa} N}} m_{\alpha}^{(1)}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) \times \\ \times e_{\alpha}\left(\kappa \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right.\right) \exp\left\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\right) + i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}\left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix}\right)\right\}. \quad (2.48)$$

Далее, используя (2.47), можно сразу же сделать некоторые выводы, следующие из соображений симметрии. Так, каждый член разложения (2.47) должен преобразовываться так же, как \mathcal{M} . С другой стороны, считая, что волновой вектор излучения конечен $\mathbf{k} \neq 0$, заключаем, что каждый член должен преобразовываться с преобразованием волнового вектора \mathbf{k} . Тогда для слагаемого (2.47), линейного по $Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix}\right)$, имеем

$$Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix}\right) \sim D^{(\mathbf{k})}(\mathbf{v}). \quad (2.49)$$

Другими словами,

$$\mathcal{M}^{(1)}\left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right.\right) \neq 0, \quad (2.50)$$

если выполняется (2.49). Очевидно, требование $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ просто выражает закон сохранения импульса. Рассмотрим теперь результат подстановки линейного члена в (2.43):

$$A_0 \langle \chi_{0\bar{n}} | \mathcal{M}^{(1)}\left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right.\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix}\right) | \chi_{0n} \rangle_{R^*}. \quad (2.51)$$

Здесь мы положим $\mathbf{v} = 0$, что означает задание некоторого определенного электронного состояния. Но матричный элемент в (2.51) отличен от нуля только в том случае, когда волновая функция $|\chi_{0\bar{n}}\rangle$ отличается от функции $|\chi_{0n}\rangle$ тем, что осциллятор $Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j' \end{matrix}\right)$ возбужден на ближайший уровень. И в этом случае применима теорема Вигнера — Экарта: чтобы матричный элемент (2.51) был отличен от нуля, прямое произведение $D^{(n)} \otimes D^{(\bar{n})}$ должно содержать в себе $D^{(\mathbf{k}') (j')}$, которое в свою очередь должно совпадать с $D^{(\mathbf{k})}(\mathbf{v})$. Этот вывод относится к однофононным процессам. Для простоты мы рассматриваем только процесс поглощения фотона, хотя тот же анализ применим и к случаю испускания фотона. Теперь нетрудно определить величину (2.51),

используя выражение для значения матричного элемента координаты осциллятора [3]. Имеем

$$A_0 \mathcal{M}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) \left(\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \delta_{\bar{n}, n+1}, \quad (2.52)$$

где n обычно равно нулю (кристалл вначале находится в основном колебательном состоянии).

Из (2.52) и (2.53) можно получить коэффициент инфракрасного поглощения, сопровождающегося появлением одного фонона. Для падающего извне излучения с частотой в интервале от ω до $\omega + d\omega$ эта величина пропорциональна выражению

$$\mathcal{Y}(\omega) d\omega \sim \sum_{\mathbf{k}'j'} \left| \left(\frac{\hbar(n+1)}{2\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} \delta_{\bar{n}, n+1} A_0 \mathcal{M}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) \right|^2 \delta(\omega - \omega(\mathbf{k}'|j')). \quad (2.53)$$

Входящая в (2.53) дельта-функция выражает закон сохранения энергии. Соответственно спектр поглощения содержит острый пик на частоте падающего излучения ω , равной частоте такого фонона $\omega(\mathbf{k}|j)$, симметрия которого соответствует отличному от нуля коэффициенту $\mathcal{M}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right)$. «Инфракрасно-активными» называют фононы с симметрией $D^{(v)}$. В пределе длинных волн ($\mathbf{k} = 0$) для кубического кристалла симметрия фонона должна совпадать с $D^{(\Gamma)}(15^-) \sim D^{(v)}$. В реальном кристалле спектр поглощения не имеет вида дельта-функции, а оказывается линией конечной ширины. Уширение линии связано с конечным временем жизни фононов, обусловленным ангармоническим взаимодействием оптического фонона с другими фононами и т. п. Ангармонические эффекты обычно рассматриваются методами теории многих частиц [4—11]; краткий обзор ангармонических эффектов дается в § 6, б.

Двухфононные процессы. Следующими по важности являются двухфононные процессы. Такие процессы возникают из квадратичных членов в (2.47), содержащих произведения вида $Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}'' \\ j'' \end{matrix} \right)$. Матричный элемент, аналогичный (2.51), имеет вид

$$A_0 \langle \chi_{0\{\bar{n}\}} | \mathcal{M}^{(2)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' & \mathbf{k}'' \\ j' & j'' \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}'' \\ j'' \end{matrix} \right) | \chi_{0\{n\}} \rangle_R, \quad (2.54)$$

где $\{n\}$ и $\{\bar{n}\}$ — соответствующие наборы квантовых чисел для колебательных состояний. Рассматриваемый матричный эле-

мент отличен от нуля, и соответствующий ему процесс инфракрасного поглощения разрешен, если

$$D^{(n)} \otimes D^{(\bar{n})} \text{ содержит } D^{(k') (j')} \otimes D^{(k'') (j'')}. \quad (2.55)$$

Последнее произведение в свою очередь должно содержать

$$D^{(k) (v)} \text{ или } D^{(\Gamma) (v)}. \quad (2.56)$$

Но это требование совпадает с условиями

$$(k' j' k'' j'' | kv) \neq 0 \quad (2.57)$$

и

$$(\{n\} \{\bar{n}\} | k' j' k'' j'') \neq 0. \quad (2.58)$$

Неравенство (2.57) определяет условие отличия от нуля коэффициента $\mathcal{M}^{(2)} \begin{pmatrix} k' & k'' \\ j' & j'' \end{pmatrix}$, а (2.58) соответствует обычным ограничениям на колебательные состояния, между которыми могут происходить переходы, следующим из теоремы Вигнера — Экарта. Если условия (2.57) и (2.58) выполнены, матричный элемент (2.54) пропорционален величине

$$A_0 \cdot \mathcal{M}^{(2)} \left(k \begin{vmatrix} k' & k'' \\ j' & j'' \end{vmatrix} \right) C_0^{(2)} \delta_{\bar{n}, n+1} \delta_{\bar{n}', n'+1}, \quad (2.59)$$

где $C_0^{(2)}$ — константа, зависящая от того, какие именно осцилляторы переходят на возбужденные уровни. Таким образом, полная вероятность поглощения с появлением двух фононов равна

$$\mathcal{Y}_2(\omega) d\omega \sim \sum_{k' k'' j' j''} \left| C_0^{(2)} A_0 \mathcal{M}^{(2)} \left(k \begin{vmatrix} k' & k'' \\ j' & j'' \end{vmatrix} \right) \right|^2 \times \\ \times \delta[(\omega(k' | j') + \omega(k'' | j'')) - \omega] \delta_{\bar{n}, n+1} \delta_{\bar{n}', n'+1}, \quad (2.60)$$

если выполняются условия (2.57) и (2.58). Как и в предыдущем случае, спектр поглощения (2.60) будет уширен за счет ангармонических эффектов, а также за счет взаимодействия в конечном состоянии (конечности времени жизни). Эти многочастичные эффекты рассмотрены в работах [4, 5, 10, 11], а также в § 6, б.

Если предположить, что различные матричные элементы в (2.60), а также другие множители не зависят от k', j', k'', j'' , то суммирование по этим индексам дает двухфононную плотность состояний

$$\sum_{k' j'} \sum_{k'' j''} \delta(\omega(k' | j') + \omega(k'' | j'') - \omega) = \rho_2(\omega(k' | j') + \omega(k'' | j'')). \quad (2.61)$$

Многофононные процессы. Обобщение на случай многофононных процессов произвольного порядка выполняется

очевидным образом. В общем случае каждому члену определенного порядка в разложении (2.47) соответствует многофононный процесс того же порядка. Равенство или неравенство нулю вероятности процесса данного порядка целиком определяется соответствующим коэффициентом приведения. Мы проиллюстрируем это утверждение ниже на примере конкретных кристаллов со структурой алмаза и каменной соли.

В последние годы большое внимание уделялось теории суммарных полос инфракрасного поглощения для многофононных процессов высокого порядка, когда число возникающих фононов доходит до $n = 10$. Экспериментальные исследования такого поглощения показывают, что при увеличении частоты поглощаемого света коэффициент поглощения меняется с частотой экспоненциально: $\beta \sim \exp(-A\omega)$. В первых теоретических объяснениях этого эффекта использовалось предположение о существовании некоторой отличной от нуля функции, описывающей взаимодействие. Затем методом функций Грина рассчитывался коэффициент поглощения [13, 14]. Анализ свойств симметрии операторов n -фононного взаимодействия с помощью обобщения условий (2.57), (2.58) на коэффициенты ряда Клебша — Гордана, т. е. на коэффициенты приведения для n -фононных процессов, во время написания книги проведен не был.

§ 3. Комбинационное рассеяние света фононами. Обобщенная теория Плачека

Для построения удобной для последующего рассмотрения теории комбинационного рассеяния света фононами мы выполним квантование поля излучения. Таким образом, мы будем рассматривать характеризующие поле величины как динамические переменные, а не как величины, заданные извне (что принималось при полуклассическом рассмотрении инфракрасного поглощения в предыдущем параграфе). Это усложняет теорию. В действительности можно выполнить и полуклассическое рассмотрение комбинационного рассеяния света фононами. Основной величиной в такой теории оказывается недиагональный электрический момент перехода, математическая структура которого проста, но физический смысл которого понять непросто. По этой причине мы предпочитаем воспользоваться «обобщенным подходом Плачека»¹⁾, в котором оператор момента, приводящий к недиагональным переходам, выводится из основных принципов.

¹⁾ В этом параграфе излагается общий метод, впервые предложенный Плачеком [17, 18].

План рассмотрения во многом подобен плану предыдущего параграфа. Выделяется часть гамильтониана, рассматриваемая как возмущение (взаимодействие поля излучения с электронами и ионами), а затем используется теория возмущений для вычисления соответствующей вероятности перехода. В обобщенной теории Плачека процессы рассеяния рассматриваются во втором порядке теории возмущений.

а. Гамильтониан. Как и в предыдущем параграфе, будем считать, что поле излучения определено заданием переменных поля во всех точках пространства. Этими переменными являются три компоненты векторного потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, а также скалярный потенциал электромагнитного поля $\varphi(\mathbf{r})$, который мы полагаем равным нулю: $\varphi(\mathbf{r}) = 0$. Рассматривая компоненты $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ как «координаты» поля, запишем плотность лагранжиана электромагнитного поля в виде

$$\mathcal{L} \equiv \frac{1}{8\pi} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{A})^2. \quad (3.1)$$

Тогда импульс \mathbf{M} , сопряженный с \mathbf{A} , определяется как

$$\mathbf{M} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{A}}} = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (3.2)$$

а плотность гамильтониана поля равна

$$\mathcal{H}_R = 2\pi c^2 \mathbf{M}^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{A})^2, \quad (3.3)$$

что с учетом (3.2) согласуется с обычным выражением для плотности энергии электромагнитного поля:

$$\mathcal{H}_R = \frac{1}{8\pi} (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2). \quad (3.4)$$

В качестве базисного набора функций при рассмотрении \mathbf{A} выберем, как и прежде, нормированные векторные плоские волны

$$V^{-1/2} \mathbf{e}_{k\lambda} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \equiv \mathbf{u}_{k\lambda}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией λ . Запишем \mathbf{A} и \mathbf{M} в виде рядов

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k\lambda} [q_{k\lambda}(t) \mathbf{u}_{k\lambda}(\mathbf{r}) + q_{k\lambda}^*(t) \mathbf{u}_{k\lambda}^*(\mathbf{r})], \quad (3.6)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k\lambda} [m_{k\lambda}(t) \mathbf{u}_{k\lambda}(\mathbf{r}) + m_{k\lambda}^*(t) \mathbf{u}_{k\lambda}^*(\mathbf{r})]. \quad (3.7)$$

Каноническими переменными являются $q_{k\lambda}$ и $m_{k\lambda}$; мы наложим на них условие квантования, задавая коммутационные соотношения при совпадающих временах:

$$[q_{k\lambda}(t), m_{k'\lambda'}^*(t)] = [q_{k\lambda}^*(t), m_{k'\lambda'}(t)] = i\hbar \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (3.8)$$

Полный гамильтониан равен интегралу от (3.3) по всему пространству:

$$\mathcal{H}_R = \int \left\{ 2\pi c^2 \mathbf{M}^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right\} d\tau. \quad (3.9)$$

Подставляя теперь (3.6), (3.7) в (3.9), получаем

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(4\pi c^2 m_{\mathbf{k}\lambda} m_{\mathbf{k}\lambda}^* + \frac{\hbar^2}{4\pi} q_{\mathbf{k}\lambda} q_{\mathbf{k}\lambda}^* \right). \quad (3.10)$$

Как известно, это выражение представляет собой гамильтониан системы невзаимодействующих гармонических осцилляторов [19]. Гамильтониан (3.10) можно рассматривать в представлении Шредингера, так же как мы рассматривали гамильтониан электрон-ионной системы, т. е. заменяя импульс $m_{\mathbf{k}\lambda} \rightarrow (\hbar/i) \partial/\partial q_{\mathbf{k}\lambda}$; однако нам это не потребуется. Поскольку гамильтониан излучения имеет вид (3.10), невозмущенная волновая функция поля излучения равна произведению волновых функций гармонических осцилляторов:

$$\Psi_{\text{изл}} = \prod_{\mathbf{k}} \chi(n_{\mathbf{k}}(q_{\mathbf{k}})) \quad (3.11)$$

в полной аналогии с выражением (т. 1, 115.1) для случая осцилляторов решетки. Так же, как в (т. 1, 116.1), где волновая функция фононов (излучения) записана в « N -представлении», эквивалентным образом можно задать волновую функцию фотонов излучения числом квантов N в возбужденном состоянии осциллятора \mathbf{k} , т. е.

$$|\Psi_{\text{изл}}\rangle = |n_{\mathbf{k}_1} \dots n_{\mathbf{k}_l}\rangle. \quad (3.12)$$

Таким образом, собственные функции гамильтониана свободного поля излучения можно взять в виде (3.12).

Гамильтониан системы взаимодействующих электронов и ионов рассмотрен в т. 1, § 113. Будем считать, что для системы электронов и ионов, т. е. для части гамильтониана, описывающей вещество, применимо адиабатическое приближение. Соответственно гамильтониан системы, образованной веществом (ионами и электронами) и полем излучения, представляет собой сумму двух слагаемых. В этом приближении волновая функция имеет вид произведения:

$$\Psi = |\Psi_{\text{адиабат}}\rangle |\Psi_{\text{изл}}\rangle. \quad (3.13)$$

Теперь нам следует выразить величину (2.8), описывающую взаимодействие, через переменные, определяющее электромаг-

нитное поле. Подставляя (3.6) в (2.8), получаем

$$\mathcal{H}' = - \sum_{i k \lambda} \left(\frac{e}{m c} \right) (q_{k \lambda}(t) \mathbf{u}_{k \lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}_i + q_{k \lambda}^* \mathbf{u}_{k \lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}_i) + \\ + \sum_{\alpha k \lambda} \left(\frac{Z e}{M c} \right) (q_{k \lambda}(t) \mathbf{u}_{k \lambda}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}_{\alpha} + q_{k \lambda}^*(t) \mathbf{u}_{k \lambda}^*(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}_{\alpha}). \quad (3.14)$$

Таким образом, полный гамильтониан системы представляет собой сумму вида

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{изл}} + T_E + T_I + U + \mathcal{H}', \quad (3.15)$$

где возмущение записано в виде отдельного слагаемого.

б. Вероятность переходов при рассеянии. Для анализа спонтанного комбинационного рассеяния света следует рассмотреть переходы, вызываемые возмущением (3.14), между начальным состоянием, содержащим n_1 падающих фотонов и не содержащим фотонов, и конечным состоянием, в котором уничтожен один фотон из состояния k_1 , рожден фотон в состоянии k_2 и имеются фотоны.

В соответствии с предыдущим обсуждением волновую функцию начального состояния запишем в виде

$$\Psi_i = |\Psi_{\text{адиабат}}\rangle_i |\Psi_{\text{изл}}\rangle_i, \quad (3.16)$$

или

$$\Psi_i = \Phi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\nu n}(\mathbf{R}) |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_l}, \dots\rangle. \quad (3.17)$$

Использование в (3.17) различной формы записи для волновых функций не должно вызывать недоразумений. Волновую функцию конечного состояния запишем в виде

$$\Psi_f = \Phi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{\nu \bar{n}}(\mathbf{R}) |(n_{k_1} - 1), (n_{k_2} + 1), \dots, n_{k_l}, \dots\rangle. \quad (3.18)$$

Отметим, что взаимодействие (3.14) в первом порядке теории возмущений не вызывает переходов между состояниями Ψ_i и Ψ_f . Действительно, вследствие линейной зависимости оператора \mathcal{H}' от $q_{k \lambda}$ взаимодействие \mathcal{H}' вызывает переходы, в которых меняется состояние только одного фотона, т. е. оператор $q_{k \lambda}$ имеет отличный от нуля матричный элемент только для переходов между состояниями типа $|\dots n_{k \lambda} \dots\rangle$ и $|\dots (n_{k \lambda} \pm 1) \dots\rangle$. Чтобы вычислить вероятность перехода при рассеянии света, являющегося двухфотонным процессом, необходимо использовать второй порядок теории возмущений. При этом следует рассмотреть матричные элементы оператора \mathcal{H}' для

перехода из начального (3.17) в промежуточное состояние, например в состояние

$$\Psi_M = \Phi_\mu(\mathbf{r}\mathbf{R}) \chi_{\mu m}(\mathbf{R}) | (n_{k_1} - 1), \dots, n_{k_2}, \dots, n_{k_l}, \dots \rangle, \quad (3.19)$$

а затем матричный элемент перехода из Ψ_M в Ψ_f .

Полная вероятность перехода в единицу времени определяется стандартной формулой

$$\omega_{i \rightarrow f} = \sum_f \left| \sum_M \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{H}' | \Psi_M \rangle \langle \Psi_M | \mathcal{H}' | \Psi_i \rangle}{E_i - E_M} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.20a)$$

или эквивалентной формулой

$$\omega_{i \rightarrow f} = \left| \sum_M \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{H}' | \Psi_M \rangle \langle \Psi_M | \mathcal{H}' | \Psi_i \rangle}{E_i - E_M} \right|^2 \rho(E_f), \quad (3.20б)$$

где $\rho(E_f)$ — плотность конечных состояний, удовлетворяющих закону сохранения энергии.

Типичное слагаемое, входящее в амплитуду рассеяния, имеет вид

$$\left\{ \frac{\langle \Psi_f | \mathcal{H}' | \Psi_M \rangle \langle \Psi_M | \mathcal{H}' | \Psi_i \rangle}{E_i - E_M} \right\}, \quad (3.21)$$

или, если использовать (3.14) — (3.19), чтобы упростить явный вид числителя в (3.21),

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu m} \sum_{k\lambda} \sum_{k'\lambda'} \sum_{i i'} \sum_{\alpha \alpha'} \langle \dots (n_{k_1} + 1) \dots (n_{k_1} - 1) \Phi_\nu \chi_{\nu n} | q_{k\lambda} \mathbf{u}_{k\lambda} \times \\ & \times \left\{ -\frac{e}{mc} \mathbf{p}_i + \frac{Ze}{Mc} \mathbf{P}_\alpha \right\} | \Phi_\mu \chi_{\mu m} \dots n_{k_2} \dots (n_{k_1} - 1) \rangle \times \\ & \times \langle \dots n_{k_1} \dots (n_{k_1} - 1) \dots \Phi_\mu \chi_{\mu m} | q_{k'\lambda'} \mathbf{u}_{k'\lambda'} \times \\ & \times \left\{ -\frac{e}{mc} \mathbf{p}_{i'} + \frac{Ze}{Mc} \mathbf{P}_{\alpha'} \right\} | \Phi_\nu \chi_{\nu n} \dots n_{k_1} \dots n_{k_2} \dots \rangle. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Вследствие сделанных предположений волновые функции начального и конечного состояний фиксированы; это приводит к ограничениям, налагаемым на значения $q_{k\lambda}$ и $q_{k'\lambda'}$ в сумме. Матричный элемент координаты $q_{k\lambda}$ «осциллятора поля излучения» равен [3, 19]

$$\langle \dots (n_{k\lambda} + 1) \dots | q_{k\lambda} | \dots n_{k\lambda} \dots \rangle = \left(\frac{(n_{k\lambda} + 1) 2\pi \hbar c^2}{\omega_{k\lambda}} \right)^{1/2}, \quad (3.23)$$

где $\hbar\omega_{k\lambda}$ — энергия кванта осциллятора номера $k\lambda$ (т. е. осциллятора, нормальная координата которого есть $q_{k\lambda}$); второй

нужный нам матричный элемент равен

$$\langle \dots (n_{k'\lambda} - 1) \dots | q_{k'\lambda} | \dots n_{k'\lambda} \dots \rangle = \left(\frac{n_{k'\lambda} 2\pi \hbar c^2}{\omega_{k'\lambda}} \right)^{1/2}. \quad (3.24)$$

Таким образом, опуская в (3.22) суммирование по $k\lambda$ и $k'\lambda'$ и считая, что индексы поляризации λ и λ' фиксированы, получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{uv} \sum_{i'i'} \sum_{\alpha\alpha'} \left(\frac{n_{k'\lambda'} (n_{k\lambda} + 1) \hbar^2}{\omega_{k\lambda} \omega_{k'\lambda'}} \right)^{1/2} (2\pi c^2) \langle \Phi_v \chi_{v\bar{n}} | \mathbf{u}_{k\lambda} \left\{ -\frac{e}{mc} \mathbf{p}_i + \frac{Ze}{Mc} \mathbf{P}_\alpha \right\} \times \\ & \times | \Phi_\mu \chi_{\mu m} \rangle \langle \Phi_\mu \chi_{\mu m} | \mathbf{u}_{k'\lambda'} \left\{ -\frac{e}{mc} \mathbf{p}_i + \frac{Ze}{mc} \mathbf{P}_\alpha \right\} | \Phi_v \chi_{v\bar{n}} \rangle. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Рассматривая выражение (3.25), мы вновь сделаем два предположения, которые использовались выше при рассмотрении процессов инфракрасного поглощения. Во-первых, мы сделаем предположение, эффективно позволяющее заменить индекс электронного состояния на индекс иона, вблизи которого локализовано состояние. Итак, мы заменяем $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{P}_\alpha$ и, следовательно,

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{k\lambda}(r_i) &= \boldsymbol{\varepsilon}_{1\lambda} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_i} \rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}_{1\lambda} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_{\alpha'}}, \\ \mathbf{u}_{k'\lambda'}(r_i) &= \boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda'} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_i} \rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda'} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_\alpha}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda}$ — вещественный вектор поляризации; остальные обозначения такие же, как в § 2. Таким образом, (3.25) становится величиной, содержащей фазовые множители:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha\alpha'} \left(\frac{n_{k'\lambda'} (n_{k\lambda} + 1) \hbar^2}{\omega_{k\lambda} \omega_{k'\lambda'}} \right)^{1/2} (2\pi c^2) \exp i(-\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_\alpha + \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_{\alpha'}) \times \\ & \times \langle \chi_{v\bar{n}} | \langle \Phi_v | \boldsymbol{\varepsilon}_{1\lambda} \left\{ -\left(\frac{e}{mc}\right) \mathbf{p}_\alpha + \left(\frac{Ze}{Mc}\right) \mathbf{P}_{\alpha'} \right\} | \Phi_\mu \rangle_r | \chi_{\mu m} \rangle_R \times \\ & \times \langle \chi_{\mu m} | \langle \Phi_\mu | \boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda'} \left\{ -\left(\frac{e}{mc}\right) \mathbf{p}_\alpha + \left(\frac{Ze}{Mc}\right) \mathbf{P}_\alpha \right\} | \Phi_v \rangle_{r'} | \chi_{v\bar{n}} \rangle_{R'}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

В (3.27) индексы у матричных элементов, как обычно, указывают переменные, по которым проведено интегрирование.

Используем теперь равенства (2.25) — (2.32), чтобы переписать произведения матричных элементов из (3.27) в виде

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_{\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}_{2\lambda} \langle \chi_{v\bar{n}} | \langle \Phi_v | \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{u}_\alpha] | \Phi_\mu \rangle_r | \chi_{\mu m} \rangle_R \exp -i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_\alpha \right\} \times \\ & \times \left\{ \sum_{\alpha'} \boldsymbol{\varepsilon}_{1\lambda'} \langle \chi_{\mu m} | \langle \Phi_\mu | \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{u}_{\alpha'}] | \Phi_v \rangle_{r'} | \chi_{v\bar{n}} \rangle_{R'} \exp i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_{\alpha'} \right\}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

или

$$\left\{ \sum_a \frac{i}{\hbar} (E_{v\bar{n}} - E_{\mu m}) \langle \chi_{v\bar{n}} | \langle \varphi_v | \mathbf{e}_{2\lambda} \cdot \boldsymbol{\mu}_\alpha | \varphi_\mu \rangle_r | \chi_{\mu m} \rangle_R \exp - ik_2 R_\alpha \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_{\alpha'} \frac{i}{\hbar} (E_{\mu m} - E_{v\bar{n}}) \langle \chi_{\mu m} | \langle \varphi_\mu | \mathbf{e}_{1\lambda'} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\alpha'} | \varphi_v \rangle_{r'} | \chi_{v\bar{n}} \rangle_{R'} \exp ik_1 R_{\alpha'} \right\}. \quad (3.29)$$

Определим теперь аналогично (2.33) недиагональный оператор электрического дипольного момента «с фазовыми множителями»

$$\mathcal{M}_{\lambda'}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2) \equiv \varepsilon_{2\lambda} \mathcal{M}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2) \equiv \sum_a e^{-ik_2 \cdot R_\alpha} \langle \varphi_v | \mathbf{e}_{2\lambda} \cdot \boldsymbol{\mu}_\alpha | \varphi_\mu \rangle_r, \quad (3.30)$$

равный сумме недиагональных операторов дипольного момента, помноженных на фазовые множители.

Тогда (3.28) принимает вид

$$-\varepsilon_\lambda \langle \chi_{v\bar{n}} | \mathcal{M}^{\nu\mu}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2) | \chi_{\mu m} \rangle_R \langle \chi_{\mu m} | \mathcal{M}^{\mu\nu}(\mathbf{R}', \mathbf{k}_1) | \chi_{v\bar{n}} \rangle_{R'} \cdot \varepsilon_{\lambda'} \times \\ \times (\omega_{v\bar{n}, \mu m}) (\omega_{\mu m, v\bar{n}}). \quad (3.31)$$

В принципе теперь следует подставить (3.20) в (3.31) и выполнить суммирование по промежуточным состояниям. Для рассматриваемых диэлектрических кристаллов это приводит к чисто формальному результату, неудобному для дальнейшего использования. Поэтому мы сделаем дополнительное упрощение, приняв во внимание некоторые качественные аспекты структуры электронного спектра диэлектриков. Наиболее важной чертой электронного спектра диэлектрика является наличие запрещенной зоны.

в. Упрощение матричных элементов для процесса рассеяния в случае диэлектриков. Возвращаясь к рассмотрению (3.20), заметим, что сумма по промежуточным состояниям означает

$$\sum_M \rightarrow \sum_\mu \sum_m, \quad (3.32)$$

где μ — электронное, а m — колебательное квантовые числа.

В качестве наиболее важных промежуточных адиабатических состояний следует взять состояния, которые принадлежат к другой совокупности электронных уровней (зоне), чем начальное или конечное состояние, т. е. $\mu \neq \nu$. Далее, расстояние между состояниями с $\mu \neq \nu$ в диэлектрике много больше, чем энергия

фонона. Другими словами, можно использовать приближение [ср. (2.39)—(2.43)]

$$\begin{aligned}\omega_{\nu\bar{n}, \mu m} &\equiv \omega_{\nu\bar{n}} - \omega_{\mu m} = \frac{1}{\hbar} (\Phi_{\nu}^0 + E_{\nu\bar{n}}^{(2)} - \Phi_{\mu}^0 - E_{\mu m}^{(2)}) \approx \\ &\approx \frac{1}{\hbar} (\Phi_{\nu}^0 - \Phi_{\mu}^0) = \omega_{\nu\mu}\end{aligned}\quad (3.33)$$

и

$$\omega_{\mu m, \nu n} \approx \omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu}. \quad (3.34)$$

Далее, можно считать, что начальное и конечное электронные состояния совпадают с основным состоянием $\nu = 0$. Рассмотрим теперь знаменатель в (3.20). Энергия начального состояния запишется в виде

$$E_i = \hbar\omega_i + \Phi^0 + E_n^{(2)}, \quad (3.35)$$

где Φ^0 — энергия основного электронного состояния, а $\hbar\omega_i$ — энергия падающего фотона. Энергия промежуточного состояния равна

$$E_M = \Phi_{\mu}^0 + E_{\mu m}^{(2)}, \quad (3.36)$$

так как при этом поглощается фотон; поэтому

$$(E_i - E_M) = \hbar\omega_i + \Phi^0 + E_n^{(2)} - \Phi_{\mu}^0 - E_{\mu m}^{(2)} \approx \hbar\omega_i + \Phi^0 - \Phi_{\mu}^0 = \quad (3.37)$$

$$= \hbar\omega_i + \hbar\omega_{0\mu}, \quad (3.38)$$

где $\hbar\omega_{0\mu}$ — энергия чисто электронного возбуждения. Множитель $\delta(E_f - E_i)$ в (3.20) можно переписать в виде

$$\delta(\hbar\omega_f - \hbar\omega_i + E_{\bar{n}}^{(2)} - E_i^{(2)}). \quad (3.39)$$

При написании (3.39) мы предположили, что после акта рассеяния система возвращается в исходное (основное) электронное состояние, так что разность энергий ($\hbar\omega_f - \hbar\omega_i$) равна просто разности энергий колебательных состояний. Аналогичным образом положим

$$E_f = \hbar\omega_f + \Phi^{(0)} + E_{\bar{n}}^{(2)}. \quad (3.40)$$

Следует отметить, что в этом параграфе мы считаем, что различные виртуальные процессы происходят в определенной последовательности во времени. В действительности в правильной теории возможна любая последовательность переходов, однако основные результаты получаются и упрощенным методом. Несколько более полное рассмотрение приведено в § 6.

Сопоставляя (3.31)—(3.36) с (3.20), нетрудно заметить, что в действительности можно выполнить суммирование по колебательному квантовому числу m промежуточного состояния.

Фактически единственный член, зависящий от m , приводит к равенству

$$\sum_m |\chi_{\mu m}\rangle_R \langle \chi_{\mu m} |_{R'} = \sum_m \chi_{\mu m}(\mathbf{R}) \chi_{\mu m}^*(\mathbf{R}') = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (3.41)$$

которое является следствием полноты набора функций $\chi_{\mu m}(\mathbf{R})$. Этот результат позволяет переписать в более удобной форме выражение для полной вероятности перехода при рассеянии.

Полную вероятность перехода (3.20) можно переписать в виде

$$\omega_{0n \rightarrow 0\bar{n}} = \left| \sum_{\mu} \frac{(\omega_{0\mu})^2}{(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{\mu 0})} \times \right. \\ \left. \times \varepsilon_{2\lambda} \langle \chi_{0\bar{n}} | \mathcal{M}^{0\mu}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2) \mathcal{M}^{\mu 0}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1) | \chi_{0n} \rangle_R \varepsilon_{1\lambda'} \right|^2 \rho(E_f). \quad (3.42)$$

Заметим, что выражение (3.42) для вероятности перехода содержит плотность конечных состояний, удовлетворяющих закону сохранения энергии, и квадрат модуля матричного элемента. Определим тензорную функцию (поле), зависящую от \mathbf{R} и называемую оператором поляризуемости, соотношением

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \equiv \sum_{\mu} C_{\mu 0}(\omega_i) \mathcal{M}^{0\mu}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2) \mathcal{M}^{\mu 0}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1), \quad (3.43)$$

где

$$C_{\mu 0} \equiv (\omega_{0\mu})^2 (\hbar\omega_i - \hbar\omega_{\mu 0})^{-1}. \quad (3.44)$$

При использовании излагаемой теории обычно считается, что частота падающего и рассеянного света сильно отличается от резонансной частоты, так что $\omega_i < \omega_{\mu 0} = (\Phi_{\mu}^0 - \Phi^0)/\hbar$. Тогда величина $C_{\mu 0}(\omega_i)$ по существу не зависит от частоты падающего излучения ω_i .

Таким образом, (3.42) можно записать в виде

$$\omega_{0n \rightarrow 0\bar{n}} = |\langle \chi_{0\bar{n}} | \varepsilon_{2\lambda} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \varepsilon_{1\lambda'} | \chi_{0n} \rangle_R|^2 \rho(E_f). \quad (3.45)$$

Очевидно, в выражение (3.45) входят матричные элементы $\lambda\lambda'$ -компонент тензорного оператора \mathbf{P} , соответствующего поляризации $\varepsilon_{1\lambda'}$ для падающего и поляризации $\varepsilon_{2\lambda}$ для рассеянного излучения.

г. **Симметрия матричного элемента в случае комбинационного рассеяния света.** В (2.34) — (2.39) мы проанализировали симметрию оператора, определяющего коэффициент инфракрасного дипольного поглощения. Сравнивая определения (2.32) и (3.30), заметим, что основное отличие заключается в том, что комбинационное рассеяние света определяется «недиагональным» матричным элементом.

Оператор $\mathbf{P}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1)$ преобразуется как прямое произведение блоховской функции с волновым вектором $-\mathbf{k}_2$ на бло-

ховскую функцию с волновым вектором \mathbf{k}_1 . Поэтому при преобразованиях, соответствующих трансляционной симметрии,

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) \sim D^{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_2)}. \quad (3.46)$$

Это совпадает с правилом преобразования для произведения двух блоховских функций. Как и в случае инфракрасного поглощения, часто принимают, что $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = 0$ (приближение бесконечных длин волн), однако строгим является соотношение (3.46).

Продолжая анализ в последовательности, аналогичной последовательности соотношений (2.34) — (2.37) предыдущего параграфа, получим для компонент тензора

$$P_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) \equiv \varepsilon_{2\lambda} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) \cdot \varepsilon_{1\lambda'} \quad (3.47)$$

следующее правило преобразования:

$$\begin{aligned} P_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) &\rightarrow P'_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) = \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} D^{(\sigma)}(\{\varphi\})_{\lambda\sigma} D^{(\sigma)}(\{\varphi\})_{\lambda'\sigma'} \mathbf{P}_{\sigma\sigma'}(\{\varphi\}^{-1}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1)). \end{aligned} \quad (3.48)$$

Таким образом, из соотношений (3.46), (3.48) следует, что величина $\mathbf{P}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}, -\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1)$ преобразуется как тензор второго ранга, зависящий от волнового вектора $(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$. Как и в случае оператора \mathcal{M}^v , определяющего коэффициент инфракрасного поглощения, это утверждение содержит некоторую неточность: в действительности оператор $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ преобразуется при поворотах как тензор второго ранга только в том случае, если положить $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 = 0$. Если $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 \neq 0$, то для получения правил преобразования этого оператора при конечных значениях волновых векторов необходимо воспользоваться общей техникой теории пространственных групп. Такая неточность является довольно распространенной. Обычно точная зависимость от волнового вектора учитывается в той мере, в какой это необходимо для получения закона сохранения кинематического импульса, а затем оператор $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ рассматривается как величина, в которой волновой вектор положен равным нулю. Тогда из (3.48), а также из (3.31) можно видеть, что при поворотах оператор $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ преобразуется как симметричный тензор второго ранга

$$\mathbf{P}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) = \mathbf{P}_{\lambda'\lambda}(\mathbf{R}),$$

так что

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) \sim [D^{(\sigma)}]_2, \quad (3.49)$$

где координаты ионов преобразуются согласно (2.34):

$$(\mathbf{R}) \rightarrow (\mathbf{R}') = \{\varphi\} \mathbf{R}. \quad (3.50)$$

Таким образом, в обычном случае вдали от резонанса оператор поляризуемости $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ преобразуется как симметризованный квадрат представления, по которому преобразуется полярный вектор.

Свойства (3.48) и (3.49) существенным образом проявляются в правилах отбора для комбинационного рассеяния света. Как было показано в (3.45), вероятность комбинационного рассеяния света на колебаниях решетки с переходом из состояния $|\chi_{0n}\rangle$ в состояние $|\chi_{0\bar{n}}\rangle$ определяется величиной

$$\langle \chi_{0\bar{n}} | \mathbf{P}(\mathbf{R}) | \chi_{0n} \rangle_{\mathbf{R}}. \quad (3.51)$$

Стандартное применение теоремы Вигнера — Экарта для вычисления тензора показывает, что матричный элемент (3.45) отличен от нуля только в том случае, когда

$$D^{(\bar{n})} * \otimes D^{(n)} \sim D^{(k_1, -k_2)}(\boldsymbol{\eta}) \sim \quad (3.52)$$

$$\sim [D^{(\boldsymbol{\eta})}]_{(2)}. \quad (3.53)$$

Таким образом, должен выполняться закон сохранения полного импульса (3.46); кроме того, должны быть учтены остальные ограничения, следующие из (3.49). Если \mathbf{k}_2 — волновой вектор рассеянного фотона, \mathbf{k}_1 — волновой вектор падающего фотона, а $\boldsymbol{\eta}$ — волновой вектор, соответствующий изменению колебательного состояния решетки, то

$$\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = \boldsymbol{\eta}. \quad (3.54)$$

В большинстве приложений теории симметрии к процессам рассеяния эффекты, связанные с конечным значением волнового вектора света, не принимаются во внимание. При этом условие отличия от нуля матричного элемента (3.45) состоит в том, что представление, по которому преобразуется произведение волновых функций начального и конечного состояний, должно содержать представление, по которому преобразуется симметричный тензор второго ранга (3.53). Отметим еще раз, что строгое рассмотрение с учетом конечной величины волнового вектора требует применения группы симметрии $\mathcal{G}(\boldsymbol{\eta})$, однако в настоящей книге такое рассмотрение не проводится.

д. Однофононные и многофононные процессы. В полной аналогии с формулами (2.44) — (2.60) можно развить теорию одно- и многофононного рассеяния. Оператор $\mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ можно разложить вблизи положений равновесия ионов \mathbf{R}^0 . Далее можно рассуждать так же, как при рассмотрении (2.46) или (2.47). Разложение в конфигурационном пространстве сводится к разложению недиагональных матричных элементов оператора

(3.30). Возвращаясь снова к обычным обозначениям $R_\alpha \rightarrow$
 $\rightarrow R \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix}$, имеем

$$\langle \Phi_\nu | \mu \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} | \Phi_\mu \rangle = \mathcal{M}_{\nu\mu}^{(0)} \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} + \sum_{l'\chi'\alpha} \mathcal{M}_{\nu\mu, \alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} ll' \\ \chi\chi' \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} + \dots \quad (3.55)$$

Если теперь подставить (3.55) в (3.30), затем сделать аналогичную подстановку в выражение для $\mathcal{M}_{\lambda'}^{\mu\nu}(R, k_1)$ и подставить далее оба полученных выражения в (3.43), то мы получим разложение вида

$$P(R) = p^0 + \sum_{l\chi\alpha} p_\alpha^{(1)} \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} + \dots, \quad (3.56)$$

где, например,

$$p^{(0)} \equiv \sum_\mu \sum_{l\chi} \sum_{l'\chi'} e^{ik_1 \cdot R} \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} - ik_2 \cdot R \begin{pmatrix} l' \\ \chi' \end{pmatrix} C_{\mu 0}(\omega_i) \mathcal{M}_{\nu\mu}^{(0)} \begin{pmatrix} l \\ \chi \end{pmatrix} \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \begin{pmatrix} l' \\ \chi' \end{pmatrix}. \quad (3.57)$$

Выражения для коэффициентов более высокого порядка имеют более сложную алгебраическую структуру. Более удобным для непосредственного использования является разложение в форме, аналогичной (2.47). Оно имеет вид

$$P(R, k_2 - k_1) = p^{(0)} + \sum_{k_j\mu} P^{(1)} \left(k_1 - k_2 \middle| \begin{matrix} k \\ j_\mu \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} k \\ j_\mu \end{matrix} \right) + \\ + \sum_{k_j\mu} \sum_{k'j'\mu'} P^{(2)} \left(k_1 - k_2 \middle| \begin{matrix} k & k' \\ j_\mu & j'_{\mu'} \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} k \\ j_\mu \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} k' \\ j'_{\mu'} \end{matrix} \right) + \dots \quad (3.58)$$

Коэффициенты в (3.58) можно выразить через коэффициенты разложения недиагонального оператора (3.55), однако нам это не потребуется.

Перед тем как рассмотреть результат использования разложения (3.58) в (3.51), выясним, какие слагаемые в (3.58) отличны от нуля. В данном случае применимо рассмотрение, проведенное в т. 1, § 109. Все выражение в целом, т. е. левая часть (3.58), преобразуется как симметричный тензор второго ранга. Поэтому каждое слагаемое в разложении (3.58) должно преобразовываться таким же образом. Тогда, если положить $k_2 = k_1 = 0$, получим условие

$$Q \left(\begin{matrix} k \\ j_\mu \end{matrix} \right) \sim [D^{(v)}]_{(2)}. \quad (3.59)$$

В этом случае

$$P^{(1)}\left(0 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix} \right.\right) \neq 0. \quad (3.60)$$

Аналогичным образом для слагаемого следующего порядка имеем

$$Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix}\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\mu'} \end{matrix}\right) \sim D^{(\mathbf{k}) (j)} \otimes D^{(\mathbf{k}') (j')},$$

и, если это прямое произведение содержит $[D^{(v)}]_{(2)}$, то

$$P^{(2)}\left(0 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_{\mu} & j'_{\mu'} \end{matrix} \right.\right) \neq 0. \quad (3.61)$$

Общее условие присутствия в (3.58) слагаемого, отличного от нуля, для рассматриваемого порядка сводится к условию для коэффициента приведения

$$(*\mathbf{k}j*\mathbf{k}'j' | (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) [v]_{(2)}) \neq 0 \quad (3.62)$$

или к соответствующему условию для коэффициента приведения для подгруппы.

Чтобы подчеркнуть важность этого утверждения и его связь с рассмотрением в т. 1, § 109, отметим, что каждый член ряда (3.58) должен преобразовываться ковариантным образом, так же как и все выражение в целом. Однако и в этом случае, строго говоря, следует установить закон преобразования зависящего от волнового вектора $(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)$ симметричного тензора второго ранга при преобразованиях симметрии групп \mathcal{G} или \mathcal{G}' .

Разные слагаемые в (3.58) соответствуют процессам комбинационного рассеяния света разного порядка. Линейные по

$Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix}\right)$ члены дают однофононный процесс, квадратичные —

двухфононный и т. д. Таким образом, при подстановке (3.58) в (3.47) и (3.51) можно сгруппировать члены каждого порядка. Другими словами, полную вероятность перехода можно разбить на парциальные вероятности перехода для однофононных, двухфононных и т. д. процессов, зависящих от состояний $|\chi_{0n}\rangle$ и $|\chi_{0\bar{n}}\rangle$, между которыми происходит переход.

Рассмотрим, например, стоксову компоненту двухфононного комбинационного рассеяния света, которая соответствует квадратичному члену в (3.58). Слагаемое вида

$$\sum_{\mathbf{k}j_{\mu}} \sum_{\mathbf{k}'j'_{\mu'}} P^{(2)}\left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_{\mu} & j'_{\mu'} \end{matrix} \right.\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix}\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\mu'} \end{matrix}\right) \quad (3.63)$$

приводит к переходу между начальным состоянием $|\chi_{0n}\rangle$ и конечным состоянием $|\chi_{0\bar{n}}\rangle$, в котором имеются два дополнительных колебательных кванта $\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(\mathbf{k}'|j')$. Так как в конечном состоянии фотонная система и кристаллические состояния независимы, плотность конечных состояний имеет вид произведения

$$\rho_f(E_f) = \rho_R(\hbar\omega_f) \rho_L(\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(\mathbf{k}'|j')), \quad (3.64)$$

где индексы R и L относятся к излучению и к решетке соответственно. Матричный элемент оператора (3.63) дает слагаемые вида

$$\sum_{\mathbf{k}j\mu} \sum_{\mathbf{k}'j'\mu'} P^{(2)}\left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_\mu & j'_{\mu'} \end{matrix} \right. \right) \langle \chi_{0\bar{n}} | Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{matrix}\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\mu'} \end{matrix}\right) | \chi_{0n} \rangle, \quad (3.65)$$

и если

$$\langle \chi_{0\bar{n}} | Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{matrix}\right) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\mu'} \end{matrix}\right) | \chi_{0n} \rangle \approx C\left(\begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_\mu & j'_{\mu'} \end{matrix}\right) \neq 0, \quad (3.66)$$

то

$$\bar{n} = n + 2, \quad (3.67)$$

где n , \bar{n} относится к общему числу фононов. Величина константы в (3.66) зависит от заполнения фононных состояний ($n_{\mathbf{k}j}$, $n_{\mathbf{k}'j'}$ и т. д.), а также от частоты нормальных колебаний.

Таким образом, полная вероятность всех двухфононных переходов, определяющих стоксово комбинационное рассеяние, при поляризации \mathbf{e}_λ падающего фотона и поляризации $\mathbf{e}_{\lambda'}$ рассеянного фотона пропорциональна выражению

$$\begin{aligned} & \omega_{0n \rightarrow 0(n+2)} \sim \\ & \sim \left\{ \left| \sum_{\mathbf{k}j\mu} \sum_{\mathbf{k}'j'\mu'} P_{\lambda\lambda'}^{(2)}\left(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_\mu & j'_{\mu'} \end{matrix} \right. \right) \right|^2 \rho_R(\hbar\omega_f) \rho_L(\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(\mathbf{k}'|j')) \right\}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Если рассмотреть рассеяние с заданным изменением частоты $\Delta\omega_2$, то в области двухфононного рассеяния

$$\Delta\omega_2 = \omega(\mathbf{k}|j) + \omega(\mathbf{k}'|j'). \quad (3.69)$$

Вероятность перехода (3.68) пропорциональна интенсивности излучения, смещенного по частоте на $\Delta\omega_2$ и рассеянного в телесный угол $d\Omega$ вблизи направления $\mathbf{e}_{2\lambda'}$ рассеянного излучения. Обозначив эту интенсивность $\mathcal{I}_{\Delta\omega_2}$, сделаем следующее предположение, чрезвычайно полезное во многих случаях, которое может также быть верным и количественно. Предположим, что все множители в (3.68) являются медленно меняющимися функциями сдвига частоты $\Delta\omega_2$ (или, что то же самое, частот

падающего и рассеянного излучений) и, в частности, что коэффициенты $P_{\lambda\lambda}^{(2)}$ не испытывают резких изменений. Тогда основная частотная зависимость величины $\mathcal{Y}_{\Delta\omega_2}$ от $\Delta\omega_2$ обусловлена изменением с $\Delta\omega_2$ суммарной двухфононной плотности состояний $\rho_L(\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(\mathbf{k}'|j'))$.

Следовательно,

$$\frac{d\mathcal{Y}_{\Delta\omega_2}}{d\Delta\omega_2} \sim \text{const} \frac{d\rho_L(\Delta\omega_2)}{d\Delta\omega_2}. \quad (3.70)$$

Но правая часть представляет собой производную от суммарной двухфононной плотности состояний по частоте. Последняя величина, как было показано в т. 1, § 107, может иметь критические точки, связанные с симметрией колебаний. Мы вернемся к обсуждению критических точек в суммарной плотности состояний для многофононного поглощения и рассеяния в § 23—28.

Аналогичные результаты могут быть получены для процессов комбинационного рассеяния света любого порядка. Процессу многофононного рассеяния можно сопоставить слагаемое, пропорциональное соответствующей степени нормальных координат. Прежде всего следует определить, имеется ли такой член в разложении (3.58), а затем вычислить вероятность перехода, или интенсивность рассеянного излучения.

Теория групп играет самую существенную роль при определении структуры разложения (3.58), а именно при выяснении, какие из коэффициентов отличны от нуля. В некоторых случаях полезным приближенным методом может служить исследование отдельных многофононных процессов рассеяния путем изучения величины $d\mathcal{Y}_{\Delta\omega_n}/d\Delta\omega_n$ и установления соответствия с критическими точками многофононной плотности состояний. Чтобы выйти за пределы этого приближения на основе обобщенной теории Плачека, необходимо вычислить входящие в (3.45) матричные элементы (коэффициенты связи), а также плотность разрешенных конечных состояний. Подобная теория поляризуемости была развита в последние годы на основе метода многочастичных функций Грина. Некоторые из полученных результатов изложены в работах [11, 12], а также очень кратко упомянуты в § 6.

В связи с быстрым ростом общего интереса к комбинационному рассеянию света и с увеличением числа экспериментальных работ в этой области в настоящее время развиваются другие, в большей степени микроскопические подходы, выходящие за рамки теории Плачека или теории поляризуемости. Некоторые из них рассматриваются в § 6.

е. Роль члена, пропорционального $A \cdot A$, в гамильтониане рассеяния. Возвращаясь теперь к выражению (2.5), заметим,

что в нем присутствуют члены, квадратичные по векторному потенциалу, которыми мы ранее пренебрегали. Например, имеются слагаемые

$$\mathcal{H}' = \sum_j \frac{1}{2m} \left(\frac{e^2}{c^2} \right) \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) + \sum_a \frac{1}{2M} \left(\frac{eZ}{c} \right)^2 \mathbf{A}^2(\mathbf{R}_a). \quad (3.71)$$

Перейдем, используя (3.5) — (3.10), к представлению вторичного квантования для электромагнитного поля. Типичный член в гамильтониане взаимодействия с электронами запишется в виде

$$\left(\frac{e^2}{2mc^2} \right) \frac{1}{V} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} q_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^* q_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (3.72)$$

Аналогичный член для ионов будет иметь вид

$$\left(\frac{e^2 Z^2}{2Mc^2} \right) \frac{1}{V} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} q_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^* q_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{R}_a}. \quad (3.73)$$

Поскольку выражения (3.72), (3.73) содержат операторы рождения и уничтожения фотонов, в подсистеме, соответствующей полю излучения, может происходить переход, при котором уничтожается фотон \mathbf{k}_1 с поляризацией λ_1 и рождается фотон \mathbf{k}_2 с поляризацией λ_2 ; одновременно должен происходить и переход в электронной или ионной подсистеме. Рассмотрим матричный элемент оператора (3.72), вычисленный с помощью волновых функций (3.17). Эта величина должна быть отлична от нуля только в том случае, если два числа заполнения для состояний поля излучения, соответствующие фотонам \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_1 , увеличиваются и уменьшаются на единицу соответственно. Состояние решетки при этом не изменяется. Остающийся интеграл по переменным, характеризующим систему, имеет вид

$$\sum_f \langle \varphi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_f} | \varphi_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (3.74)$$

Очевидно, интеграл (3.74) отличен от нуля, если

$$\varphi_\mu^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sim D^{(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}. \quad (3.75)$$

Таким образом, если считать, что электронная многочастичная волновая функция φ_μ характеризуется волновым вектором \mathbf{k}_μ , а функция φ_ν — вектором \mathbf{k}_ν , то закон сохранения импульса (следствие трансляционной инвариантности) требует выполнения равенства

$$\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_\nu = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1. \quad (3.76)$$

Закон сохранения импульса, согласно которому разность импульсов фотонов передается электронной системе, мы примем без доказательств.

Многоэлектронные волновые функции φ_{μ} и φ_{ν} возьмем в приближении Хартри или Хартри — Фока, т. е. в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций:

$$\varphi_{\nu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{A} \prod_m \psi^{(k_1)^{(j_1)}}(\mathbf{r}_j) \dots \psi^{(k_m)^{(j_m)}}(\mathbf{r}_j), \quad (3.77)$$

где \mathcal{A} — оператор, производящий антисимметризацию функций. При этом (3.74) принимает вид суммы интегралов, каждый из которых имеет вид

$$\langle \psi^{(k_{j'})^{(j')}} | e^{i(k_2 - k_1) \cdot r_j} | \psi^{(k_{j''})^{(j'')}} \rangle_{r_j}. \quad (3.78)$$

Так как векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 малы, можно написать разложение

$$e^{i(k_2 - k_1) \cdot r_j} = 1 + i(k_2 - k_1) \cdot r_j + \dots \quad (3.79)$$

После подстановки (3.79) в (3.78) видим, что первый из возникающих членов является интегралом перекрытия вида

$$\langle \psi^{(k_{j'})^{(j')}} | \psi^{(k_{j''})^{(j'')}} \rangle_{r_j} = \delta_{j'j''} \delta_{k_{j'}k_{j''}}. \quad (3.80)$$

Будем считать, что правила отбора по \mathbf{k} выполнены. Тогда (3.80) представляет собой интеграл перекрытия, т. е. меру неортогональности двух блоховских функций. Хорошо известно, что в общем случае, когда состояния $\langle \psi^{(k_{j'})^{(j')}} |$ и $| \psi^{(k_{j''})^{(j'')}} \rangle_{r_j}$ относятся к разным электронным энергетическим зонам, интеграл (3.80) равен нулю.

Этот результат имеет общий характер. Член гамильтониана для кристалла, находящегося в поле излучения, пропорциональный A^2 , обычно имеет отличные от нуля матричные элементы только для переходов между состояниями одной зоны. Поэтому этот член обычно существен лишь для металлов и сильно легированных диэлектриков, в которых имеют место явления плазменного характера, и, следовательно, имеется неупругое комбинационное рассеяние света на коллективных колебаниях типа плазменных.

Аналогично можно рассмотреть член (3.73), тоже пропорциональный A^2 и зависящий от координат ионов. Как уже отмечалось при обсуждении (2.21), (2.22), величина слагаемого в гамильтониане, соответствующего прямому фотон-ионному взаимодействию, в $Z\alpha^3$ раз меньше, чем величина слагаемого, соответствующего фотон-электронному взаимодействию. Кроме того, матричные элементы оператора (3.73) содержат множители вида

$$\langle \chi_{n_1 \bar{n}}(\mathbf{R}) | e^{i(k_2 - k_1) \cdot R_{\alpha}} | \chi_{n \nu}(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{R}}. \quad (3.81)$$

Однако в пределе длинных волн $k_2 = k_1 = 0$ это выражение представляет собой интеграл перекрытия

$$\langle \chi_{\mu\bar{n}}(\mathbf{R}) | \chi_{\nu n}(\mathbf{R}) \rangle_R. \quad (3.82)$$

В общем случае такой интеграл не равен нулю, но если электронные состояния одинаковы ($\mu = \nu$), то функции $\chi_{\nu\bar{n}}$ и $\chi_{\nu n}$ относятся к колебательным состояниям одного множества электронных состояний (одной зоны), поэтому

$$\langle \chi_{\nu\bar{n}} | \chi_{\nu n} \rangle_R = \delta_{\bar{n}n}. \quad (3.83)$$

Для комбинационного рассеяния света на колебаниях решетки $\bar{n} \neq n$, и это слагаемое обращается в нуль.

Подводя итог, можно заключить, что обычные аргументы в пользу пренебрежения обоими членами в (3.71), пропорциональными A^2 , при рассмотрении комбинационного рассеяния света, несомненно, убедительны, а в некоторых случаях подтверждаются строгим рассмотрением. Здесь мы примем это приближение, отмечая тем не менее, что необходимо дальнейшее изучение этого вопроса, в частности для детальных расчетов величины тензора комбинационного рассеяния света. Этот вопрос рассмотрен в работе [20].

Во всяком случае, при анализе матричных элементов и выводе правил отбора для инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в диэлектриках мы будем считать, что член, пропорциональный A^2 , пренебрежимо мал.

§ 4. Правило альтернативного запрета для некоторых двухфононных обертонов в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах с центром инверсии

Прежде чем продолжить рассмотрение процессов инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света, мы установим важный и весьма общий результат для двухфононных комбинаций специального вида, называемых обертонами. Для двухфононного инфракрасного поглощения имеются общие формулы (2.52) — (2.58), а для двухфононного комбинационного рассеяния света — формулы (3.56) — (3.63). Для последующего рассмотрения важны правила (2.55) и (3.53).

Для определенности рассмотрим эти правила для кристалла, пространственная группа \mathcal{G} которого содержит операцию инверсии. Рассмотрим процесс инфракрасного поглощения или комбинационного рассеяния света с испусканием двух одинаковых

фононов, дающих обертоны. Обертон колебания $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ будет активным в инфракрасном поглощении, если

$$([\mathbf{k}j]_{(2)} | \Gamma \mathbf{v}) \neq 0, \quad (4.1)$$

и тот же обертон будет активным в комбинационном рассеянии света, если

$$([\mathbf{k}j]_{(2)} | \Gamma [\mathbf{v}]_{(2)}) \neq 0. \quad (4.2)$$

Будем считать, что длина волны излучения, от которой зависят оператор момента $\mathcal{M}(\mathbf{R}, \Gamma)$ и оператор поляризуемости $\mathfrak{P}(\mathbf{R}, \Gamma)$, бесконечна:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \Gamma = (0, 0, 0).$$

Нам следует теперь определить симметризованный квадрат представления, по которому преобразуется координата фонона $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ для случая, когда пространственная группа содержит операцию инверсии. Рассмотрим обертон колебания, относящегося к волновому вектору \mathbf{k} общего типа и к звезде \mathbf{k}^* общего типа. Совокупность нормальных координат $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ g_p -кратно вырожденного состояния преобразуется по представлению $D^{(\mathbf{k}^*) (j)}$.

Вследствие предположения, что \mathbf{k} — волновой вектор общего вида и \mathbf{k}^* — звезда общего типа, справедливы соотношения (т. 1, 38.1), (т. 1, 45.4), (т. 1, 45.7), относящиеся к структуре матриц этого представления. Далее, если \mathbf{k}^* — звезда общего типа и кристалл имеет центр инверсии, то набор волновых векторов \mathbf{k}^* можно сгруппировать так, чтобы каждому волновому вектору \mathbf{k}_i соответствовал вектор $-\mathbf{k}_i$:

$$\mathbf{k}^* = (\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_{g_p/2}, -\mathbf{k}_1, \dots, -\mathbf{k}_{g_p/2}). \quad (4.3)$$

Тогда среди произведений функций, преобразующихся по симметризованному квадрату представления

$$[D^{(\mathbf{k}^*) (j)}]_{(2)}, \quad (4.4)$$

полному волновому вектору Γ , очевидно, соответствуют только произведения вида

$$\psi^{(\mathbf{k}_i) (j)} \cdot \psi^{(-\mathbf{k}_i) (j)}, \quad i = 1, \dots, g_p/2. \quad (4.5)$$

[Разумеется, в (4.4) входят также все остальные произведения звезд, но мы их не рассматриваем.]

Рассмотрим пространство, заданное набором произведений вида (4.5):

$$\Sigma^{(\Gamma)} \equiv \{\psi^{(k_1)}(j) \cdot \psi^{(-k_1)}(j), \dots\}. \quad (4.6)$$

Размерность этого представления равна

$$\chi^{(\Gamma)}(\{\epsilon | 0\}) = g_{p/2}. \quad (4.7)$$

Для любого элемента $\{\varphi | \tau(\varphi)\}$, являющегося чистым поворотом, по определению

$$\varphi \cdot k_m \neq k_m. \quad (4.8)$$

Однако если $\varphi = i$, где i — инверсия, то

$$i \cdot k_m = -k_m \quad (4.9)$$

и

$$P_{\{i|\tau(i)\}} \psi^{(k_m)}(j) \cdot \psi^{(-k_m)}(j) = \psi^{(k_m)}(j) \cdot \psi^{(-k_m)}(j). \quad (4.10)$$

Следовательно, остающиеся характеры представления, заданного в пространстве (4.6), имеют вид

$$\chi^{(\Gamma)}(\{i | \tau(i)\}) = g_{p/2}, \quad (4.11)$$

а для всех других элементов

$$\chi^{(\Gamma)}(\{\varphi | \tau(\varphi)\}) = 0. \quad (4.12)$$

Для любой пространственной группы \mathbb{G} полная точечная группа

$$\mathbb{F} = \mathbb{G}/\mathbb{I} \quad (4.13)$$

достаточна для классификации представлений в точке Γ , так как $\mathbb{F}(\Gamma) = \mathbb{F}$. Для точечной группы, соответствующей пространственной группе с инверсией, имеем

$$\mathbb{F} = \epsilon, \varphi_2, \dots, \varphi_{g_{p/2}}, i, i \cdot \varphi_2, \dots, i \cdot \varphi_{g_{p/2}}. \quad (4.14)$$

Таким образом, точечная группа пространственной группы, содержащей инверсию, является прямым произведением группы более низкого порядка на группу четности C_i . Следовательно, неприводимые представления группы \mathbb{F} делятся на четные и нечетные:

$$\chi^{(j \pm)}(i\varphi_p) = \pm \chi^{(j \pm)}(\varphi_p). \quad (4.15)$$

Тогда из (4.7) и (4.11) следует, что характер $\chi^{(\Gamma)}$ симметричного квадрата представления можно разложить в сумму вида

$$\chi^{(\Gamma)} = \sum_{j+} \eta_{j+} \chi^{(j+)}, \quad (4.16)$$

в которую входят только характеры четных представлений. Для определения коэффициентов разложения

$$n_{j+} \equiv (\Gamma | j+)$$

можно использовать обычные формулы, подобные формулам разложения регулярного представления любой конечной группы. Получим

$$(\Gamma | j +) = \frac{1}{g_p} \sum_R \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{R}) \chi^{(j+)}(\mathbf{R})^*, \quad (4.17)$$

где суммирование проводится по всем элементам группы \mathfrak{F} . В таком случае

$$(\Gamma | j +) = l_{j+}. \quad (4.18)$$

Следовательно, в разложение входят *все* четные представления группы \mathfrak{F} с кратностью, определяемой их размерностью l_{j+} .

Рассмотрим, наконец, представления, по которым преобразуются вектор и симметричный тензор второго ранга при преобразованиях группы \mathfrak{F} . Обозначим соответствующие системы характеров через $\chi^{(v)}$ и $\chi^{(v|2)}$. Для любого вектора $\mathbf{v} \equiv (x, y, z)$

$$\chi^{(v)}(i\varphi) = -\chi^{(v)}(\varphi). \quad (4.19)$$

Следовательно,

$$\chi^{(v)} = \sum_{j-} (\mathbf{v} | j -) \chi^{(j-)}. \quad (4.20)$$

Таким образом, для группы, содержащей инверсию, в разложении $\chi^{(v)}$ входят только *нечетные* представления. Для симметричного тензора второго ранга $[\mathbf{v}]_{(2)}$ имеем

$$\chi^{(v|2)}(\varphi) = \frac{1}{2} [\chi^{[v]}(\varphi^2) + (\chi^{(v)}(\varphi))^2] = \chi^{(v|2)}(i\varphi). \quad (4.21)$$

Следовательно,

$$\chi^{(v|2)} = \sum_{j+} ([\mathbf{v}]_{(2)} | j +) \chi^{(j+)}. \quad (4.22)$$

Таким образом, представление, по которому преобразуется симметричный тензор второго ранга, разлагается на сумму *четных* представлений группы \mathfrak{F} . Какие именно $(\mathbf{v} | j -)$ и $([\mathbf{v}]_{(2)} | j +)$ отличны от нуля, зависит в каждом случае от свойств группы \mathfrak{F} .

Теперь можно объединить эти результаты в виде правила альтернативного запрета для пространственных групп \mathfrak{G} , содержащих инверсию i . В соответствии с (4.22) обертоны преобразуются как сумма четных представлений. *Обертон колебания с волновым вектором общего типа активен в комбинационном рассеянии света, так как выполняется условие (4.2), и запрещен в инфракрасном поглощении, так как условие (4.1) не выполняется [21—24].*

Заметим, что приведенное доказательство относится только к волновому вектору общего типа. В случае кристалла с инверсией обертоны колебаний, относящихся к точкам высокой сим-

метрии, преобразуются по представлениям, содержащим как четные, так и нечетные представления группы $\mathcal{G}(\Gamma)$. Важным примером служат обертоны фононов, соответствующих звезде $*X$ в кристаллах со структурой алмаза. Этот пример подробно рассматривается в § 15. Таким образом, каждый случай обертона фононов, соответствующих точкам высокой симметрии, требует специального рассмотрения.

Практическая полезность этого правила проявляется при анализе двухфононной части спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света с использованием теории критических точек. Разумеется, при практическом использовании теории возможный вклад фононов, соответствующих точкам высокой симметрии, должен быть рассмотрен отдельно.

Последнее важное замечание касается неправильности обратного утверждения. Иначе говоря, если кристалл не имеет центра инверсии, то это, вообще говоря, не означает, что обертоны колебаний активны в инфракрасном поглощении. В качестве примера обратимся к сопоставлению пространственных групп алмаза и цинковой обманки. Оказывается, что некоторые определенные типы фононов кристалла со структурой цинковой обманки можно сопоставить некоторым «исходным» типам фононов кристалла со структурой алмаза, рассматривая изменение симметрии при исключении операции инверсии. Однако обертоны могут быть запрещены для обеих структур. Цель этого замечания — предостеречь от ошибок. Для интерпретации двухфононных спектров доказанное выше правило является полезным и точным, однако его не следует распространять за границы его применимости без специального обоснования для каждого отдельного случая. Кроме того, это правило может нарушаться вследствие резонансных эффектов (§ 6, ж) [25, 26].

§ 5. Поляризационные эффекты в процессах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света

Существуют три главных источника поляризационных эффектов, которые можно наблюдать в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. По-видимому, наиболее важным, как в принципе, так и практически, является тензорный характер рассеяния. Изучение поляризации рассеянного света является эффективным методом исследования микроскопических динамических процессов. Поляризация рассеянного света неразрывно связана со свойствами тензора рассеяния кристалла, который представляет собой тензор второго ранга специального вида. Применение тензора рассеяния широко

распространено во всех исследованиях комбинационного рассеяния света. Компоненты тензора рассеяния нетрудно вычислить, если предварительно установить, что они простым образом связаны с коэффициентами Клебша — Гордана. Эта связь общего характера будет рассмотрена в настоящем параграфе. Затем мы проиллюстрируем использование тензора рассеяния на типичном примере, когда интенсивность рассеянного света зависит от поляризации падающего и рассеянного фотонов.

Вторым обстоятельством, приводящим к поляризационным эффектам, является конечная величина волнового вектора, входящего в оператор момента $\mathbf{M}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ и оператор поляризуемости $\mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$. Особенно хорошо известным проявлением этого обстоятельства служат эффекты макроскопического электрического поля, наблюдаемые в кристаллах без центра инверсии для полярных оптических колебаний, активных одновременно в инфракрасном поглощении и в комбинационном рассеянии света.

Наконец, наиболее простой причиной поляризационных эффектов может быть анизотропия геометрии опыта, связанная с неэквивалентностью направлений (осей кристалла). Эти вопросы рассматриваются в настоящем параграфе. Будет отмечена также возможность использования поляризационных измерений для предварительной идентификации обсуждаемых в последнее время двухфононных связанных состояний по спектрам комбинационного рассеяния света.

а. Тензор рассеяния и коэффициенты Клебша — Гордана. Вероятность комбинационного рассеяния света на колебаниях решетки дается выражением (3.45). Это выражение можно переписать в более удобной форме, позволяющей вывести основные поляризационные эффекты. В этом пункте мы покажем, что элементы тензора рассеяния первого порядка представляют собой в действительности просто коэффициенты Клебша — Гордана. Это рассмотрение должно сделать более понятной структуру элементов тензора рассеяния, а также подготовить нас к вычислению тензоров рассеяния для новых случаев, соответствующих, например, резонансному комбинационному рассеянию света с нарушением симметрии, которое рассматривается в § 6, д.

Перепишем (3.45) таким образом, чтобы выражение для интенсивности света имело вид

$$\mathcal{I}_{n \rightarrow \bar{n}} = C \left| \sum_{\rho, \sigma} (\epsilon_{\lambda})_{\sigma} R_{\sigma\gamma}^{n\bar{n}} (\epsilon_{\lambda'})_{\rho} \right|^2, \quad (5.1)$$

где $\mathcal{I}_{n \rightarrow \bar{n}}$ — интенсивность комбинационного рассеяния света при переходе из колебательного состояния $|\chi_{0n}\rangle$ в состояние $|\chi_{0\bar{n}}\rangle$, а $(\epsilon_{\lambda})_{\sigma}$ и $(\epsilon_{\lambda'})_{\rho}$ — декартовы компоненты векторов поляризации падающего и рассеянного фотонов с индексами σ и ρ .

Тензор рассеяния определяется формулой

$$R_{\sigma\rho}^{n\bar{n}} \equiv \sum_f \langle \chi_{0\bar{n}} | P_{\sigma\rho} | \chi_{0n} \rangle. \quad (5.2)$$

Как показано в § 3, в пределе $k_1 - k_2 = \Gamma$ оператор поляризуемости $P(\mathbf{R}, k_2 - k_1)$ по отношению к переменной \mathbf{R} является симметричным тензором второго ранга. Полезно напомнить, что требование симметричности тензора рассеяния следует из отсутствия в матричных элементах $\langle \varphi_\nu | \varepsilon \cdot \mu_\alpha | \varphi_\mu \rangle$ из (3.31) какой-либо структуры и из того, как это обстоятельство проявляется в (3.48). При микроскопическом рассмотрении в § 6 мы откажемся от этого требования. Тогда правило преобразования по отношению к декартовым индексам (σ, ρ) имеет вид

$$P(\mathbf{R}) \sim [D^{(\nu)}]_{(2)}, \quad (5.3)$$

где $[D^{(\nu)}]_{(2)}$ — симметризованный квадрат векторного представления. Для любой пространственной группы представление (5.3) можно разложить на неприводимые компоненты:

$$[D^{(\nu)}]_{(2)} = \sum_{\oplus j} ([\nu]_{(2)} | \Gamma j) D^{(\Gamma) (j)}.$$

Уже из (5.1) можно заключить, что должны наблюдаться эффекты поляризации и анизотропии, обусловленные поляризацией падающего и рассеянного света.

Исследуем теперь этот вопрос более подробно, ограничиваясь по-прежнему рассмотрением случая $k_2 = k_1 = 0$. Прежде всего введем в рассмотрение нормальные координаты $Q\left(\begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$, образующие по предположению базисы представлений $D^{(k) (l)}$. Тогда в (5.1) квантовые числа $\{n\}$ и $\{\bar{n}\}$, нумерующие колебательные состояния решетки $|\chi_n\rangle$ и $|\chi_{\bar{n}}\rangle$, соответствуют этим нормальным координатам. Можно записать

$$\langle \{Q\left(\begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)\} | \chi_n \rangle \equiv \chi\left(\{n_{k, j_\mu}\}, Q\left(\begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)\right). \quad (5.4)$$

Для анализа матричного элемента перехода (5.2) рассмотрим аналогичное (3.58) разложение величины $P_{\sigma\rho}(\mathbf{R})$ в ряд по степеням нормальных координат, которое теперь можно записать в виде

$$P_{\sigma\rho}(\mathbf{R}) = P_{\sigma\rho}^{(0)} + \sum_{k/j_\mu} P_{\sigma\rho}^{(l)} \left(\Gamma \left| \begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) Q\left(\begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right) + \dots \quad (5.5)$$

Подставляя (5.5) в (5.2), видим, что матричный элемент разбивается на сумму отдельных матричных элементов, каждый из

которых соответствует одной нормальной координате и отличается от нуля лишь в том случае, когда число заполнения n_{kj_μ} соответствующего осциллятора изменяется (в нашем случае увеличивается) на единицу. Таким образом, интенсивность однофононного комбинационного рассеяния света с рождением кванта заданного колебания $Q\left(\begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ можно записать в виде

$$\mathcal{I}(k, j_\mu) = C \sum_{\mu} \left| \sum_{\sigma\rho} (\varepsilon_{2\rho} P_{\sigma\rho}^{(1)}(\Gamma | \begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}) \varepsilon_{1\sigma}) \right|^2. \quad (5.6)$$

Величина $P_{\sigma\rho}^{(1)}\left(\Gamma \left| \begin{smallmatrix} k \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right.\right)$ ($\sigma, \rho = 1, 2, 3$) является симметричным тензором комбинационного рассеяния. Если теперь опустить в обозначениях верхний индекс и индекс Γ , то следует помнить, что рассматриваемый тензор соответствует случаю бесконечно большой длины волны света; будем обозначать его $P_{\sigma\rho}(k | j_\mu)$. Ясно, что именно этот коэффициент определяет интенсивность однофононного комбинационного рассеяния.

Рассмотрим теперь элемент симметрии $\{\varphi | \tau\}$ группы \mathcal{G} . Применим эту операцию симметрии к равенству (5.5). Тогда получим

$$P_{\sigma\rho}(\mathbf{R}) \rightarrow P'_{\sigma\rho}(\{\varphi | \tau\}^{-1} \cdot \mathbf{R}) = \sum_{\alpha\beta} [D^{(\sigma)}(\varphi)_{(2)}]_{\sigma\rho, \alpha\beta} P_{\alpha\beta}(\{\varphi | \tau\}^{-1} \cdot \mathbf{R}) = P_{\sigma\rho}(\mathbf{R}). \quad (5.7)$$

Здесь $D^{(\sigma)}(\varphi)_{(2)}$ — симметризованный квадрат представления $D(v)$, определяющий правила преобразования индексов декартовых компонент (σ, ρ); последнее равенство следует из того, что $\{\varphi | \tau\}$ является элементом симметрии. Последние два члена уравнения можно было бы разложить по степеням нормальных координат и затем приравнять эти разложения почленно, используя правило (т. 1, 86.30) для преобразования нормальных координат. Эквивалентный, но более удобный способ рассмотрения состоит в том, чтобы предположить, что при фиксированных σ, ρ величины $P_{\sigma\rho}(kj_\mu)$ преобразуются как базисные функции соответствующих представлений:

$$P_{\{\varphi_\lambda | \tau_\lambda\}} P_{\alpha\beta}^{\prime}(kj_\mu) = \sum_{\nu} D^{(k)}(\varphi)_{\{\varphi_\lambda | \tau_\lambda\}, \nu\mu} P_{\alpha\beta}(kj_\nu), \quad (5.8)$$

где $\{\varphi_\lambda | \tau_\lambda\}$ входит в группу $\mathcal{G}(k)$. Подставляя (5.8) в (5.7), получаем

$$P_{\sigma\rho}(kj_\mu) = \sum_{\alpha\beta\nu} [D^{(\sigma)}(\varphi_\lambda)_{(2)}]_{\sigma\rho, \alpha\beta} D^{(k)}(\varphi)_{\{\varphi_\lambda | \tau_\lambda\}, \mu\nu} P_{\alpha\beta}(kj_\nu). \quad (5.9)$$

При обычном подходе, чтобы определить независимые отличные от нуля элементы $P_{\sigma\rho}(\mathbf{k}j_{\mu})$, это уравнение используется несколько раз при разных $\{\varphi_{\lambda}|\tau_{\lambda}\}$ из группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ [27].

Пусть U — унитарная матрица, производящая полное приведение представления $D_{(2)}^{(\nu)}$:

$$U^{-1}D_{(2)}^{(\nu)}U = \bar{\Delta}, \quad (5.10a)$$

где

$$\bar{\Delta}_{ln, l'n'} = \delta_{ll'}D_{nn'}^{(l)}. \quad (5.10b)$$

Предположим, что представление $D^{(\nu)}$ неприводимо и что каждое из представлений $D^{(l)}$ входит в приведенное выражение $\bar{\Delta}$ один раз. Тогда, если S — элемент группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$, то (5.10a) можно записать в виде

$$[D^{(\nu)}(S)_{(2)}]_{\sigma\rho, \alpha\beta} = \sum_{lnn'} U_{\sigma\rho ln} D^{(l)}(S)_{nn'} U_{ln'\alpha\beta}^{-1}. \quad (5.11)$$

Подставим теперь (5.11) в (5.9) и просуммируем результат по всем элементам S . Используя соотношения ортогональности и нормировки, получим

$$l_j P_{\sigma\delta}(\mathbf{k}j_{\mu}) = \sum_{\alpha\beta\nu} U_{\sigma\rho k j_{\mu}} U_{k j_{\nu} \alpha\beta}^{-1} P_{\alpha\beta}(\mathbf{k}j_{\nu}), \quad (5.12)$$

где l_j — размерность представления $D^{(k)}(l)$.

Это уравнение легко решается подстановкой

$$P_{\sigma\rho}(\mathbf{k}j_{\mu}) = c(\mathbf{k}j) U_{\sigma\rho k j_{\mu}}. \quad (5.13)$$

В этом и состоит основной результат. Элементы тензора рассеяния представляют собой коэффициенты Клебша — Гордана. Постоянная $c(\mathbf{k}j)$ зависит только от неприводимого представления. Такой результат поясняет физический и математический смысл элементов тензора рассеяния.

Полученный результат можно обобщить на случай рассеяния второго порядка, а также отказаться от предположений, что представление $D^{(\nu)}$ неприводимо и что каждое $D^{(l)}$ входит в приведенное выражение $\bar{\Delta}$ только один раз. Эти вопросы обсуждаются в литературе в связи с приложением к конкретным случаям [25, 26].

б. Поляризационные эффекты в комбинационном рассеянии света. Тензор рассеяния для кубических кристаллов с центром инверсии. Проиллюстрируем теперь результаты предыдущего пункта. Рассмотрим для определенности случай кубической симметрии, т. е. точечной группы $O_h = \mathcal{G}(\Gamma)/\mathcal{I}(\Gamma)$. В этом случае

$$[D^{(\nu)}]_{(2)} = \Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)}. \quad (5.14)$$

В (5.14) входят единичное, двумерное и трехмерное неприводимые представления.

Чтобы применить в рассматриваемом случае результат (5.13), достаточно воспользоваться имеющимися таблицами коэффициентов Клебша — Гордана для кристаллографических точечных групп [28], в частности для группы O_h . Требуемые матричные элементы $P_{\alpha\beta}(\Gamma_j\mu)$ просто находятся по таблице. В данной задаче каждое из представлений в (5.14) соответствует симметрии фононов, разрешенных в комбинационном рассеянии света.

По-видимому, здесь следует отметить, что в литературе используются разные обозначения для этих матриц. Лаудон в хорошо известных статьях [29, 30] использовал при фиксированном j обозначения

$$R_{\mu, \alpha\beta} (\text{Лаудон}) = P_{\alpha\beta}(\Gamma_j\mu) \text{ (данная книга),}$$

тогда как Пуле и Матье [31] пользуются обозначениями

$$P_{\alpha\beta}((i), m) \text{ (Пуле — Матье),}$$

что практически совпадает с нашими обозначениями. Ниже выписаны эти матрицы в обозначениях обоих типов. Матрицы приведены в обычных декартовых осях кристалла, заданных единичными векторами \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} :

$$P(\Gamma(1+)) = \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & a \end{pmatrix} = R, \quad (5.15)$$

$$P(\Gamma(12+), 1) = \begin{pmatrix} b & . & . \\ . & b & . \\ . & . & -2b \end{pmatrix} = R_1, \quad (5.16)$$

$$P(\Gamma(12+), 2) = \begin{pmatrix} -\sqrt{3b} & . & . \\ . & \sqrt{3b} & . \\ . & . & . \end{pmatrix} = R_2, \quad (5.17)$$

$$P(\Gamma(25+), 1) = \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & d \\ . & d & . \end{pmatrix} = R_1, \quad (5.18)$$

$$P(\Gamma(25+), 2) = \begin{pmatrix} . & . & d \\ . & . & . \\ d & . & . \end{pmatrix} = R_2, \quad (5.19)$$

$$P(\Gamma(25+), 3) = \begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} = R_3. \quad (5.20)$$

Для любого однофононного перехода с участием фонона $Q\left(\begin{smallmatrix} \Gamma \\ j_\nu \end{smallmatrix}\right)$, где j входит в разложение (5.14), можно непосредственно выписать выражение для интенсивности рассеяния при различных поляризациях. Рассмотрим процесс с испусканием одного фонона, соответствующего представлению $\Gamma^{(25+)}$. Матрицы этого представления приведены в (5.18)—(5.20), откуда можно выписать отличные от нуля компоненты тензора рассеяния, соответствующие разным строкам неприводимого представления:

$$R_{1, yz} = R_{1, zy} = R_{2, xz} = R_{2, zx} = R_{3, xy} = R_{3, yx} = d, \quad (5.21)$$

где первый индекс соответствует номеру в формулах (5.18)—(5.20).

Обратимся теперь к типичному случаю, когда симметрия фонона соответствует $\Gamma^{(25+)}$. Пусть падающий фотон распространяется в направлении \mathbf{x} , т. е.

$$\mathbf{k} = k_1 \hat{\mathbf{x}}. \quad (5.22)$$

Соответствующий вектор поляризации имеет перпендикулярное направление, поэтому положим

$$\mathbf{e}_\lambda = \varepsilon_{\lambda y} \hat{\mathbf{y}} + \varepsilon_{\lambda z} \hat{\mathbf{z}}, \quad (5.23)$$

где

$$(\varepsilon_{\lambda y})^2 + (\varepsilon_{\lambda z})^2 = 1. \quad (5.24)$$

Рассмотрим рассеянный фотон, распространяющийся в направлении

$$\mathbf{k}_2 = (\hat{\mathbf{x}} \cos \theta + \hat{\mathbf{y}} \sin \theta) k_2 \quad (5.25)$$

в плоскости xy . Можно изучать продольную и поперечную компоненты рассеянного излучения, т. е. случаи, когда вектор поляризации лежит в плоскости xy или перпендикулярен ей. Таким образом, имеем

$$\varepsilon_{\lambda' \perp} = \varepsilon_{\lambda' z} \hat{\mathbf{z}} \quad (5.26)$$

и

$$\varepsilon_{\lambda' \parallel} = -\hat{\mathbf{x}} \sin \theta + \hat{\mathbf{y}} \cos \theta. \quad (5.27)$$

Согласно закону сохранения полного волнового вектора, волновой вектор фонона равен

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2. \quad (5.28)$$

Пренебрегая разностью длин волн падающего и рассеянного излучения, можно принять $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$. Тогда из простого геометрического рассмотрения получим для рассеянного фонона

$$\mathbf{k} = k \left(\hat{\mathbf{x}} \sin \frac{\theta}{2} - \hat{\mathbf{y}} \cos \frac{\theta}{2} \right). \quad (5.29)$$

Поляризацию фонона можно задавать по отношению к направлению вектора \mathbf{k} . Так, для обсуждаемого случая трижды вырожденного колебания можно определить вектор продольной поляризации

$$\mathbf{e}^L = \left(\hat{\mathbf{x}} \sin \frac{\theta}{2} - \hat{\mathbf{y}} \cos \frac{\theta}{2} \right) \quad (5.30)$$

и векторы поляризации двух поперечных колебаний

$$\mathbf{e}_1^T = \hat{\mathbf{z}}, \quad (5.31)$$

$$\mathbf{e}_2^T = \left(\hat{\mathbf{x}} \cos \frac{\theta}{2} + \hat{\mathbf{y}} \sin \frac{\theta}{2} \right). \quad (5.32)$$

Здесь все три фонона с поляризациями (5.30) — (5.32), разумеется, вырождены, и проведенное между ними различие является искусственным [см., однако, (5.64) — (5.67)].

Теперь, используя (5.21) — (5.32), мы можем для каждой поляризации вычислить интенсивность рассеянного излучения, возникающего при комбинационном рассеянии света на трижды вырожденных оптических фононах с симметрией $\Gamma^{(25+)}$. В «перпендикулярной» поляризации $\mathbf{e}_{\lambda'z}$ имеем

$$\mathcal{I}_{\perp}^0 = C |\epsilon_{\lambda y} R_{1, yz} \epsilon_{\lambda'z}|^2 = Cd^2 (\epsilon_{\lambda y})^2; \quad (5.33)$$

в „параллельной“ поляризации $\mathbf{e}_{\lambda'\parallel}$ получаем

$$\mathcal{I}_{\parallel}^0 = C \{ |\epsilon_{\lambda y} R_{3, yx} (-\sin \theta)|^2 + |\epsilon_{\lambda z} R_{1, zy} \cos \theta|^2 + |\epsilon_{\lambda z} R_{3, zx} (-\sin \theta)|^2 \},$$

или

$$\mathcal{I}_{\parallel}^0 = Cd^2 (\epsilon_{\lambda y} \sin^2 \theta + \epsilon_{\lambda z}^2). \quad (5.34)$$

Как ясно видно из сравнения (5.33) и 5.34), существует поляризационный эффект, зависящий от поляризации падающего пучка. Основная причина появления анизотропии рассеяния состоит в том, что комбинационное рассеяние света описывается тензорной величиной и интенсивность рассеянного излучения данной поляризации имеет тензорную зависимость от поляризации падающего света.

Очевидно также, что поляризационные эффекты такого типа, вообще говоря, приводят к деполяризации света. При рассмотрении комбинационного рассеяния света молекулярными колебаниями термин «степень деполяризации» часто используется для описания изменения поляризации первоначально поляризованного света в результате рассеяния. Поскольку для случая комбинационного рассеяния света в кристалле относительные интенсивности рассеянного излучения в каждой поляризации можно вычислить точно, проведя рассмотрение описанного выше типа для каждой поляризации падающего излучения, вве-

дение степени деполаризации для кристалла, по-видимому, не имеет смысла, несмотря на попытки использования этого термина.

При количественном описании рассеяния частично поляризованного света в кристалле следует использовать параметры Стокса для характеристики падающего и рассеянного излучения. Соотношение между параметрами Стокса падающего и рассеянного света может быть прямо связано с симметрией тензора рассеяния.

Наконец, сделаем несколько замечаний о поляризационных эффектах в двухфононном рассеянии и в более общем случае многофононного рассеяния. Основу теории многофононного рассеяния составляют соотношения (3.42) и (3.51). Ограничимся и здесь случаем кубического кристалла. Условие активности пары фононов в комбинационном рассеянии имеет вид (3.62) [или (3.59) — (3.61)]. Предположим, что два нормальных колебания с координатами $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ и $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_\mu \end{smallmatrix}\right)$ удовлетворяют условию (3.62). Эти колебания активны в рассеянии, если соответствующее прямое произведение представлений содержит одно из представлений (5.14). Однако в принципе можно сказать больше.

Пусть представление, соответствующее произведению $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right) \times Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_\mu \end{smallmatrix}\right)$, содержит сумму двух активных в рассеянии представлений (5.14). Тогда, используя соответствующие операторы проектирования или подходящие коэффициенты Клебша — Гордана, можно определить правильные линейные комбинации произведений, которые будут преобразовываться по заданной строке допустимого представления. В явном виде для колебаний $\Gamma^{(12+)}$ можно записать

$$\sum_{\mathbf{k} \in \star \mathbf{k}} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} (\Gamma^{(12+)}_1 | \mathbf{k} \mu \mu') Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{k} \\ j'_\mu \end{smallmatrix}\right) \sim \Gamma^{(12+)}. \quad (5.35)$$

Отдельный активный в рассеянии фонон, например входящий в (5.35), приводит к одной строке представления $\Gamma^{(12+)}$, так что после подстановки подобного выражения в (3.51) получается нужным образом симметризованная, или «правильная линейная комбинация» двухфононных состояний, проявляющаяся как одна компонента «чистого» представления.

Если для разделения вкладов от фононов каждой отдельной симметрии из (5.14) поставить эксперимент с соответствующим выбором \mathbf{e}_λ и $\mathbf{e}_{\lambda'}$, то можно отдельно рассмотреть, например,

вклады двухфононных процессов в рассеяние каждой поляризации. Мы поясним этот случай ниже при обсуждении сравнения эксперимента с теорией для кристаллов со структурой каменной соли. Как будет показано в § 28, в изучении этих кристаллов достигнут весьма значительный прогресс.

В заключение изложим полезный метод выделения поляризационных эффектов в комбинационном рассеянии света в кубических кристаллах. Можно одновременно воспользоваться соотношением (5.10) и видом матриц (5.15)—(5.20). Предположим, что мы построили матрицу I , (α, β) -компонента которой описывает интенсивность рассеяния *всех* типов симметрии при поляризации падающего света $(\epsilon_\lambda)_\alpha$ и поляризации рассеянного света $(\epsilon_{\lambda'})_\beta$. Следует помнить, что матрицы (5.15)—(5.20) заданы в обычных декартовых координатах. Тогда матрица I записывается в виде

$$I = C \begin{pmatrix} a^2 + 4b^2 & d^2 & d^2 \\ d^2 & a^2 + 4b^2 & d^2 \\ d^2 & d^2 & a^2 + 4b^2 \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

Очевидно, в такой конфигурации невозможно выделить отдельные типы симметрии в рассеянии.

Рассмотрим, однако, следствия поворота осей координат от тройки взаимно перпендикулярных векторов \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , параллельных осям x , y , z кристалла, к новым осям x' , y' , z' , параллельным направлениям $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[001]$, или $1/\sqrt{2}(\hat{x} + \hat{y})$, $1/\sqrt{2}(-\hat{x} + \hat{y})$, \hat{z} . Тогда матрица I преобразуется в матрицу I' :

$$I' = C \begin{pmatrix} a^2 + b^2 + d^2 & 3b^2 & d^2 \\ 3b^2 & a^2 + b^2 + d^2 & d^2 \\ d^2 & d^2 & a^2 + 4b^2 \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

В конфигурации, заданной этими осями, для определения отдельных вкладов от разных типов симметрии достаточно выполнить три измерения. Пусть падающее и рассеянное излучение поляризовано по оси z' . Тогда измеряется величина $a^2 + 4b^2$. Если падающее излучение поляризовано по оси x' , а рассеянное излучение — по оси y' , то определяется величина $3b^2$. При поляризации падающего луча по x' , а рассеянного по z' определяется величина d^2 . Таким образом, можно определить константы a , b , d , характеризующие каждый из вкладов в рассеяние. Использование матриц I и I' иллюстрируется в § 28, где рассматриваются спектры двухфононного комбинационного рассеяния света.

в. Поляризационные эффекты, обусловленные наличием макроскопического электрического поля. Кубические кристаллы с центром инверсии. Рассмотрим длинноволновый фонов, например, в кубическом ионном кристалле, активный в инфракрасном поглощении. Если бы длина волны этого фона была действительно бесконечной, то

$$Q(\text{ИК}) \sim Q\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 15- \end{matrix}\right), \quad (5.38)$$

так как фонов с симметрией $\Gamma^{(15-)}$ в кубическом кристалле преобразуется по тому же представлению, что и полярный вектор ν . Разумеется, в действительности активный в инфракрасном поглощении фонов имеет конечный волновой вектор $k \neq \Gamma$. Смещение ионов кристалла, соответствующие такому фонову, создают электрический момент \mathcal{M} , или электрическую поляризацию, т. е. момент единицы объема. Этот электрический момент обусловлен дальнедействующими силами, возникающими при смещении ионов из положений равновесия. Такой эффект можно представить себе, если кристалл с ионами, смещенными из положений равновесия в соответствии с нормальным колебанием (5.38), заменить на кристалл с ионами в неизменных положениях равновесия и фиктивную решетку диполей, помещенных в узлы несмещенных ионов. Решетка диполей приводит к возникновению электрического поля в каждом узле, которое дает дополнительные силы, действующие наряду с короткодействующими валентными силами. Систему с короткодействующими силами можно представить как набор классических механических пружин. Добавочное электрическое поле дает дополнительный член в классических уравнениях движения ионов. Простейший способ учета этого дополнительного члена состоит в том, чтобы считать это поле внешним полем, взаимодействующим с кристаллом. Гамильтониан взаимодействия этого электрического поля с системой ионов имеет вид

$$\mathcal{H}' = \mathcal{P} \cdot \mathcal{E}, \quad (5.39)$$

где \mathcal{P} — поляризация решетки, возникающая при смещениях (5.38), а \mathcal{E} — результирующее макроскопическое электрическое поле. Член (5.39) линеен по смещениям $Q\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 15- \end{matrix}\right)$.

Рассмотрим теперь член гамильтониана решетки, относящийся к этим трем вырожденным нормальным колебаниям $Q\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 15- \end{matrix}\right)$. В гармоническом приближении этот член имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^3 \left\{ \dot{Q}\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 15-\nu \end{matrix}\right)^2 + \omega^2(\Gamma | 15-) Q\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 15-\nu \end{matrix}\right)^2 \right\}. \quad (5.40)$$

Обозначения в (5.40) указывают на то, что три нормальных колебания ($\nu = 1, 2, 3$) вырождены. При наличии «внешнего» макроскопического электрического поля \mathcal{E} к (5.40) следует добавить член с возмущением (5.39). Этот член имеет вид

$$\mathcal{H}' = \mathcal{P}_0 \sum_{\nu=1}^3 \alpha_{\nu} Q \left(\begin{array}{c} \Gamma \\ 15-\nu \end{array} \right) \mathcal{E}_{\nu}, \quad (5.41)$$

где суммирование выполняется по декартовым компонентам. При наличии возмущения (5.41) трехкратное вырождение ($\nu = 1, 2, 3$) снимается. Это вполне очевидно из физических соображений. «Внешнее» электрическое поле выделяет некоторое предпочтительное направление в кристалле, параллельное направлению поля, и, таким образом, понижает точечную симметрию от кубической до одноосной. При этом изменение симметрии происходит следующим образом:

$$\mathbb{G} = O_h \rightarrow O_h \cap C_{2\infty}(\mathcal{E}) \equiv \mathbb{G}'. \quad (5.42)$$

Другими словами, симметрия полной кубической точечной группы переходит в симметрию такой точечной группы \mathbb{G}' , которая представляет собой пересечение кубической группы O_h и группы вращений вокруг направления электрического поля $C_{2\infty}$.

Это понижение симметрии приводит к снятию вырождения колебаний $Q \left(\begin{array}{c} \Gamma \\ 15-\nu \end{array} \right)$:

$$Q \left(\begin{array}{c} \Gamma \\ 15-\nu \end{array} \right) \rightarrow Q \left(\begin{array}{c} \Gamma \\ \parallel \end{array} \right) \oplus Q \left(\begin{array}{c} \Gamma \\ \perp \end{array} \right) \quad (5.43)$$

и их превращению в оптические нормальные колебания с продольной и поперечной поляризацией:

$$\omega(\Gamma | 15-) \rightarrow \omega(\Gamma | LO) \oplus \omega(\Gamma | TO). \quad (5.44)$$

Такое расщепление любого дипольного оптического колебания за счет взаимодействия со своим собственным электрическим полем представляет собой общее явление, присущее всем дипольным фононам в кристаллах. Это явление также существенно макроскопическое. Поскольку динамическая теория этого расщепления подробно излагается в монографиях по динамике решетки [18, 32, 33], мы не приводим вывода того широко известного результата, что для единственного дипольного оптического колебания в кубическом кристалле, расщепленного взаимодействием с собственным полем, частоты (5.44) связаны соотношением

$$\frac{\omega^2(\Gamma | LO)}{\omega^2(\Gamma | TO)} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}. \quad (5.45)$$

Здесь $\epsilon(0)$ — статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость, а $\epsilon(\infty)$ — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость среды:

$$\epsilon(\infty) = n^2, \quad (5.46)$$

где n — показатель преломления.

Различие между дипольными оптическими колебаниями, расщепляемыми собственным полем, и неполярными оптическими колебаниями, которые не расщепляются, иллюстрируется ниже при анализе динамики решетки со структурой каменной соли и со структурой алмаза. Для кристалла с несколькими дипольными оптическими ветвями следует рассматривать обобщение соотношения (5.44). Однако, поскольку мы ограничиваемся обсуждением результатов только для структуры каменной соли и структуры алмаза, мы не приводим здесь этого обобщения, отсылая читателя к современной литературе [34].

Для кубического кристалла с центром инверсии, очевидно, применимо правило альтернативного запрета, так что дипольные оптические инфракрасно-активные колебания симметрии $\Gamma^{(15-)}$ не будут активными в комбинационном рассеянии света. Согласно основной формуле (3.43), а также правилу отбора (3.42), для инфракрасного поглощения необходимо неравенство нулю величины

$$\mathbf{A}_0 \cdot \langle \chi_{v\bar{n}} | \mathcal{M}^v(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{v\bar{n}} \rangle, \quad (5.47)$$

где вектор \mathbf{A}_0 параллелен вектору поляризации инфракрасного электромагнитного излучения и перпендикулярен направлению распространения фотона, т. е.

$$\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{k} = 0. \quad (5.48)$$

Рассмотрим теперь однофононные процессы аналогично рассмотрению, относящемуся к формуле (2.51) и далее. В отличном от нуля матричном элементе волновой вектор рождающегося фонона $Q \begin{pmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_v \end{pmatrix}$ должен быть равен \mathbf{k} :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}. \quad (5.49)$$

Тогда условие (5.48) принимает вид

$$\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{k}' = 0. \quad (5.50)$$

Таким образом, вектор \mathbf{A}_0 должен быть направлен перпендикулярно направлению распространения фонона. Следовательно, после того как учтено влияние макроскопического электрического

поля и получено расщепление фонона на продольный и поперечный, можно записать равенство [ср. с (2.48)]

$$\mathcal{M}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) = \mathcal{M}_T^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) + \mathcal{M}_L^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right), \quad (5.51)$$

в котором величина $\mathcal{M}^{(1)}$ представлена в виде суммы поперечной составляющей (T), для которой

$$\mathbf{k}' \cdot \mathcal{M}_T^{(1)} = 0, \quad (5.52)$$

и продольной составляющей (L), для которой

$$\mathbf{k}' \cdot \mathcal{M}_L^{(1)} \neq 0. \quad (5.53)$$

Отметим, что это разбиение по существу совпадает с разбиением собственного вектора $\mathbf{e} \left(\mathbf{k}' \left| \begin{matrix} \mathbf{k} \\ j \end{matrix} \right. \right)$ на T -и L -компоненты.

Далее, так как векторы \mathbf{A}_0 и $\mathcal{M}_T^{(1)}$ перпендикулярны вектору \mathbf{k}' , определяющему направление распространения фонона, должны выполняться следующие соотношения общего характера:

$$\mathbf{A}_0 \cdot \langle \chi_{0\bar{n}} | \mathcal{M}_T^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ \perp \end{matrix} \right) | \chi_{0n} \rangle \neq 0, \quad (5.54)$$

тогда как

$$\mathbf{A}_0 \cdot \langle \chi_{0\bar{n}} | \mathcal{M}_L^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j \end{matrix} \right. \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{k}' \\ \parallel \end{matrix} \right) | \chi_{0n} \rangle = 0. \quad (5.55)$$

Следовательно, активным в инфракрасном поглощении будет поперечное колебание, и будет наблюдаться только частота $\omega(\mathbf{k}'|TO)$. В пределе $\mathbf{k}' \rightarrow \Gamma$ это означает, что

$$\omega(\Gamma|TO) — инфракрасно-активное колебание. \quad (5.56)$$

Для процессов инфракрасного поглощения более высокого порядка можно получить аналогичные результаты, касающиеся комбинированных частот и обертонов. Рассмотрение следует проводить с учетом макроскопического поля. Поэтому в качестве группы симметрии следует использовать пересечение групп (5.42). Выполняя затем анализ правил преобразования операторов и состояний, соответствующих комбинациям и обертонам фононов при действии преобразований этой группы, можно определить, является ли данный процесс, например процесс с участием $(LO + TO)$ -фононов, активным в инфракрасном поглощении.

Кубические кристаллы без центра инверсии. Обратимся теперь к рассмотрению эффектов в комбинационном рассеянии света, связанных с наличием макроскопического электрического

поля, которые проявляются в случаях, когда в точечной группе кристалла отсутствует инверсия и когда имеется ветвь, одновременно активная в инфракрасном поглощении и в комбинационном рассеянии света. Важным и типичным примером такой ситуации является тетраэдрический класс T_d кубической системы. Можно считать, что такая симметрия возникает из симметрии класса O_h при исключении инверсии из совокупности элементов симметрии. В таком случае представления $\Gamma^{(15-)}$ и $\Gamma^{(25+)}$ группы O_h переходят в представление $\Gamma^{(15)}$ группы T_d , а колебание $\Gamma^{(15)}$ группы T_d является одновременно активным в инфракрасном поглощении и в комбинационном рассеянии света. Таким образом, можно выписать таблицу подчинения (при $k = \Gamma$), суммирующую эти результаты:

$$\begin{array}{ccc}
 O_h & & T_d \\
 \Gamma^{(15-)} \rightarrow (LO + TO) \text{ (ИК)} & \searrow & \Gamma^{(15)} \rightarrow LO \text{ (КР)} + TO \text{ (ИК + КР)}. \\
 \Gamma^{(25+)} \text{ (КР)} & \nearrow &
 \end{array} \quad (5.57)$$

Итак, вместо линии трижды вырожденного оптического колебания $\omega(\Gamma|15- / 25+)$ спектр комбинационного рассеяния света для кристалла с точечной группой T_d должен состоять из двух отдельных линий (например, в стоксовом рассеянии) с частотами $\omega(\Gamma|LO)$ и $\omega(\Gamma|TO)$.

Проявление колебаний одновременно в спектре инфракрасного поглощения и в спектре комбинационного рассеяния света, т. е. отсутствие центра инверсии, означает, что кристалл является пьезоэлектрическим. Это эквивалентно также утверждению, что в кристалле должен наблюдаться линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса). Хотя мы здесь и не собираемся проводить подробное обсуждение теории комбинационного рассеяния света в пьезоэлектрических кристаллах, основные новые эффекты можно достаточно просто рассмотреть на базе уже изложенной теории. Ограничимся обсуждением кубических пьезоэлектрических кристаллов, относящихся к точечной группе T_d . В кристаллах этого класса для полного описания электрооптического эффекта необходимо знать единственную электрооптическую постоянную. Напомним [35], что электрооптический эффект состоит в модуляции оптической поляризуемости кристалла приложенным извне электрическим полем. Но в нашем рассмотрении роль «приложенного», или «внешнего», электрического поля выполняет макроскопическое поле \mathcal{E} , сопровождающее длинноволновое дипольное оптическое колебание, взаимодействующее с собственным полем. Поэтому линейный электрооптический эффект означает наличие тензорной связи между макроскопическим электрическим полем и оператором

поляризуемости кристалла. Эту линейную связь можно записать в виде

$$P(\mathbf{R}, \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) = [P'(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3)] \mathcal{E}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_3). \quad (5.58)$$

В (5.58) мы обозначили через $\mathcal{E}(\mathbf{R}, \mathbf{k}_3)$ макроскопическое электрическое поле, сопровождающее дипольные оптические колебания с волновым вектором \mathbf{k}_3 , а величина

$$P'(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3) \quad (5.59)$$

представляет собой тензор третьего ранга. Но в кубическом кристалле с точечной симметрией T_d тензор третьего ранга (5.59) имеет единственную отличную от нуля компоненту, которую мы обозначим через d' :

$$P'_{x, yz} = P'_{y, zx} = P'_{z, xy} = P'_{x, zy} = P'_{y, xz} = P'_{z, yx} = d'. \quad (5.60)$$

Далее из (5.58) и (5.60) можно определить соответствующие компоненты тензора поляризуемости для произвольной величины \mathcal{E} :

$$P_{kl} = \sum P'_{m, kl} \mathcal{E}_m. \quad (5.61)$$

Сравнивая (5.60) и (5.21), отметим аналогию между ними. Однако в рассматриваемом случае важную роль играет поляризация фонона (5.30) — (5.32), определяющая угловую зависимость и поляризацию рассеянного излучения. Коэффициент d' в общем случае отличается от d . Имея в виду последующее рассмотрение в § 6, можно отметить, что, согласно излагаемой теории, коэффициент d определяет вклад в тензор рассеяния, обусловленный деформационным потенциалом, тогда как величина d' соответствует вкладу в тензор рассеяния вследствие электрооптической связи (так называемый механизм Фрёлиха).

Обычно принимается, что при комбинационном рассеянии света продольными колебаниями (LO) соответствующий коэффициент равен сумме обоих вкладов:

$$d_L \equiv d + d', \quad (5.62)$$

тогда как для поперечных колебаний (TO) следует учитывать только вклад деформационного потенциала

$$d_T = d. \quad (5.63)$$

Используя это предположение, можно определить перпендикулярно и параллельно поляризованные компоненты излучения, рассеянного на LO - и TO -фононах.

Рассмотрим сначала LO -колебание, поляризация которого определяется формулой (5.30). Для перпендикулярной поляри-

зации рассеянного излучения имеем

$$\mathcal{J}_{\perp}^{LO} = Cd_L^2 \epsilon_{\lambda_y}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (5.64)$$

тогда как для параллельной поляризации

$$\mathcal{J}_{\parallel}^{LO} = Cd_L^2 \epsilon_{\lambda_z}^2 \left(\sin \frac{3\theta}{2} \right)^2. \quad (5.65)$$

В случае TO -фонона, поляризация которого описывается выражениями (5.31), (5.32), получаем для перпендикулярной поляризации

$$\mathcal{J}_{\perp}^{TO} = Cd_T^2 \epsilon_{\lambda_y}^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (5.66)$$

а для параллельной поляризации

$$\mathcal{J}_{\parallel}^{TO} = Cd_T^2 \left(\epsilon_{\lambda_y}^2 \sin \theta + \epsilon_{\lambda_z}^2 \cos^2 \frac{3\theta}{2} \right). \quad (5.67)$$

Сравнение соотношений (5.66), (5.67) с соотношениями (5.33), (5.34) указывает на качественные различия, возникающие при учете влияния макроскопического поля. Предположение о том, что в теории комбинационного рассеяния света следует учитывать влияние макроскопического поля, было впервые высказано Пуле [27], который использовал это предположение для объяснения поляризационных «аномалий», т. е. отклонений поляризационных зависимостей от результатов, следующих из (5.33), (5.34).

Подводя итог, можно заключить, что основным следствием существования макроскопического поля является снятие трехкратного вырождения дипольных оптических колебаний в точке $\mathbf{k} = \Gamma$. В случае кубического кристалла это расщепление дает одно продольное невырожденное колебание и два поперечных вырожденных колебания. Поэтому при $\mathbf{k} = \Gamma$ оказывается больше независимых колебаний, чем это следует из группового анализа без учета макроскопического поля. Согласно приведенному выше рассмотрению, в спектрах инфракрасного поглощения будет наблюдаться только колебание TO . Кроме того, зависимость интенсивности рассеянного излучения от поляризации отличается от зависимости в непьезоэлектрическом случае.

Следует заметить, что в принципе возможен и другой способ включения макроскопического поля в общую теорию. При этом нужно рассматривать взаимосвязанные задачи о движении ионов решетки и об электромагнитном поле. Считая, что движение ионов решетки является источником зарядов и токов, входящих в уравнения Максвелла, можно избежать необходимости рассматривать макроскопическое поле как «внешнее». В этом случае колебания ионов и связанное с ними электромагнитное

поле описываются единым образом. При таком рассмотрении соответствующая группа симметрии состоит из пространственно-временной кристаллической группы $\mathcal{G}_{\text{крист}}$ и пространственно-временной группы симметрии уравнений Максвелла $\mathcal{G}_{\text{макс}}$. Для изучения оптических свойств такой системы следует включить *внешнее* электромагнитное поле как слабое внешнее воздействие. По-видимому, такой полной теории пока не существует, хотя, несомненно, эта задача заслуживает того, чтобы ее решить. Можно ожидать, что результаты такой теории, по крайней мере в низшем порядке теории возмущений, будут совпадать с полученными здесь результатами.

г. Поляризационные эффекты и связанные двухфононные состояния. Недавно было высказано предположение, что вследствие «многочастичного» характера взаимодействия между фононами должно существовать связанное состояние двух взаимодействующих фононов [36, 37]. Физическая основа этого предположения состоит в том, что два фонона с координатами $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_{\nu} \end{smallmatrix}\right)$ и $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\nu'} \end{smallmatrix}\right)$ могут взаимодействовать друг с другом вследствие ангармонической связи третьего и четвертого порядка. Полный гамильтониан записывается в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{гарм}}\left(Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_{\nu} \end{smallmatrix}\right), Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\nu'} \end{smallmatrix}\right)\right) + \Phi^{(3)} + \Phi^{(4)}. \quad (5.68)$$

Здесь гармоническая часть представляет собой, как обычно, квадратичную форму переменных $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_{\nu} \end{smallmatrix}\right)$, $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\nu'} \end{smallmatrix}\right)$,

$Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}' \\ j'_{\nu'} \end{smallmatrix}\right)$, а $\Phi^{(3)}$ и $\Phi^{(4)}$ — ангармонические члены третьей и четвертой степени по нормальным координатам, включая, разумеется, и координаты двух колебаний, образующих связанное состояние. Было показано, что при некоторой величине коэффициентов взаимодействия в $\Phi^{(3)}$, $\Phi^{(4)}$ и некоторой дисперсии невзаимодействующих гармонических частот колебаний $\omega(\mathbf{k}|j)$, $\omega(\mathbf{k}'|j')$ может образоваться двухфононное связанное состояние. Мы не будем углубляться в детали, касающиеся доказательства этого результата, а ограничимся лишь некоторыми замечаниями.

Связанное двухфононное состояние определяется через собственную функцию гамильтониана (5.68), которой соответствует собственное значение

$$\omega(\bar{\mathbf{K}})_B > 2\omega(\Gamma|0), \quad (5.69)$$

где $\omega(\Gamma|0)$ — максимальная частота оптического фонона при $\mathbf{k} = \Gamma$. Обычно множество двухфононных состояний образует континуум состояний в интервале

$$0 < \omega < 2\omega(\Gamma|0) \quad (5.70)$$

(возможно, имеются и запрещенные полосы). Поэтому энергия ожидаемого связанного двухфононного состояния должна лежать выше континуума состояний двух фононов. Оказывается, что это — дискретное состояние. В настоящее время для теоретического доказательства существования связанного состояния используются приближенные методы, поэтому теория этого явления имеет лишь предварительный характер.

Собственную функцию связанного двухфононного состояния можно приближенно записать в виде

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sim \sum_{\mathbf{k}, \nu} \varphi(2\mathbf{k}) Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_\nu \end{matrix}\right) Q\left(\begin{matrix} -\mathbf{k} \\ j_\nu \end{matrix}\right). \quad (5.71)$$

Полный импульс (волновой вектор), соответствующий этому состоянию, равен $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = 0$. Функция относительного импульса $\varphi(2\mathbf{k})$ взята сферически симметричной, поэтому для случая кристалла кубической группы O_h она преобразуется по представлению (Γ_1^+) . Согласно терминологии теории эффективной массы электронов в твердом теле, это сферически симметричная «модулирующая» функция. Поэтому двухфононное состояние (5.71) преобразуется по приводимому представлению

$$\chi(2\mathbf{k}) \sim D^{(\Gamma)}(1^+) \otimes [D^{(\mathbf{k})}(j)]_{(2)}. \quad (5.72)$$

В случае алмаза оказывается, что главный вклад в связанное состояние дает оберто́н фонона $Q\left(\begin{matrix} \Gamma \\ 25^+ \end{matrix}\right)$, активного в комбинационном рассеянии света. Таким образом, это связанное состояние в кристалле алмаза преобразуется по представлению

$$\chi \sim D^{(\Gamma)}(1^+) \otimes [D^{(\Gamma)}(25^+)]_{(2)} = D^{(\Gamma)}(1^+) \oplus D^{(\Gamma)}(12^+) \oplus D^{(\Gamma)}(25^+). \quad (5.73)$$

Все компоненты в (5.73) являются разрешенными в комбинационном рассеянии света.

В спектре комбинационного рассеяния света в алмазе была обнаружена узкая линия с поляризацией, соответствующей $D^{(\Gamma)}(1^+)$, на частоте $(2666,9 \pm 0,5) \text{ см}^{-1}$, которая и была приписана $D^{(\Gamma)}(1^+)$ -компоненте двухфононного связанного состояния, так как частота этой линии превышает частоту предполагаемого максимума двухфононного континуума $(2665,0 \pm 1,0) \text{ см}^{-1}$, равную удвоенной частоте оптического фонона, активного в комбинационном рассеянии света. Компоненты (5.73) с другой

симметрией пока экспериментально не обнаружены. Спектры рассеяния алмаза рассматриваются в § 24.

Связанное двухфононное состояние во время написания данной книги не было непосредственно обнаружено ни в рассеянии нейтронов, ни другими методами. Поэтому вывод о существовании связанного состояния следует считать предварительным. Следует отметить, однако, что это предполагаемое явление общего характера нашло подтверждение в спектрах комбинационного рассеяния, и в особенности в данных поляризационных измерений, которые объясняются симметрией состояния. Можно предвидеть дальнейшие попытки найти подтверждения существованию связанного состояния. Дальнейшее обсуждение вопроса дается в § 28 в связи с недавними исследованиями в германии и кремнии, где, однако, к моменту написания книги не было обнаружено подтверждений существования связанных двухфононных состояний.

д. Поляризационные эффекты в инфракрасном поглощении, обусловленные анизотропией. В некотором смысле наиболее простой причиной возникновения поляризационных эффектов является анизотропия геометрии эксперимента. Покажем это, исходя из выражения (2.43) для вероятности инфракрасного поглощения фононами.

Рассмотрим сначала обусловленную геометрией анизотропию для случая бесконечной длины волны света. В качестве простейшего примера возьмем одноосный кристалл; типичным примером могут служить кристаллы с точечной группой симметрии $C_{3v} = 3m$. Для таких кристаллов можно выделить параллельную (\parallel) и перпендикулярную (\perp) компоненты любого полярного вектора по отношению к направлению оси кристалла. Векторную амплитуду векторного потенциала A_0 можно записать в виде $A_0 = \mathcal{A}_0 \varepsilon$, где \mathcal{A}_0 — число, а ε — вектор поляризации. Согласно свойству поперечности волн (2.10), имеем

$$\mathbf{k} \cdot \varepsilon = 0, \quad (5.74)$$

где \mathbf{k} — вектор в направлении распространения волны.

Основное правило отбора для инфракрасного поглощения следует из (2.43). Оно определяется множителем

$$A_0 \cdot \langle \chi_{v\bar{n}} | \mathcal{M}^v(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{v\bar{n}} \rangle_{\mathbf{R}}. \quad (5.75)$$

Выше было показано, что тензорный оператор $\mathcal{M}^v(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ преобразуется по представлению полярного вектора $D^{(v)}$ при $\mathbf{k} = \Gamma = (0, 0, 0)$. Пусть единственная ось симметрии кристалла направлена по оси z . Полярный вектор можно разбить на две

компоненты — параллельную и перпендикулярную оси z :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\parallel} + \mathbf{v}_{\perp}. \quad (5.76)$$

Соответственно представление $D^{(\mathbf{v})}$ разлагается на составляющие

$$D^{(\mathbf{v})} = D^{(\mathbf{v}_{\parallel})} \oplus D^{(\mathbf{v}_{\perp})}. \quad (5.77)$$

Аналогичным образом можно разложить и оператор $\mathcal{M}^{(\mathbf{v})}(\mathbf{R}, \mathbf{k})$:

$$\mathcal{M}^{(\mathbf{v})} = \mathcal{M}_{\parallel}^{(\mathbf{v})} + \mathcal{M}_{\perp}^{(\mathbf{v})}. \quad (5.78)$$

Индексы (\parallel) и (\perp) в (5.78) обозначают поляризацию по отношению к оси z . Как следует из сравнения (5.77) и (2.51), подобным же образом разлагается представление фононов, участвующих, согласно (2.51), в инфракрасном поглощении.

В таком случае можно немедленно сделать вывод, что анизотропия может быть учтена, если матричный элемент (5.75) записать в виде суммы

$$\mathcal{A}_0 \varepsilon \cdot \langle \chi_{\nu \bar{n}} | \mathcal{M}_{\parallel}^{(\mathbf{v})}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{\nu n} \rangle_{\mathbf{R}} \quad (5.79)$$

и

$$\mathcal{A}_0 \varepsilon \cdot \langle \chi_{\nu \bar{n}} | \mathcal{M}_{\perp}^{(\mathbf{v})}(\mathbf{R}, \mathbf{k}) | \chi_{\nu n} \rangle_{\mathbf{R}}. \quad (5.80)$$

Очевидно, два основных «чистых» случая реализуются при параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно оси кристалла:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\perp}.$$

При этом в рассмотрение входит только один из матричных элементов (5.79) и (5.80).

Таким образом, в случае одноосного кристалла можно выделить два основных перехода, соответствующих матричным элементам (5.79) и (5.80). В общем случае матричные элементы (5.79) и (5.80) не равны. Поэтому вероятность перехода при параллельной поляризации $\omega_{i \rightarrow f}(\parallel)$, вообще говоря, не равна вероятности $\omega_{i \rightarrow f}(\perp)$. Разделение поляризаций сохраняется и при рассмотрении разложения (2.47), и при анализе фононов, участвующих в поглощении. В конечном счете это должно проявиться в различии частотного поведения поглощения для продольной и поперечной поляризации.

Для однофононного процесса вероятность поглощения излучения, поляризованного параллельно оси z , дается выражением

$$\mathcal{T}_{\parallel}(\omega) d\omega \sim \sum_{\mathbf{k}'j'} \left| \left(\frac{\hbar(n+1)}{2\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} \mathcal{A}_0 \varepsilon \cdot \mathcal{M}_{\parallel}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) \right|^2 \delta(\omega - \omega(\mathbf{k}'|j')), \quad (5.81)$$

которое получается из (2.53) после соответствующих изменений.

Для перпендикулярной поляризации излучения имеем

$$\mathcal{T}_{\perp}(\omega) d\omega \sim \sum_{\mathbf{k}'j'} \left| \left(\frac{\hbar(n+1)}{2\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} \mathcal{A}_0 \mathcal{E} \cdot \mathcal{M}_{\perp}^{(1)} \left(\mathbf{k} \left| \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ j' \end{matrix} \right. \right) \right|^2 \delta(\omega - \omega(\mathbf{k}'|j')). \quad (5.82)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть эффекты анизотропии (поляризации) в инфракрасных процессах более высокого порядка (в многофононных процессах).

§ 6. Некоторые вопросы современной квантовой теории комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения решеткой

В этом параграфе дается введение в некоторые проблемы современной квантовой теории процессов комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения; выделены те аспекты, для которых существенны свойства симметрии.

В первых трех пунктах основное внимание уделяется подходу, основанному на общих методах теории многих частиц. Эти методы оказываются необходимыми для построения детальной количественной теории оптических свойств ангармонических кристаллов. Пункты а—в могут служить введением в более полное и детальное рассмотрение, которое выполнено в работах Кохрана и Каули [11] и Билца и Венера [12]. Краткое обсуждение связи между теорией групп и структурой температурных функций Грина приведено в п. в. Содержащееся здесь рассмотрение инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света является продолжением анализа, выполненного в § 2 и 3.

Рассмотрим сначала многочастичную теорию поляризуемости в задаче комбинационного рассеяния света. Теория строится на базе обобщений теории Плачека, изложенной в § 3. Основу многочастичной теории поляризуемости составляет вычисление сечения рассеяния света кристаллом методом функций Грина с учетом всех взаимодействий. Как обычно, можно считать, что электромагнитное поле вызывает появление флуктуирующего дипольного момента в среде, который переизлучает рассеянное поле. Этот момент возникает благодаря электронной поляризуемости среды, которая в свою очередь изменяется вследствие ангармонического взаимодействия между фононами. В частности, имеются компоненты момента на сдвинутых частотах, соответствующие процессам рождения и уничтожения одного или нескольких фононов. Однако вследствие взаимодействия отдельные фононы не соответствуют дискретным уровням (как при бесконечном времени жизни) и распадаются на другие фононы.

Поэтому спектр рассеянного света не представляет собой просто суперпозицию линий.

Аналогичные замечания можно сделать относительно много-частичной теории инфракрасного поглощения фононами. Ширины фононных линий больше не бесконечно малы, что соответствовало бы точно определенным энергиям состояний. В поглощение излучения на любой частоте ω в действительности дают вклад как однофононный, так и многофононные процессы.

Последующие три пункта настоящего параграфа г—е посвящены трем тесно связанным методам микроскопической теории комбинационного рассеяния света фононами. Делается попытка построить чисто микроскопическую теорию, включающую все основные типы взаимодействий между частицами или квазичастицами, а также позволяющую количественно описать все динамические процессы, обусловленные этими взаимодействиями. Во всех трех методах микроскопическая картина процесса одинакова. Падающая внешняя электромагнитная волна создает в электронной системе виртуальное возбуждение, и это виртуальное возбуждение, взаимодействуя с решеткой, образует один или несколько фононов. Затем виртуальное возбуждение снова взаимодействует с излучением, порождая рассеянный фотон. Три метода различаются способами описания каждого из этих процессов.

В первом методе считается, что электронное возбуждение возникает благодаря электрон-фотонному взаимодействию при создании фотоном электронно-дырочной пары. Каждая из частиц описывается блоховской волновой функцией. Это описание соответствует «блоховской картине»: электрон и дырка в промежуточном состоянии движутся независимо друг от друга.

Во втором подходе считается, что электронное возбуждение представляет собой виртуальный экситон. Такой подход можно назвать «экситонным» описанием. Здесь электрон и дырка в промежуточном состоянии движутся в кулоновском поле, создаваемом зарядом противоположного знака, и поэтому могут находиться в связанном экситонном состоянии.

В последнем варианте основное внимание уделено способу точного нахождения нормальных колебаний связанной системы фотонов и экситонов, т. е. так называемых поляритонов, впервые введенных (хотя и без специального названия) Хуан Кунем [38]. Эти нормальные колебания соответствуют экситонным поляритонам или кулоновским экситонам. В такой поляритонной картине рассматриваются процессы рассеяния поляритонов и устанавливается их связь с величиной сечения комбинационного рассеяния света.

В известном смысле последовательность картин — блоховская \rightarrow экситонная \rightarrow поляритонная — может рассматриваться

как последовательность, в которой на каждой стадии включается дополнительное взаимодействие. Действительно, при переходе от блоховской к экситонной картине включается кулоновское электронно-дырочное взаимодействие, а затем при переходе от экситонной к поляритонной картине включается экситон-фотонное взаимодействие. Это относится к характеру промежуточного виртуального состояния.

Сделанные выше пояснения станут более понятными после более детального обсуждения этих методов. Отметим, что и в этом случае мы не приводим исчерпывающего рассмотрения вопроса, а рекомендуем читателю для выяснения подробностей обратиться к имеющейся литературе. Последний пункт параграфа посвящен резонансному рассеянию света и связанному с этим нарушению правил отбора.

а. Многочастичный диэлектрический формализм в теории комбинационного рассеяния света. Диэлектрический подход рассматривается в ряде книг [11, 12, 39, 40]. К ним мы и отсылаем читателя для детального изучения. Наша цель в данном и следующих пунктах состоит в том, чтобы дать достаточно подробное изложение, в котором можно было бы отчетливо указать, где можно применить анализ свойств симметрии при вычислении возникающих функций Грина. Кроме того, мы хотим отметить очевидную связь между излагаемой теорией и анализом критических точек, изложенным в т. 1, § 107, и в § 2, д, 3, д, 22, 23, 25 настоящего тома.

При вычислении вероятности комбинационного рассеяния света основной является формула (3.45). Вводя в рассмотрение интенсивность комбинационного рассеяния света в единичный телесный угол I , которая пропорциональна вероятности перехода (3.45), перепишем эту формулу в виде

$$I \sim \sum_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} \epsilon_{\lambda}\epsilon_{\lambda'} I_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} \epsilon_{\bar{\lambda}}\epsilon_{\bar{\lambda}'}. \quad (6.1)$$

Будем использовать сокращенные обозначения $|\chi_{0n}\rangle \equiv |n\rangle$ и т. д., так что

$$I_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} = \sum_n \langle n | P_{\lambda\lambda'} | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} | n \rangle \delta(\Delta\omega - \omega_{n\bar{n}}). \quad (6.2)$$

Напомним, что $\chi_{0\bar{n}}$ — конечное колебательное состояние, а χ_{0n} — исходное колебательное состояние. Теория, изложенная в § 2 и 3, относится к случаю температуры, равной нулю. Чтобы обобщить ее на случай $T \neq 0$, следует включить в (6.2) соответствующее температурное усреднение по начальным состояниям. Считая далее, что изменение энергии при рассеянии, равное

$\Delta\omega$, фиксировано, запишем обобщенное (усредненное по распределению) выражение для тензора рассеяния

$$I_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\Delta\omega, T) = \frac{1}{Z} \sum_{n\bar{n}} \langle n | P_{\lambda\lambda'} | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} | n \rangle e^{-\beta E_n \delta} (\Delta\omega - \omega_{n\bar{n}}), \quad (6.3)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$, а

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (6.4)$$

Выражение (6.3) можно переписать через спектральную плотность температурной функции Грина двух операторов $\hat{P}_{\lambda\lambda'}(\tau)$ $\hat{P}_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}$. В § 3 величины $P_{\lambda\lambda'}$ и $P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}$ были определены в (3.43) как функции (c -числа) координат ионов (смещений) \mathbf{R} . Теперь нам нужно переписать эти величины в представлении вторичного квантования.

Обозначим через $\hat{\mathcal{H}}$ полный гамильтониан кристалла с учетом ангармонического взаимодействия, записанный в представлении вторичного квантования. Тогда в этом же представлении требуемые операторы, соответствующие $P_{\lambda\lambda'}$ и $P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}$, определяются соотношениями

$$P_{\lambda\lambda'} \rightarrow \hat{P}_{\lambda\lambda'}(\tau) \equiv e^{\hat{\mathcal{H}}\tau} \hat{P}_{\lambda\lambda'} e^{-\hat{\mathcal{H}}\tau}, \quad (6.5)$$

$$P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} \rightarrow \hat{P}_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0). \quad (6.6)$$

Здесь τ — вещественная переменная, играющая роль «мнимого времени» при описании в представлении Гейзенберга. Операторы \hat{P} , определенные согласно (6.5), (6.6) в представлении вторичного квантования, действуют на векторы состояний в пространстве Гильберта — Фока. Температурная функция Грина для этих операторов при рассмотрении канонического распределения определяется соотношением [11, 41]

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0)) &\equiv \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \tau) \equiv \\ &\equiv \text{Sp}(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} T_\tau P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0)) \frac{1}{Z}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь T_τ — оператор упорядочения по «времени» τ . Температурную функцию Грина (6.7) можно разложить в ряд Фурье; при этом мы получим

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0)) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, i\omega_n) \exp i\omega_n \tau, \quad (6.8)$$

где переменная ω_n принимает значения

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{\beta}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.9)$$

Соотношение, обратное (6.8), имеет вид

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, i\omega_n) = \frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0)) \exp -i\omega_n \tau d\tau. \quad (6.10)$$

Температурная функция Грина (6.10) определена на бесконечной последовательности дискретных точек $i\omega_n$ на оси мнимых частот. Аналитически продолжая эту функцию на действительную ось (плюс или минус бесконечно малая добавка), т. е. полагая

$$i\omega_n \rightarrow \Omega \pm i\eta, \quad \eta = 0^+, \quad (6.11)$$

получим функции

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega \pm i\eta). \quad (6.12)$$

Функции $\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega)$ можно выразить через функцию спектральной плотности $\rho(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \omega)$, зависящую от непрерывной переменной ω . Выполняя это, получим

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\beta\omega}) \rho(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \omega) \left(\frac{d\omega}{\omega + \Omega} \right). \quad (6.13)$$

Это соотношение дает интегральное преобразование, связывающее температурную функцию Грина с функцией спектральной плотности. Соотношение, обратное (6.13), определяющее спектральную плотность, имеет вид

$$\rho(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega) = \frac{i\beta}{2\pi} (1 - e^{\beta\Omega})^{-1} \times \\ \times \lim_{\eta \rightarrow 0} [\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega + i\eta) - \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Omega - i\eta)]. \quad (6.14)$$

Таким образом, спектральная плотность определяется через скачок температурной функции Грина на вещественной оси.

Здесь следует сделать два замечания [11]. Во-первых, интенсивность комбинационного рассеяния света (6.3) в точности совпадает с функцией спектральной плотности (если положить $\Delta\omega = \Omega$):

$$I_{\lambda\lambda', \bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\Delta\omega, T) = \rho(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \Delta\omega). \quad (6.15)$$

Во-вторых, описанная в работе [11] графическая техника позволяет вычислять именно температурную функцию Грина, входящую в правую часть соотношения [6.14]. Отметим, что для нахождения температурной функции Грина можно воспользоваться и другими методами, например методом уравнений движения или методом уравнений в функциональных производных [12].

Обратимся теперь к специальному вопросу об использовании в этих расчетах свойств симметрии системы. Для этого нам следует детально проанализировать методику расчетов, в частности технику вычисления фурье-компоненты температурной функции Грина $\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\lambda\lambda'}, i\omega_n)$. Для определенности мы будем иметь в виду диаграммный метод вычисления температурной функции Грина, однако аналогичные выводы можно отнести и к расчетам с использованием уравнений движения или функциональных интегралов [12].

Прежде всего необходимо получить точное выражение для гамильтониана \mathcal{H} , входящего в (6.7); будем временно рассматривать этот гамильтониан как c -число. Гамильтониан \mathcal{H} — полный гамильтониан решетки, т. е. при расчете тензорного оператора поляризуемости P учтены все электронные эффекты. Полный гамильтониан решетки мы рассматривали в т. 1, § 110; для настоящего рассмотрения его удобно записать в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{гарм}} + \mathcal{H}_A, \quad (6.16)$$

где, как видно из сравнения с (т. 1, 110.17),

$$\mathcal{H}_A \equiv V_A, \quad (6.17)$$

где \mathcal{H}_A — ангармоническая часть потенциальной энергии. Гармоническую часть гамильтониана обычно записывают в виде

$$\mathcal{H}_{\text{гарм}} = \mathcal{H}_0, \quad (6.18)$$

причем в соответствии с (т. 1, 109.24) гармоническая часть гамильтониана представляет собой билинейную функцию комплексных нормальных координат $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ и $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)^*$. Оставшаяся часть соответствует ангармоническим членам; они содержат комплексные нормальные координаты в степени, более высокой, чем вторая.

Ясно, что теория групп в принципе играет существенную роль при определении структуры \mathcal{H}_A , поскольку в разложение \mathcal{H}_A по нормальным координатам входят только те комбинации (произведения), для которых выполняются все условия, налагаемые симметрией. Напомним, что в соответствии с (т. 1, 109.69) — (т. 1, 109.75) и последующими равенствами в ряде для \mathcal{H}_A появляются только такие слагаемые данной степени координат, для которых отличны от нуля соответствующие коэффициенты приведения, т. е. такие произведения, из которых можно образовать инварианты кристалла. Таким образом, первое приложение соображений симметрии, а именно ограничения на возможные слагаемые в \mathcal{H}_A , уже знакомо нам из предыдущего.

Теперь следует получить выражение для оператора тензора поляризуемости $P_{\lambda\lambda'}$. Как и в предыдущих параграфах, мы

временно будем рассматривать $P_{\lambda\lambda}$ как « s -оператор». Обратимся к исходному определению оператора поляризуемости, а также к разложению (3.58) этого оператора по степеням комплексных нормальных координат. Каждый член в разложении должен преобразовываться по одному из неприводимых представлений, входящих в представление, по которому преобразуется симметричный тензор второго ранга. И в этом случае симметрия ограничивает возможные слагаемые в (3.58) теми слагаемыми, для которых отличны от нуля коэффициенты приведения (3.62); эти выводы очевидным образом обобщаются на члены более высокого порядка.

Дальнейшее рассмотрение сводится к непосредственному использованию теории возмущений для функции Грина. Мы отметим основные этапы вычислений и приведем некоторые результаты. Детали читатель может найти в работах [11, 12]. Прежде всего следует выразить гамильтониан (6.16) через операторы рождения и уничтожения. Такой переход можно выполнить, подставляя вместо нормальных координат выражения

$$Q\left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_v \end{matrix}\right) = \left(\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}|j)}\right)^{1/2} (a^+(-\mathbf{k}|j_v) + a(\mathbf{k}|j_v)) \equiv \left(\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}|j)}\right)^{1/2} A(\mathbf{k}|j), \quad (6.19)$$

где величина $A(\mathbf{k}|j)$ определена равенством

$$A(\mathbf{k}|j_v) = a^+(-\mathbf{k}|j_v) + a(\mathbf{k}|j_v) \quad (6.20)$$

[Отметим, что $A(\mathbf{k}|j_v) = A^+(\mathbf{k}|j_v)$]. Оказывается, что в представлении вторичного квантования более удобно использовать операторы $A(\mathbf{k}|j)$, а не операторы $a(\mathbf{k}|j)$. После подстановки (6.19) и (6.20) в выражение для \mathcal{H} получаем

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{kj} \hbar\omega(\mathbf{k}|j) A^+(\mathbf{k}|j) A(\mathbf{k}|j), \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A = & \sum_{kj k' j' k'' j''} V^{(3)}\left(\begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'' \\ j & j' & j'' \end{matrix}\right) A(\mathbf{k}|j) A(\mathbf{k}'|j') A(\mathbf{k}''|j'') + \\ & + \sum V^{(4)}\left(\begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' & \mathbf{k}'' & \mathbf{k}''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{matrix}\right) A(\mathbf{k}|j) A(\mathbf{k}'|j') A(\mathbf{k}''|j'') A(\mathbf{k}'''|j'''). \end{aligned} \quad (6.22)$$

В (6.22), как обычно, мы сохранили только члены, соответствующие ангармонизму третьего и четвертого порядка. Подставляя (6.19) и (6.20) в выражение (3.58) для оператора поляризуемости, получаем (опуская индексы $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, соответствующие вол-

новым векторам фотонов)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} - P^0 &= \sum_{\mathbf{k}j_\mu} P^{(1)}(\mathbf{k}j_\mu) \left(\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k}|j)} \right)^{1/2} A(\mathbf{k}|j) + \\
 &+ \sum_{\mathbf{k}j_\mu} \sum_{\mathbf{k}'j'_\mu} P^{(2)}(\mathbf{k}j|\mathbf{k}'j') A(\mathbf{k}|j) A(\mathbf{k}'|j') \left(\frac{\hbar^2}{4\omega(\mathbf{k}|j)\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} + \dots
 \end{aligned} \quad (6.23)$$

Для вычисления функции Грина необходимо преобразовать (6.7) к форме, удобной для диаграммного анализа. Для этого следует перейти к операторам в представлении взаимодействия, зависящим от «мнимого времени», т. е. от температуры. Так, например, оператор $A(\mathbf{k}|j)$ в представлении взаимодействия определяется формулой

$$[A(\mathbf{k}|j)(\beta)]_{\text{предст. взаимодей.}} \equiv \exp(\beta\mathcal{H}_0) A(\mathbf{k}|j) \exp(-\beta\mathcal{H}_0). \quad (6.24)$$

Это преобразование позволяет проводить вычисление (6.14). Основой используемого метода является представление величины (6.14) в виде суммы температурных средних по каноническому распределению невзаимодействующих фононов, т. е. по каноническому распределению, характеризующему гамильтонианом \mathcal{H}_0 . Рассмотрим вспомогательный оператор или цепочку операторов $\hat{O}(\tau)$; определим с его помощью величину

$$\mathcal{G}_0(\hat{O}, \tau) \equiv \frac{1}{Z_0} \text{Sp}(\exp(-\beta\mathcal{H}_0) T_\tau \hat{O}(\tau)) = \frac{1}{Z_0} \langle T_\tau \hat{O}(\tau) \rangle_0, \quad (6.25)$$

где

$$Z_0 \equiv \text{Sp}(\exp(-\beta\mathcal{H}_0)). \quad (6.26)$$

Тогда, как можно показать, температурная функция Грина (6.7) может быть записана в виде

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \tau) &= \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle T_\tau P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0) \int_0^\beta d\tau_1 \dots \right. \\
 &\quad \left. \dots \int_0^\beta d\tau_n \mathcal{H}_A(\tau_1) \dots \mathcal{H}_A(\tau_n) \right\rangle_{0c}; \quad (6.27)
 \end{aligned}$$

причем все операторы в (6.27) зависят от мнимого времени. Символ $\langle \dots \rangle_{0c}$ означает, что операторы, стоящие в скобках, следует усреднить по каноническому распределению с оператором гамильтониана гармонического приближения \mathcal{H}_0 и что в (6.27) следует учитывать только связанные диаграммы [41]. Сумма несвязанных диаграмм сокращается со статистической суммой Z .

Выражение (6.27) можно записать в другой эквивалентной и менее громоздкой форме:

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \tau) = \left\langle T_{\tau} \exp \left(- \int_0^{\beta} \mathcal{H}_A(\tau') d\tau' \right) P_{\lambda\lambda'}(\tau) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0) \right\rangle_{0c}. \quad (6.28)$$

Путь дальнейшего теоретического анализа очевидным образом следует из вида (6.28) и (6.23). Подставляя (6.23) в (6.28), можно представить температурную функцию Грина в виде суммы членов, каждый из которых включает один множитель из разложения $P_{\lambda\lambda'}(\tau)$ и один множитель из $P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(0)$. Таким образом,

$$\mathcal{G}(P_{\lambda\lambda'}, P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \tau) = \sum_{\mathbf{k}|_{\mu}} \sum_{\mathbf{k}'|_{\mu'}} P^{(1)}(\mathbf{k}|j_{\mu}) P^{(1)}(\mathbf{k}'|j'_{\mu'}) \left(\frac{\hbar^2}{4\omega(\mathbf{k}|j)\omega(\mathbf{k}'|j')} \right)^{1/2} \times \left\langle T_{\tau} \exp \left(- \int_0^{\beta} \mathcal{H}_A(\tau') d\tau' \right) A(\mathbf{k}|j)(\tau) A^+(\mathbf{k}'|j')(0) \right\rangle_{0c}. \quad (6.29)$$

Следовательно, температурную функцию Грина (6.28) можно выразить в виде суммы однофононной температурной функции Грина, двухфононной температурной функции Грина и т. д. Поэтому основными выделяемыми величинами являются однофононная и многофононные функции Грина [11, 12, 42, 43].

Рассмотрим сначала однофононную температурную функцию Грина

$$\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j), A^+(\mathbf{k}'|j'), \tau) = \left\langle T_{\tau} \left[\exp \left(- \int_0^{\beta} \mathcal{H}_A(\tau') d\tau' \right) \right] A(\mathbf{k}|j)(\tau) A^+(\mathbf{k}'|j')(0) \right\rangle_{0c}. \quad (6.30)$$

В наинижешем приближении (6.30) совпадает с невозмущенной функцией Грина [41], которая диагональна по \mathbf{k} , \mathbf{k}' и j , j' :

$$\begin{aligned} \langle T_{\tau} A(\mathbf{k}|j)(\tau) A^+(\mathbf{k}|j)(0) \rangle_{0c} &= \\ &= n(\mathbf{k}|j) \exp[\tau|\omega(\mathbf{k}|j)] + (n(\mathbf{k}|j) + 1) \exp[-|\tau|\omega(\mathbf{k}|j)]. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Слагаемое следующего приближения в ряде для (6.30) содержит линейный по $\mathcal{H}_A(\tau_1)$ член, а члены более высоких приближений содержат еще более высокие степени $\mathcal{H}_A(\tau')$, что соответствует слагаемым в (6.27) с $n > 1$.

Вообще говоря, для нахождения однофононной температурной функции Грина необходимо решить уравнение Дайсона. Это

уравнение обсуждалось в ряде работ [6, 7, 44—47], и было замечено, что вследствие ангармонического взаимодействия индексы j и j' в (6.30) не всегда совпадают, т. е. в общем случае имеется смешивание колебаний. Тем не менее вследствие трансляционной инвариантности кристалла величина $\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j), A^+(\mathbf{k}'|j', \tau))$ должна быть диагональной по \mathbf{k} . Поэтому во втором операторе штрих у волнового вектора можно опустить. Вопрос о смешивании колебаний представляется достаточно важным, поэтому в п. в настоящего параграфа мы кратко обсудим его с точки зрения симметрии.

Для наших целей достаточно использовать имеющиеся выражения [42, 43] для интенсивности рассеяния (6.2) и (6.15) в приближении, учитывающем только однофононные вклады [что соответствует первому слагаемому в (6.29)]. Кроме того, в (6.30) мы сохраним только поправки первого порядка. Таким образом, пренебрегая смешиванием колебаний ($j = j'$) и рассматривая предельный случай бесконечной длины волны ($\mathbf{k} = 0$), получим

$$\mathcal{I}_{\lambda\lambda', \lambda\lambda'}(\Delta\omega) = \left(\frac{\exp \beta \Delta\omega - 1}{2\pi} \right)^{-1} \times \\ \times \sum_j \frac{4P^*(0j) P(0j) \omega(0|j)^2 \Gamma(0jj, \Delta\omega)}{\{\omega(0|j)^2 - (\Delta\omega)^2 + 2\omega(0|j) \Delta(0jj, \Delta\omega)\}^2 + 4\omega(0|j)^2 \Gamma(0jj, \Delta\omega)^2} \quad (6.32)$$

Здесь $\Gamma(0jj, \Delta\omega)$ — затухание, включающее множитель, выражающий закон сохранения энергии, а $\Delta(0jj, \Delta\omega)$ — собственно-энергетическая часть сдвига частоты, обусловленного ангармонизмом. Эти величины равны

$$\Delta(0jj_1, X) = 12 \sum_{\mathbf{k}_1 j_1} V \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{k}_1 & -\mathbf{k}_1 \\ j & j & j_1 & j_1 \end{pmatrix} (2\bar{n}_1 + 1) + \\ + 2 \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ j & j \end{pmatrix} n_{\alpha\beta}^T - 18 \sum_{\mathbf{k}_1 j_1} V \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{k} & -\mathbf{k} \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{k} & \mathbf{k} \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} R(X), \quad (6.33)$$

где слагаемое, пропорциональное $V_{\alpha\beta}$, соответствует выделению вклада термоупругих напряжений, и

$$\Gamma(0jj, X) = 18 \sum_{\mathbf{k}_1 j_1} V \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{k} & -\mathbf{k} \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{k} & -\mathbf{k} \\ j & j_2 & j_1 \end{pmatrix} S(X). \quad (6.34)$$

В (6.33) и (6.34) величины

$$\bar{n}_1 \equiv [\exp \beta \omega(\mathbf{k}_1 | j_1) - 1]^{-1} \quad (6.35)$$

представляют собой числа заполнения для колебаний $(\mathbf{k}_1 | j_1)$, а $R(X)$ и $S(X)$ — вещественная и мнимая части функции $A/(X \pm i\eta)$. Выпишем их в явном виде:

$$R(X) = \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + X)_P} + \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 - X)_P} + \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{(\omega_1 - \omega_2 - X)_P} + \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{(\omega_2 - \omega_1 - X)_P}, \quad (6.36)$$

$$S(X) = -\pi(\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1)(\delta(\omega_1 + \omega_2 + X) - \delta(X - \omega_1 - \omega_2)) + \pi(\bar{n}_1 - \bar{n}_2)(\delta(\omega_1 - \omega_2 + X) - \delta(X - \omega_1 + \omega_2)). \quad (6.37)$$

В (6.32) суммируемое выражение представляет собой [если исключить коэффициенты разложения $P^{(1)}(0|j)$] спектральную плотность однофононной температурной функции Грина.

В кристалле со структурой каменной соли (§ 20) из свойств симметрии следует, что все коэффициенты первого порядка $P^{(1)}(0|j)$ равны нулю, так как симметрия фононов в точке $\mathbf{k} = \Gamma$ не соответствует симметрии тензора второго ранга. Следовательно, первый отличный от нуля вклад в температурную функцию Грина и тем самым в рассеяние должен определяться вторым слагаемым в правой части (6.23), билинейным по операторам $A(\mathbf{k}|j)$. Но это приводит к рассмотрению двухфононной функции Грина, так как оба сомножителя дают билинейные члены. В этом случае большое число разных слагаемых дает вклад в рассеяние. В общем виде вклад в рассеяние равен

$$\mathcal{J}_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\Delta\omega) \sim (\exp \beta \Delta\omega - 1)^{-1} \sum_{\mathbf{k}j j'} P^{(2)}(\mathbf{k}j j')^* P^{(2)}(\bar{\mathbf{k}}j j') S(\Delta\omega). \quad (6.38)$$

Это выражение соответствует двухфононному процессу (процессу второго порядка) комбинационного рассеяния света гармоническим кристаллом, описываемому также выражением (3.68). Вообще говоря, при $T \neq 0$ $S(\Delta\omega)$ является сложной функцией от $\Delta\omega$, а также функцией индексов ветвей, однако при $T = 0$ для $S(\Delta\omega)$ приближенно имеем

$$S(\Delta\omega) \sim \rho_L(\Delta\omega), \quad (6.39)$$

т. е. эта величина воспроизводит приведенную плотность состояний, входящую в (3.68). Тем не менее взаимосвязь между излагаемой здесь многочастичной теорией рассеяния и описанной выше теорией критических точек, очевидно, устанавливается на основе соотношения (6.38).

Имея в виду область двухфононных состояний, Каули [43] детально проанализировал вклад, соответствующий определенным диаграммам. Он обнаружил, что в некоторых случаях может возникать противоречие между условиями, которые должны выполняться для того, чтобы наблюдался двухфононный процесс

рассеяния, и условием того, чтобы в спектре была резкая особенность, связанная с двухфононной критической точкой. Он пришел к заключению, что вклад двухфононных процессов будет велик, если колебания имеют малое затухание; в этом случае должен наблюдаться пик, соответствующий изменению частоты фотона:

$$\Delta\omega = \omega(\mathbf{k}|j) + 2\omega(\mathbf{k}|j)\Delta(\mathbf{k}j, \omega(\mathbf{k}|j)) + \\ + \omega(-\mathbf{k}|j') + 2\omega(-\mathbf{k}|j')\Delta(-\mathbf{k}j', \omega(-\mathbf{k}|j')), \quad (6.40)$$

т. е. соответствующий двухфононному пику гармонического кристалла, сдвинутому за счет вещественного вклада от собственно-энергетической части. Ширина пика определяется суммой

$$\Gamma(\mathbf{k}j, \omega(\mathbf{k}|j)) + \Gamma(-\mathbf{k}j', \omega(-\mathbf{k}|j')). \quad (6.41)$$

Согласно этому результату, для наблюдения двухфононного пика ангармонизм должен быть большим, поэтому пик будет широким. Однако если фононы гармонического кристалла становятся затухающими, то могут нарушиться и все особенности поведения спектра вблизи критических точек. Эти вопросы, по-видимому, не получили еще полного и однозначного решения. Необходимое количественное сопоставление с опытом не было еще сделано на том уровне, чтобы действительно определить для данных материалов, когда эффект конечности времени жизни фонона приводит к отсутствию резкой зависимости, соответствующей критической точке.

Как будет показано в § 24, 27, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что во многих материалах при достаточном разрешении установки можно наблюдать критические точки в двухфононном спектре. Так, в тех случаях, когда имеются как результаты по неупругому рассеянию нейтронов, так и данные по комбинационному рассеянию света, они очень хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует в пользу применения метода критических точек. Однако, чтобы определить количественно границы применимости метода критических точек, требуется получить ответ на те вопросы, которые ставит подход, основанный на теории многих тел.

Из структуры формулы (6.28) и соответствующего преобразования, ведущего к формуле для спектральной плотности, можно заключить, что, вообще говоря, при фиксированном ($\Delta\omega$) вклад в $\mathcal{I}_{\lambda\lambda', \bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\Delta\omega)$ дает сумма членов, включающая линейные, билинейные члены и члены более высокого порядка. Таким образом, при фиксированной величине $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ вклад в рассеяние дают члены всех порядков. Говоря физическим языком, ангармоническое взаимодействие приводит к

смешиванию всех фононов, так что даже формально однофононный процесс содержит вклады от многофононных процессов.

К сожалению, прямое сравнение результатов многочастичной теории поляризуемости, определяющей комбинационное рассеяние света, с экспериментом оказывается затруднительным вследствие необходимости привлекать конкретные модели динамики решетки для вычисления коэффициентов разложения величин V_A и $P^{(1)}$, ... по нормальным координатам. Таким образом, в расчет входят дополнительные неизвестные, т. е. параметры модели. В настоящее время продолжают работы по количественному сравнению теории и эксперимента для формы линий и для различных температурных зависимостей.

6. Применение многочастичной теории поляризуемости для вычисления инфракрасного поглощения. Многочастичная теория инфракрасного поглощения света фононами излагается в ряде работ [5, 11, 12, 48].

При вычислении вероятности инфракрасного поглощения света основной является формула (2.43), определяющая вероятность перехода из начального в конечное состояние. Используя снова сокращенные обозначения (6.2), запишем (2.43) в виде

$$\omega_{i \rightarrow f} \sim I_{ик}(\omega) \sim \sum_{\lambda\lambda'} A_{0\lambda}^2 \mathcal{J}_{\lambda\lambda'} \varepsilon_{\lambda'}, \quad (6.42)$$

где

$$\mathcal{J}_{\lambda\lambda'} \equiv \sum_{\bar{n}} \langle n | \mathcal{M}_{\lambda} | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | \mathcal{M}_{\lambda'} | n \rangle \delta(\omega - \omega_{\bar{n}n}). \quad (6.43)$$

Здесь мы вновь всюду опустили индекс электронного состояния v . В (6.43) входит только разность энергий колебательных состояний, так как начальное и конечное электронные состояния принадлежат одной совокупности электронных состояний (зоне). Формула (6.43) применима лишь при $T = 0$. Чтобы обобщить ее на случай $T \neq 0$, необходимо включить статистическое усреднение по начальным состояниям. Тогда формула (6.43) заменяется формулой

$$\mathcal{J}_{\lambda\lambda'}(\omega, T) = \frac{1}{Z} \sum_{n\bar{n}} (\langle n | \mathcal{M}_{\lambda} | \bar{n} \rangle \langle \bar{n} | \mathcal{M}_{\lambda'} | n \rangle \exp(-\beta E_n) \delta(\omega - \omega_{n\bar{n}})), \quad (6.44)$$

где

$$\beta = (kT)^{-1}, \quad (6.45)$$

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n). \quad (6.46)$$

Величина, определяемая формулой (6.44), пропорциональна вероятности перехода, т. е. коэффициенту поглощения излучения на частоте ω при температуре T ; этот переход сопровождается

изменением колебательного состояния системы от n к \bar{n} . Из сравнения (6.44) и (6.3) становится очевидно, что величина $\mathcal{I}_{\lambda\lambda'}(\omega, T)$, определяющая инфракрасное поглощение на частоте ω , и величина $\mathcal{I}_{\lambda\lambda', \bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\Delta\omega, T)$ для комбинационного рассеяния света (со стоксовским сдвигом $\Delta\omega$) имеют одинаковую математическую структуру. Следовательно, функция $\mathcal{I}_{\lambda\lambda'}(\omega, T)$ также выражается через спектральную плотность температурной функции Грина.

Определим температурную функцию Грина для операторов электрического дипольного момента [ср. (6.7)]:

$$\mathcal{G}(\hat{M}_\lambda, \hat{M}_{\lambda'}, \tau) = \frac{1}{Z} \text{Sp} \{ \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) T_\tau \hat{M}_\lambda(\tau) \hat{M}_{\lambda'}(0) \}. \quad (6.47)$$

Вследствие формального подобия выражений (6.47) и (6.6) мы можем воспользоваться результатами всего следующего за (6.6) рассмотрения, произведя формальную замену оператора $P_{\lambda\lambda'}$ на M_λ . В частности, тогда спектральная плотность $\mathcal{I}_{\lambda\lambda'}(\omega, T)$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\lambda\lambda'}(\omega, T) &\sim \rho(M_\lambda, M_{\lambda'}, \omega) = \\ &= \left(\frac{i\beta}{2\pi} \right) (1 - e^{\beta\omega})^{-1} \lim_{\eta \rightarrow 0} \{ \mathcal{G}(M_\lambda, M_{\lambda'}, \omega + i\eta) - \mathcal{G}(M_\lambda, M_{\lambda'}, \omega - i\eta) \}. \end{aligned} \quad (6.48)$$

Для вычисления (6.48) необходимо преобразовать эту величину к виду, удобному для диаграммного разложения. Такое преобразование выполняется аналогично тому, как это сделано в предыдущем пункте; при этом следует найти явное выражение для гамильтониана ангармонического взаимодействия \mathcal{H}_A , которое определяется структурой и симметрией кристалла [см. (6.21) и (6.22)]. Далее, подобно тому, как это сделано в т. 1, § 110, следует разложить операторы электрического дипольного момента. Разложение, аналогичное (6.23), определяется формулой типа (т. 1, 110.12):

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \sum_{\mathbf{k} j_\mu} \mathcal{M}^{(1)} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{matrix} \right) A(\mathbf{k} | j_\mu) + \\ &+ \sum_{\mathbf{k} j_\mu} \sum_{\mathbf{k}' j'_\mu} \mathcal{M}^{(2)} \left(\begin{matrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j_\mu & j'_\mu \end{matrix} \right) A(\mathbf{k} | j_\mu) A(\mathbf{k}' | j'_\mu) + \dots \end{aligned} \quad (6.49)$$

Следует подчеркнуть, что все слагаемые в (6.49) определяются свойствами симметрии данной кристаллической структуры. Поскольку величина \mathcal{M} представляет собой полярный вектор, в сумму входят только те слагаемые, которые имеют симметрию

полярного вектора; ограничения такого рода знакомы нам по предыдущему рассмотрению.

Можно почти целиком повторить вывод, проведенный в (6.23) — (6.32). Очевидно, в кристалле с отличным от нуля электрическим дипольным моментом первого порядка $\mathcal{M}^{(1)} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{pmatrix}$ вклад

в функцию Грина (6.47) в наименьшем порядке дает однофононная температурная функция Грина. И в этом случае следует отметить, что при фиксированной частоте внешнего электромагнитного поля ω вклад в $\mathcal{G}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ дают все члены ряда, возникающего при подстановке (6.49) в (6.47). Таким образом, строгого разделения вкладов от однофононного, двухфононного и т. д. процессов провести нельзя, так как все они смешиваются ангармоническим взаимодействием.

При рассмотрении инфракрасного поглощения методами теории многих тел более удобно вычислять диэлектрическую восприимчивость, а не вероятность поглощения фотона. Поэтому вместо того, чтобы находить выражение, аналогичное (6.32), отличающееся заменой $P^{(1)}(0j)$ на $M^{(1)}(0j)$, обычно вычисляется диэлектрическая восприимчивость, а коэффициент поглощения выражается через мнимую часть диэлектрической восприимчивости. Такой подход обсуждается в упомянутых выше работах [11, 12]. Диэлектрическая восприимчивость определяется выражением

$$\chi_{\lambda\lambda'}(\omega) = \beta \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \mathcal{G}(M_\lambda, M_{\lambda'}, \omega + i\eta) \quad (6.50)$$

[ср. (6.48)]. При вычислении $\chi_{\lambda\lambda'}$ с той же точностью, что и в (6.32), «однофононный» вклад в восприимчивость имеет вид

$$\chi_{\lambda\lambda'}(\omega) = \sum_j \frac{2\omega(0|j) M_\lambda(0j)^* M_{\lambda'}(0j)}{[\omega^2(0|j) - \omega^2 + 2\omega(0|j)(\Delta(0jj|\omega) - i\Gamma(0jj|\omega))]} \quad (6.51)$$

И в этом случае $\Delta(0jj|\omega)$ — собственно-энергетическая часть сдвига частоты колебаний, $\Gamma(0jj|\omega)$ — затухание фонона.

Вклад второго порядка (т. е. двухфононный) в восприимчивость, который можно сопоставить с анализом критических точек, определяется суммой выражений, соответствующих различным диаграммам. Эту сумму можно записать в виде

$$\chi_{\lambda\lambda'}(\omega) \sim \sum_{\mathbf{k}jj'} M_\lambda^{(2)} \begin{pmatrix} \mathbf{k} & \mathbf{k}' \\ j & j' \end{pmatrix} M_{\lambda'}^{(2)} \begin{pmatrix} \mathbf{k} & -\mathbf{k}' \\ j & j' \end{pmatrix} S(\omega). \quad (6.52)$$

Как и в случае комбинационного рассеяния света, можно показать, что при низких температурах и малой величине ангармонического взаимодействия выражение (6.52) тесно связано с кон-

цепцией критических точек для многофононных процессов. Действительно, коэффициент поглощения пропорционален $\text{Im } S(\omega)$, а

$$\text{Im } S(\omega) \sim \rho_2(\omega(\mathbf{k} | j) + \omega(-\mathbf{k} | j')). \quad (6.53)$$

Сравнивая это выражение с (2.60), видим, что появление членов типа (6.53) является обоснованием метода критических точек.

Следует заметить, что и в этом случае общая теория, определяющая границы применимости концепции критических точек при наличии ангармонического взаимодействия, по-видимому, отсутствует. Однако в гл. 2 приводятся результаты сравнения теории с экспериментом, которые в целом ряде случаев свидетельствуют о хорошем согласии с теорией, основанной на выделении критических точек.

в. Теория групп и температурные функции Грина фононов.

Из проведенного выше рассмотрения ясно, что температурная функция Грина играет определяющую роль при вычислении реакции кристалла на внешние воздействия. Рассмотрим теперь однофононную температурную функцию Грина кристалла, имеющего симметрию, соответствующую пространственной группе \mathcal{G} . Антиунитарные операции мы не будем принимать во внимание. Хотя мы рассматриваем только случай однофононной температурной функции Грина, используемые соображения относятся и к многофононной функции Грина; по-видимому, для этой функции подобное рассмотрение еще не приводилось.

При использовании канонического распределения для взаимодействующей (ангармонической) системы однофононная температурная функция Грина определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(A(\mathbf{k} | j), A^+(\mathbf{k}' | j'), \tau) = \\ = \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) T_\tau A(\mathbf{k} | j)(\tau) \cdot A^+(\mathbf{k}' | j')(0)) \frac{1}{Z}, \end{aligned} \quad (6.54)$$

где

$$Z = \text{Sp} \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}). \quad (6.55)$$

Вследствие трансляционной инвариантности кристалла все слагаемые в $\hat{\mathcal{H}}$ коммутируют с полным импульсом, т. е. если \hat{P} — оператор полного импульса системы, то

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}]_- = 0. \quad (6.56)$$

Следовательно, функция (6.54) должна быть диагональной по \mathbf{k} , т. е. $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$.

Обратимся теперь к вопросу об ограничениях, накладываемых симметрией на возможные значения индексов ветвей j и j' , при которых функция (6.54) отлична от нуля. Напомним, что для каждого значения \mathbf{k} индекс j соответствует одному из

допустимых неприводимых представлений группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. Следует также иметь в виду, что классические нормальные координаты $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$ при преобразованиях $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ преобразуются в соответствии с μ -й строкой допустимого неприводимого представления $D^{(\mathbf{k})^{(j)}}$ группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. При переходе к представлению вторичного квантования мы примем, что правила преобразования операторов $A(\mathbf{k}|j_\mu)$ совпадают с правилами преобразования классических величин $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$, которым они соответствуют. Напомним,

что обсуждение этого вопроса и некоторых связанных с ним трудностей содержится в т. 1, § 102. Следовательно, для $A(\mathbf{k}|j_\mu)$ и \mathcal{H} мы можем воспользоваться формулами (т. 1, 86.28), (т. 1, 86.30), (т. 1, 101.1) и (т. 1, 109.24) — (т. 1, 109.35). Итак, рассмотрим действие преобразования симметрии на (6.54) с учетом тех необходимых изменений, которые надо произвести, имея в виду, что преобразуемые величины являются операторами.

Пусть $P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}$ — оператор пространственной группы \mathcal{G} . Действие этого оператора на $A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu)$ дает

$$P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu) P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} = \sum_{\nu\delta'} D^{(\mathbf{k})^{(j)}}(\{\varphi|\mathbf{t}\})_{\nu\delta', \mu\delta} A(\mathbf{k}_{\delta'}|j_\nu), \quad (6.57)$$

где для $A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu)$ использовано правило преобразования величин $Q\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_\delta \\ j_\mu \end{smallmatrix}\right)$. Поскольку $P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}$ по определению представляет собой оператор симметрии полного гамильтониана, имеем

$$P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} \widehat{\mathcal{H}} P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} = \widehat{\mathcal{H}}. \quad (6.58)$$

Рассмотрим теперь преобразование температурной функции Грина (6.54) под действием оператора симметрии кристалла $P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}$. Поскольку $P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}$ — линейный унитарный оператор, не обращая внимания на оператор T_τ , можно записать

$$\begin{aligned} \text{Sp} \{ \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}) A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu)(\tau) A^+(\mathbf{k}_\delta|j'_{\mu'}) (0) \} &= \\ &= \text{Sp} \{ P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}) A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu)(\tau) A^+(\mathbf{k}_\delta|j'_{\mu'}) (0) P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} \} = \\ &= \text{Sp} \{ P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}) P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} A(\mathbf{k}_\delta|j_\mu)(\tau) \times \\ &\quad \times P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}}^{-1} A^+(\mathbf{k}_\delta|j'_{\mu'}) (0) P_{\{\varphi|\mathbf{t}\}} \} = \\ &= \sum_{\nu\delta'} \sum_{\nu\delta''} D^{(\mathbf{k})^{(j)}}(\{\varphi|\mathbf{t}\})_{\nu\delta', \mu\delta} D^{(\mathbf{k})^{(j')}}(\{\varphi|\mathbf{t}\})_{\nu\delta'', \mu'\delta''}^* \times \\ &\quad \times \text{Sp} \{ \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}}) A(\mathbf{k}_{\delta''}|j_\nu)(\tau) A^+(\mathbf{k}_{\delta''}|j'_{\nu'}) (0) \}. \end{aligned} \quad (6.60)$$

Таким образом, при преобразовании, соответствующем оператору $P_{(\varphi|t)}$, однофононная температурная функция Грина преобразуется как базисная функция прямого произведения представлений [46, 47], по которым преобразуются операторные сомножители. В символическом виде имеем

$$\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j), A^+(\mathbf{k}'|j'), \tau) \sim D^{(\mathbf{k})^{(j)}} \otimes D^{(\mathbf{k}')^{(j')*}}. \quad (6.61)$$

Разумеется, поскольку операторы $A(\mathbf{k}|j)$ и $A(\mathbf{k}'|j')$ соответствуют исходным нормальным координатам, они должны преобразовываться по исходным представлениям.

В (6.59) операция Sr приводит к появлению скалярного произведения, а оператор $P_{(\varphi|t)}$ представляет собой «поворот», поэтому функция Грина должна оставаться инвариантной:

$$\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j), A^+(\mathbf{k}'|j'), \tau) \sim D^{(\Gamma)^{(1+)}}. \quad (6.62)$$

Из соотношений (6.61) и (6.62) следует, что если коэффициент приведения

$$(\mathbf{k}j\mathbf{k}'j'|\Gamma(1+)) = 1,$$

то

$$\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j), A^+(\mathbf{k}'|j'), \tau) \neq 0. \quad (6.63)$$

Как и в случае правил отбора для двухфононных процессов, видим, что соотношение (6.62) может выполняться только при $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Ранее этот результат рассматривался как следствие трансляционной инвариантности кристалла. Напомним далее, что, согласно результатам т. 1, § 109, билинейная инвариантная эрмитова квадратичная форма может возникать только в том случае, когда сомножители преобразуются по одной и той же строке одного неприводимого представления. Поэтому выполняется равенство $j = j'$, т. е. отличен от нуля только диагональный элемент

$$\mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j_\mu), A^+(\mathbf{k}|j_\mu), \tau). \quad (6.64)$$

«Смешивание колебаний» происходит в том случае, когда коэффициент приведения (6.63) больше единицы. Так, например, если

$$(\mathbf{k}j\mathbf{k}'j'|\Gamma(1+)) = 2, \quad (6.65)$$

то должны существовать две не равные нулю однофононные температурные функции Грина. Две функции могут возникнуть только в том случае, когда среди представлений, соответствующих \mathbf{k} (или \mathbf{k}'), одно из представлений $D^{(\mathbf{k})^{(j)}}$ или $D^{(\mathbf{k}')^{(j)}}$ встречается дважды. Тогда так же, как это было в аналогичном случае анализа правил отбора для двухфононных переходов, можно составить две линейно независимые билинейные комбинации

операторов $A(\mathbf{k}|j_\mu)$, преобразующиеся по представлению $D^{(\Gamma)(1+)}$. Для нахождения правильных линейных комбинаций необходимо решить систему из двух линейных уравнений.

Таким образом, однофононная температурная функция Грина отражает смешивание тех колебаний, которым соответствуют операторы, преобразующиеся по одной и той же строке одного неприводимого представления. Число различных, не равных нулю однофононных температурных функций Грина при данном \mathbf{k} равно кратности выбранного допустимого неприводимого представления группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. Если кратность представления равна двум или больше двух, то однофононная температурная функция Грина удовлетворяет матричному уравнению Дайсона, которое после преобразования Фурье по времени принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j_\mu), A^+(\mathbf{k}|j'_{\mu'}), i\omega_n) &= \mathcal{G}_0(A(\mathbf{k}|j'_{\mu'}), A^+(\mathbf{k}|j_\mu), i\omega_n) \delta_{j'j} \delta_{\mu\mu'} - \\ &- \beta \sum_{j''\mu''} \mathcal{G}_0(A(\mathbf{k}|j_\mu), A^+(\mathbf{k}|j_\mu), i\omega_n) \Sigma \times \\ &\times (\mathbf{k}j'' | i\omega_n) \mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j''_{\mu''}), A^+(\mathbf{k}|j'_{\mu'}), i\omega_n). \end{aligned} \quad (6.66)$$

Если опустить все несущественные в данном случае индексы, то (6.66) можно переписать в виде

$$\mathcal{G}(\mathbf{k})_{j_\mu j'_{\mu'}} = \mathcal{G}_0(\mathbf{k})_{j_\mu j'_{\mu'}} \delta_{j'j} \delta_{\mu\mu'} - \beta \mathcal{G}_0(\mathbf{k})_{j_\mu j_\mu} \sum_{j''\mu''} (\Sigma(\mathbf{k})_{j_\mu j''_{\mu''}} \mathcal{G}(\mathbf{k})_{j''_{\mu''} j'_{\mu'}}). \quad (6.67)$$

Согласно вышеизложенному, размерность матрицы

$$\mathcal{G}(\mathbf{k})_{j_\mu j'_{\mu'}} \equiv \mathcal{G}(A(\mathbf{k}|j_\mu), A^+(\mathbf{k}|j'_{\mu'}), i\omega_n) \quad (6.68)$$

равна кратности допустимого неприводимого представления $D^{(\mathbf{k})(j)}$ группы $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. Если данное представление $D^{(\mathbf{k})(j)}$ встречается только один раз, то матрица $\mathcal{G}(\mathbf{k})_{j_\mu j'_{\mu'}}$ диагональна.

Для точки общего типа в зоне Бриллюэна, когда группа $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ просто совпадает с группой \mathfrak{T} , должно происходить полное перемешивание колебаний, так что $\mathcal{G}(\mathbf{k})_{j_\mu j'_{\mu'}}$ представляет собой l_s -мерную матрицу; аналогичным образом собственно-энергетическая часть $\Sigma(\mathbf{k})$ будет матрицей такой же размерности.

Эти результаты были использованы для вычисления температурной функции Грина для кристаллов со структурой типа NaCl в работе Валлиса, Ипатовой и Марадудина [6, 7]. Как будет подробно показано в § 20, в кристаллах этой структуры акустические колебания с $\mathbf{k} = 0$ преобразуются по трижды вырожденному векторному представлению. Поэтому в отсутствие макроскопического электрического поля можно было бы ожи-

дать смешивания между акустическими (при $k = 0$) и оптическими (при $k = 0$) колебаниями. Однако можно показать [6, 7], что вследствие инвариантности кристалла (и его потенциальной энергии) относительно бесконечно малых поворотов соответствующая константа взаимодействия обращается в нуль:

$$V^{(3)} \begin{pmatrix} 0 & k' & k'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} = V^{(4)} \begin{pmatrix} 0 & k' & k'' & k''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{pmatrix} = 0, \quad (6.69)$$

где индекс j относится к акустической ветви. Таким образом, акустическая ветвь при векторе k , точно равном нулю, не взаимодействует с оптическими ветвями с $k = 0$, имеющими такую же симметрию. Следовательно, диагональные и недиагональные члены в $\mathcal{G}(0)_{j_\mu, l_\mu}$, где j_μ соответствует акустическим ветвям, равны нулю.

Для оптических ветвей, если не рассматривать длинноволновое макроскопическое поле, должны существовать три равных величины $\mathcal{G}(0)_{o, o}$, где индекс O обозначает оптическое колебание. Однако если учесть эффекты макроскопического электрического поля, то рассуждения, проведенные в § 5 [соотношения (5.38), (5.44)], показывают, что должно происходить снятие вырождения и, следовательно, должны существовать три величины:

$$\mathcal{G}(0)_{TO, TO} \text{ (дважды)}, \quad (6.70)$$

$$\mathcal{G}(0)_{LO, LO} \text{ (один раз)}, \quad (6.71)$$

определяющие температурную функцию Грина. Мы не будем углубляться в детали соответствующих вычислений и рекомендуем читателю обратиться к упомянутым выше работам, в которых предсказания теории сравниваются с экспериментом. Говоря о сравнении с экспериментом (этот вопрос подробно обсуждается цитируемыми выше авторами), желательно иметь в виду, что при температуре $T \ll \Theta_D$ (где Θ_D — температура Дебая) можно считать, что кристалл эффективно имеет температуру $T = 0$. Тогда при учете слабого ангармонического взаимодействия многочастичная теория спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света переходит в теорию «критических точек». Другими словами, большую часть динамических множителей можно приближенно заменить просто на плотность соответствующих состояний, так что вероятность поглощения или рассеяния света пропорциональна плотности состояний.

Таким образом, методика использования симметрии для упрощения классической динамической матрицы (т. 1, § 85) и для вывода правил отбора для двухфононных переходов

может быть применена к задаче нахождения отличных от нуля элементов однофононной температурной функции Грина [10].

Аналогичным образом корреляционные функции более высокого порядка (например, двухфононную температурную функцию Грина) можно упростить, изучая их трансформационные свойства при действии элементов группы \mathcal{G} . Однако для изучения этого вопроса сделано, по-видимому, еще немного; это направление может оказаться перспективным для дальнейших исследований.

г. Микроскопическая теория комбинационного рассеяния света: блоховская картина явления. Обратимся теперь к первому варианту микроскопической теории комбинационного рассеяния света. В последующем изложении мы следуем в основном работе Лаудона [29], которая внесла основополагающий вклад в развитие микроскопической теории. Мы рассмотрим основные положения этой теории, причем особое внимание уделим вопросу о симметрии тензора рассеяния.

Будем рассматривать кристалл и поле излучения как большую систему, помещенную в ящик больших (в предельном случае бесконечно больших) размеров. Вещество и поле излучения рассматриваются как единая система. Для описания системы ионов и электронов будем использовать адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера, а поле излучения будем описывать в представлении вторичного квантования.

Гамильтониан системы можно записать в виде (§ 3)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{EL} + \mathcal{H}_{ER}, \quad (6.72)$$

где \mathcal{H}_M — гамильтониан вещества (системы ионов и электронов), собственными функциями которого мы будем считать функции приближения Борна — Оппенгеймера; \mathcal{H}_R — гамильтониан излучения; слагаемые \mathcal{H}_{EL} и \mathcal{H}_{ER} соответствуют взаимодействию. Гамильтониан без учета взаимодействия запишется в виде

$$\mathcal{H}_0 \equiv \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R. \quad (6.73)$$

Собственные функции гамильтониана (6.73), как в (3.16), можно записать в виде произведения волновой функции излучения и волновой функции вещества:

$$\Psi = |\Psi_{\text{адиабат}}\rangle |\Psi_{\text{изл.}}\rangle. \quad (6.74)$$

Для нашей цели достаточно конкретизировать характер адиабатических состояний, указав квантовые числа электронных и колебательных состояний. Поле излучения мы будем описывать в представлении чисел заполнения, задавая числа фотонов n_1 и n_2 в исходном и конечном состояниях, участвующих в про-

цессе неупругого рассеяния. Таким образом, волновая функция исходного состояния имеет вид

$$\Psi_i = |0; n_0\rangle_M |n_1; n_2 = 0\rangle_R, \quad (6.75)$$

а волновая функция конечного состояния равна

$$\Psi_f = |0; n_0 + 1\rangle_M |n_1 - 1; n_2 = 1\rangle_R. \quad (6.76)$$

В выражениях для волновых функций исходного и конечного состояний индекс 0 соответствует основному электронному состоянию, n_0 — число фононов с энергией $\hbar\omega_0$. Мы рассмотрим стоксову компоненту однофононного спонтанного комбинационного рассеяния света.

В излагаемом подходе совокупность электронных состояний описывается блоховскими волновыми функциями кристалла. Поэтому индекс 0 соответствует случаю обычного диэлектрика, у которого все состояния нижних зон заполнены. Для определенности мы рассмотрим диэлектрик с простыми параболическими зонами, экстремумы валентной зоны и зоны проводимости которого расположены в центре зоны Бриллюэна при $\mathbf{k} = 0$. Такое описание комбинационного рассеяния света основано на использовании блоховских электронных волновых функций. Волновую функцию промежуточного состояния обозначим

$$\Psi_{\text{int}} = |\alpha, n'_0\rangle_M |n_1 n_2\rangle_R, \quad (6.77)$$

где α относится к одному из возбужденных электронных состояний многоэлектронной системы. В частности, возбужденному электронному состоянию диэлектрика соответствует состояние с одним электроном в зоне проводимости и одной дыркой в валентной зоне. Энергию такого состояния обозначим $\hbar\omega_\alpha$. Гамильтониан (6.72) удобно переписать в представлении вторичного квантования.

Фермиевские электронные операторы обозначим

$$c_{\mathbf{k}\rho}, c_{\mathbf{k}\rho}^+, \quad (6.78)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, $\rho = v$ (или c) — индекс зоны, соответствующий валентной зоне (или зоне проводимости). Введенные операторы удовлетворяют соотношениям антикоммутиации

$$\{c_{\mathbf{k}\rho}, c_{\mathbf{k}'\rho'}^+\}_+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\rho\rho'}. \quad (6.79)$$

Фононные бозе-операторы обозначим

$$b_{\mathbf{k}j}, b_{\mathbf{k}j}^+, \quad (6.80)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор фонона, j — индекс ветви. Бозе-операторы фотонов обозначим

$$a_{\eta\sigma}, a_{\eta\sigma}^+, \quad (6.81)$$

где η — волновой вектор, а σ — поляризация фотона. Бозе-операторы удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[b_{k_j}, b_{k'_j}^+]_- = \delta_{k, k'} \delta_{j j'} \quad (6.82)$$

$$[a_{\eta\sigma}, a_{\eta'\sigma'}^+]_- = \delta_{\eta, \eta'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (6.83)$$

Гамильтониан системы без учета взаимодействия записывается в виде

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{k\rho} \varepsilon(\mathbf{k}, \rho) c_{k\rho}^+ c_{k\rho} + \sum \hbar\omega_k \left(b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\eta, \sigma} \hbar\omega(\eta, \sigma) a_{\eta\sigma}^+ a_{\eta\sigma}. \quad (6.84)$$

Здесь первое слагаемое соответствует электронной энергии, причем величина $\varepsilon(\mathbf{k}, \rho)$ равна энергии одноэлектронного блоховского состояния зоны ρ ; второе слагаемое представляет собой энергию фонона в гармоническом приближении; последнее слагаемое равно энергии поля излучения. Энергия двухчастичного состояния диэлектрика [например, состояний α и β в (6.77)], выраженная через энергии одночастичных блоховских состояний $\varepsilon(\mathbf{k}, \rho)$, равна разности между энергией возбужденного электрона и энергией возникшей дырки. Таким образом, разность

$$\hbar\omega_\alpha \equiv \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \rho) - \varepsilon(\mathbf{k}, \rho') \quad (6.85)$$

представляет собой энергию возбужденного электронного состояния, например состояния с одним электроном в зоне проводимости и одной дыркой в валентной зоне: $\rho = c$, $\rho' = v$.

Далее выпишем слагаемые, соответствующие взаимодействию

$$\mathcal{H}_{ER} = \sum_{k\eta} \sum_{v c} f(\mathbf{k}, \eta, v, c) a_{-\eta\sigma} c_{k-\eta, c}^+ c_{kv} + \text{компл. сопр.}, \quad (6.86)$$

где $f(\mathbf{k}, \eta, v, c)$ — функция, определяющая взаимодействие, которую можно записать в виде

$$f(\mathbf{k}, \eta, v, c) = \left(\frac{2\pi}{\omega_\eta \varepsilon_\infty} \right) \langle c | \mathbf{e}_\eta e^{i\eta \cdot \mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} | v \rangle. \quad (6.87)$$

В (6.87) входит матричный элемент межзонного ($v - c$) взаимодействия. Запишем разложение

$$e^{i\eta \cdot \mathbf{r}} = (1 + i\eta \cdot \mathbf{r} + \dots). \quad (6.88a)$$

Если использовать только первый член разложения (6.88a), то (6.87) переходит в выражение, соответствующее дипольному приближению:

$$f(\mathbf{k}, \eta, v, c) = \left(\frac{2\pi}{v_\eta \varepsilon_\infty} \right) \mathbf{e}_\eta \cdot (\mathbf{p})_{cv}. \quad (6.88b)$$

Здесь использована сокращенная запись матричного элемента импульса. Члены более высокого порядка в (6.88а) соответствуют магнитным дипольным, электрическим квадрупольным и т. д. переходам; они играют важную роль в некоторых случаях резонансного рассеяния, однако в этом параграфе мы ими пренебрежем. Слагаемое, соответствующее электрон-фононному взаимодействию, записать труднее, так как для этого необходимо знать механизм взаимодействия. Рассматривая взаимодействие электронов зоны с фононами через потенциал деформации, получим

$$\mathcal{H}_{EL} = \sum g(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \rho, \rho') b_{\mathbf{k}'}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \rho'}^+ c_{\mathbf{k}\rho} + \text{компл. сопр.}, \quad (6.89)$$

где

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \rho, \rho') = \left(\frac{\hbar}{\omega_{\mathbf{k}'}} \right)^{1/2} \langle \rho' | \Xi | \rho \rangle = \left(\frac{\hbar}{\omega_{\mathbf{k}'}} \right)^{1/2} \Xi_{\rho'\rho}. \quad (6.90)$$

В конкретных случаях может быть как $\rho = \rho'$, так и $\rho \neq \rho'$. Члены более высокого порядка будут рассмотрены ниже, в п. ж данного параграфа.

Таким образом, необходимый для расчета однофононного комбинационного рассеяния света гамильтониан в представлении вторичного квантования описывается формулами (6.84), (6.86), (6.87) и (6.89). Ясно, что нам следует описать процесс, при котором происходит переход из состояния Ψ_i в состояние Ψ_f через промежуточные состояния Ψ_{int} . Непосредственная проверка совокупностей операторов, входящих в (6.86) и (6.89), показывает, что для интересующего нас процесса требуется, чтобы совокупность операторов $\mathcal{H}_{ER} \mathcal{H}_{EL} \mathcal{H}_{ER}$, действуя на Ψ_i , давала функцию Ψ_f . Это, очевидно, процесс третьего порядка. Вычисление членов ряда теории возмущений третьего порядка можно выполнить в компактной форме, произведя каноническое преобразование [49]. Рассмотрим для этого не зависящее от времени уравнение Шредингера для полной системы «излучение + вещество»

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad (6.91)$$

где \mathcal{H} — полный гамильтониан. Найдем каноническое преобразование, приводящее к новому гамильтониану \mathcal{H}' и имеющее вид

$$e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} e^{-iS} \Psi = E e^{-iS} \Psi, \quad (6.92)$$

так что

$$\mathcal{H}' = e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} \quad (6.93)$$

и

$$\Psi' = e^{-iS} \Psi. \quad (6.94)$$

Используем теперь хорошо известное операторное тождество

$$e^{-iS}\mathcal{H}e^{iS} = \mathcal{H} - i[S, \mathcal{H}]_- - \frac{1}{2}[S, [S, \mathcal{H}]]_- + \dots \quad (6.95)$$

Выберем функцию S , определяющую преобразование, таким образом, чтобы

$$i[S, \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R]_- = \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{EL}. \quad (6.96)$$

Причина для такого выбора станет ясна из последующего. Нетрудно определить оператор S в явном виде. Будем руководствоваться тем, что должно выполняться соотношение (6.96). Выберем в качестве пробного оператор вида

$$S = \sum_{k\eta\nu c} \varphi_1(k\eta\nu c) g(k\eta\nu c) a_{\eta\nu}^+ c_{k-\eta, c}^+ c_{k, \nu} + \\ + \sum_{kk'pp'} \varphi_2(kk'pp') f(kk'pp') b_{k'}^+ a_{k-k, p'}^+ a_{kp}, \quad (6.97)$$

где φ_1 и φ_2 — неизвестные c -функции. Подставляя (6.97) в (6.96), сразу же получим

$$S = \left(\frac{1}{i}\right) \sum_{kk'pp'} \left\{ \frac{f(kk'pp') b_{k'}^+ c_{k-k', p'}^+ c_{k, p}}{\varepsilon(k, p) - \varepsilon(k-k', p') - \hbar\omega_{k'}} \right\} + \\ + \left(\frac{1}{i}\right) \sum_{k\eta\nu c} \frac{g(k\eta\nu c) a_{-\eta}^+ c_{k-\eta, c}^+ c_{k, \nu}}{\hbar\omega_{-\eta} - (\varepsilon(k-\eta, c) - \varepsilon(k, \nu))} + \text{компл. сопр.} \quad (6.98)$$

Если подставить теперь (6.98) в (6.95), то для преобразованного гамильтониана найдем

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R + i[S, \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{EL}]_- - \frac{1}{2}[S, [S, \mathcal{H}]]_- + \dots \quad (6.99)$$

Рассмотрим теперь преобразованную волновую функцию (6.94)

$$\Psi' = \left(1 - iS - \frac{S^2}{2} + \dots\right) \Psi. \quad (6.100)$$

Поскольку каноническое преобразование в качестве членов наименьшего порядка в (6.99) сохраняет $\mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R$, будем считать, что можно использовать волновые функции в наименьшем порядке:

$$\Psi' \approx \Psi. \quad (6.101)$$

Рассмотрение совокупности операторов, входящих в (6.99), показывает, что слагаемое

$$- \frac{1}{2}[S, [S, \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{EL}]]_-, \quad (6.102)$$

содержащееся в (6.93), имеет требуемый набор операторов. Поэтому, рассматривая (6.102) как возмущение, получим, что ве-

роятность перехода, определяющая сечение комбинационного рассеяния света, равна

$$\omega_{i \rightarrow f} = \sum_f \left| \langle \Psi_f | \left(-\frac{1}{2} \right) [S, [S, \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{EL}]]_- | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (6.103)$$

где $E_f - E_i$ есть разность энергий конечного и начального состояний. Для однофононного комбинационного рассеяния света

$$E_f - E_i = \hbar (\omega_2 + \omega_0 - \omega_1). \quad (6.104)$$

Подставляя теперь (6.102) и (6.98) в (6.103), получим выражение для интенсивности спектра комбинационного рассеяния света

$$\mathcal{I} \sim c(\omega) \sum_{k\eta} \frac{n_1(n_0+1)}{\omega_0\omega_1\omega_2} \left| \xi_{0\eta}^i R_{12}^i(-\omega_1, \omega_2, \omega_0) \right|^2 \times \\ \times \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k} - (\mathbf{k}_2 + \boldsymbol{\eta})) \delta(\omega_2 + \omega_0 - \omega_1). \quad (6.105)$$

В (6.105) $\hat{\xi}_{0\eta}^i$ — вектор поляризации фотона, а R_{12}^i — тензор рассеяния. Тензор рассеяния можно выписать в явном виде в общепринятой форме, предложенной Лаудоном [29]:

$$R_{12}^i(-\omega_1^i, \omega_2, \omega_0) = \\ = \frac{1}{V} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \frac{\rho_{\alpha\beta}^{(2)} \Xi_{\beta\alpha}^i \rho_{\alpha 0}^{(1)}}{(\omega_\beta + \omega_0 - \omega_1)(\omega_\alpha - \omega_1)} + \frac{\rho_{0\beta}^{(1)} \Xi_{\beta\alpha}^i \rho_{\alpha 0}^{(2)}}{(\omega_\beta + \omega_0 + \omega_2)(\omega_\alpha + \omega_2)} + \right. \\ \left. + \frac{\rho_{0\beta}^{(2)} \rho_{\beta\alpha}^{(1)} \Xi_{\alpha 0}^i}{(\omega_\beta - \omega_0 - \omega_1)(\omega_\alpha - \omega_0)} + \frac{\rho_{0\beta}^{(1)} \rho_{\beta\alpha}^{(2)} \Xi_{\alpha 0}^i}{(\omega_\beta + \omega_0 + \omega_2)(\omega_\alpha + \omega_0)} + \right. \\ \left. + \frac{\Xi_{0\beta}^i \rho_{\beta\alpha}^{(2)} \rho_{\alpha 0}^{(1)}}{(\omega_\beta + \omega_2 - \omega_1)(\omega_\alpha - \omega_1)} + \frac{\Xi_{0\beta}^i \rho_{\beta\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha 0}^{(2)}}{(\omega_\beta + \omega_2 - \omega_1)(\omega_\alpha + \omega_2)} \right\}. \quad (6.106)$$

В (6.106) суммирование по α и β выполняется по промежуточным возбужденным электронным состояниям. (Вспомним вывод, приведенный в § 3, где подобные суммы по промежуточным состояниям возникали в обобщенной теории Плачека.) Появление шести слагаемых в (6.106) связано с различным возможным порядком следования операторов в явном выражении для (6.102). Индексами 1, 2, 3 обозначены компоненты x, y, z , $\rho_{\alpha\beta}$ — матричный элемент дипольного момента для перехода между состояниями α и β , $\Xi_{\alpha\beta}^i$ — матричный элемент потенциала деформации.

Теперь можно проанализировать свойства симметрии микроскопического выражения (6.106) для тензора рассеяния. Впервые это сделал Лаудон [29]. Заметим, что оператор $\mathbf{p} \equiv -i\hbar\nabla$ —

чисто мнимый, а оператор потенциала деформации Ξ — чисто вещественный. Поэтому, если электронную волновую функцию, включая спиновую часть, выбрать вещественной (соответствующей вещественному копредставлению, см. т. 1, § 94—100), то матричные элементы удовлетворяют соотношениям

$$p_{\alpha\beta} = -p_{\beta\alpha} \text{ и } \Xi_{\alpha\beta} = \Xi_{\beta\alpha}. \quad (6.107)$$

Кроме того,

$$\omega_2 = \omega_1 - \omega_0. \quad (6.108)$$

Если подставить (6.107), (6.108) в (6.106), то нетрудно получить соотношение симметрии

$$R_{12}(-\omega_1, \omega_2, \omega_0) = R_{21}(-(\omega_1 - \omega_0), \omega_2 + \omega_0, -\omega_0). \quad (6.109)$$

Этот весьма интересный результат устанавливает связь через тензор рассеяния между вероятностью процесса, обращенного во времени (соответствующего антистоксовой компоненте спектра), и вероятностью исходного процесса (соответствующего стоксовой компоненте). Микроскопическая теория показывает, что тензор рассеяния, вообще говоря, не симметричен по индексам декартовых координат 1, 2 (или x, y). Однако, когда частота ω_0 мала по сравнению с $(\omega_\alpha - \omega_1)$ и $(\omega_\alpha - \omega_2)$, т. е. *вдали* от резонанса, имеем

$$R_{12}(-\omega_1, \omega_2, \omega_0) \simeq R_{21}(-\omega_1, \omega_2, \omega_0). \quad (6.110)$$

Таким образом, в этом случае микроскопическая теория при блоховском описании рассеяния позволяет доказать, что тензор рассеяния является симметричным тензором второго ранга. Напомним в связи с этим обсуждение этого вопроса в § 3, в частности соотношение (3.49).

Насколько известно автору, точное соотношение (6.109), являющееся следствием симметрии, или его аналог (см. ниже) при экситонном описании рассеяния, не были до сих пор проверены экспериментально. По-видимому, такую проверку следует провести в эксперименте по резонансному рассеянию света на материале, выбранном таким образом, чтобы можно было установить, будет ли элемент $R_{xy}(-\omega_1, \omega_2, \omega_0)$ равен $R_{yx}(-\omega_1, \omega_2, \omega_0)$. Эквивалентный способ состоит в том, чтобы выяснить, присутствует ли в спектре рассеяния на фонах антисимметричная компонента [например, компонента ($\Gamma 15+$) в кубическом кристалле¹⁾].

д. Микроскопическая теория комбинационного рассеяния света: экситонная картина явления [49]. Вывод, приведенный

¹⁾ Этот способ предложил проф. Х. Билц. Во время написания книги (сентябрь 1974 г.) подготовка к такой проверке, по-видимому, проводилась в нескольких лабораториях.

в предыдущем пункте, имеет недостаток, состоящий в том, что электронные состояния описывались блоховскими функциями. Блоховские функции соответствуют одночастичным состояниям, которые с точки зрения теории многих частиц являются невзаимодействующими. Точнее, электрон и дырка в виртуальном промежуточном состоянии, описываемом блоховскими функциями, не взаимодействуют между собой. Известно, однако, что на самом деле электрон взаимодействует с дыркой посредством экранированного кулоновского взаимодействия. Возникающие при учете этого взаимодействия состояния соответствуют экситонным состояниям системы. Другими словами, для нахождения правильного полного набора состояний электронной системы необходимо учитывать взаимодействие между электронами и дырками. Поэтому теорию, изложенную в п. г, следует переформулировать на экситонной основе. Оказывается, что необходимые формальные изменения в теории сравнительно невелики. Тем не менее при переходе к экситонному описанию возникают некоторые весьма важные качественные изменения результатов; именно их мы и обсудим, во всяком случае в той части, в которой они относятся к предсказаниям для стоксовой компоненты однофононного спонтанного комбинационного рассеяния света.

Основой для рассмотрения комбинационного рассеяния света является гамильтониан, состоящий из гамильтониана свободного излучения, поля фононов и экситонов, а также членов низшего порядка, соответствующих взаимодействию между полями экситонов и фотонов и полями экситонов и фононов. Здесь следует заметить, что при таком выборе гамильтониана мы автоматически включаем в теорию часть важных взаимодействий. Можно было бы, например, возвратиться к началу рассмотрения предыдущего пункта, а именно снова рассмотреть одночастичный гамильтониан (6.84), построенный с помощью блоховских функций:

$$\mathcal{H}_{\text{Блох}} = \sum_{kp} \epsilon(\mathbf{k}, p) c^+(\mathbf{k}, p) c(\mathbf{k}, p).$$

Если теперь учесть двухчастичное кулоновское взаимодействие в виде

$$\mathcal{H}_{EE} = \sum_{k_1 \dots k_4} \sum_{v, c} V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) c^+(\mathbf{k}, v) c^+(\mathbf{k}_2, c) c(\mathbf{k}_3, c) \times \\ \times c(\mathbf{k}_4, v) \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4),$$

то теоретический анализ показывает, что должны образоваться экситоны. Некоторые авторы [50] использовали этот подход, однако, он, по-видимому, не дает никаких преимуществ по сравнению с прямым введением экситонов на первоначальной стадии теоретического рассмотрения.

Таким образом, мы сразу записываем электронную часть гамильтониана через экситонные состояния:

$$\mathcal{H}_{EX} = \sum E_{\lambda\bar{K}}(c, v) \alpha_{\lambda\bar{K}}^+(c, v) \alpha_{\lambda\bar{K}}(c, v), \quad (6.111)$$

где $\alpha_{\lambda\bar{K}}^+(c, v)$ — операторы рождения экситонов, которые, как мы будем считать, удовлетворяют бозевским соотношениям коммутации

$$[\alpha_{\lambda\bar{K}}(c, v), \alpha_{\lambda'\bar{K}'}^+(c', v')]_- = \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\bar{K}\bar{K}'}. \quad (6.112)$$

Энергия $E_{\lambda\bar{K}}(c, v)$ экситона, образованного из состояний параболических зон (c и v) и имеющего «внутреннее» квантовое число λ и волновой вектор \bar{K} , связанный с движением центра масс, в случае связанного состояния равен

$$E_{n, \bar{K}} = E_g + \frac{\hbar^2 \bar{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{R'}{n^2}, \quad (6.113)$$

где $n = 1, 2, \dots$, а в случае состояния сплошного спектра

$$E_{k, \bar{K}} = E_g + \frac{\hbar^2 \bar{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (6.114)$$

где $R' = \mu e^4 / 2\hbar^2 \kappa^2$ — постоянная Ридберга для экситона (κ — диэлектрическая проницаемость), m_e^* и m_h^* — эффективные массы электрона и дырки, E_g — ширина прямой запрещенной зоны, $\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$ — приведенная масса.

Волновую функцию экситона достаточно взять в приближенном виде

$$\Psi_{\lambda\bar{K}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = C e^{i\bar{K} \cdot R} U_\lambda(\beta) \Psi_c(\mathbf{r}_e) \Psi_v(\mathbf{r}_h), \quad (6.115)$$

где

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2} (\mathbf{r}_e + \mathbf{r}_h) \quad (6.116)$$

есть средняя координата электрона и дырки;

$$\beta = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \quad (6.117)$$

есть координата относительного движения электрона и дырки; $U_\lambda(\beta)$ — модулирующая функция, зависящая от внутреннего квантового числа λ ; $\Psi_c(\mathbf{r}_e)$ и $\Psi_v(\mathbf{r}_h)$ — блоховские волновые функции электронов и дырок. Модулирующая функция выбирается с учетом того, что λ может соответствовать дискретным состояниям ($n = 1, 2, \dots$) или состояниям сплошного спектра (зависящим от k). При $k \neq 0$ следует учитывать пространственную дисперсию.

Для описания поля невзаимодействующих фононов и фотонов мы будем использовать те же члены, что и в (6.84). Гамильтониан взаимодействия будет теперь содержать сумму экситон-фононного и экситон-фотонного слагаемых, причем мы будем учитывать лишь члены наимизшего порядка, дающие вклад в комбинационное рассеяние света первого порядка. Они записываются в виде

$$\mathcal{H}_{EXR} = \sum_{\mathbf{k}\eta\nu c} \bar{f}(\mathbf{k}, \eta, \nu, c) \alpha_{\lambda\bar{K}}^+(c, \nu) \alpha_{\eta 0} \delta_{\bar{K}\eta}, \quad (6.118)$$

где \bar{f} — функция, определяющая экситон-фотонное взаимодействие и связанная с исходной функцией электрон-фотонного взаимодействия f из предыдущего пункта соотношением

$$\bar{f}(\mathbf{k}, \eta, \nu, c) = -N^{1/2} \left(\frac{e}{m} \right) \left(\frac{2\pi\hbar}{V\kappa_{\infty}\omega_{\eta}} \right)^{1/2} U_{c, \nu, \lambda, \bar{K}}^*(0) f(\mathbf{k}, \eta, \nu, c). \quad (6.119)$$

Экситон-фононное взаимодействие следует также выразить через экситонные переменные. Это взаимодействие можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{EXL} = \sum \bar{G}(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') \alpha_{\lambda\bar{K}}^+(c, \nu) \alpha_{\lambda'\bar{K}'}(c'\nu') \times \\ \times b_{\mathbf{k}}^+ \delta(\bar{K} - \bar{K}' + \mathbf{k}') + \text{компл. сопр.}, \quad (6.120)$$

где функция, определяющая взаимодействие, равна

$$\bar{G}(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') = \left(\frac{\hbar}{2MN\omega} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{1}{a} \right) \sum_i [\langle c | \Xi | c' \rangle q_e(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') \delta_{\nu\nu'} - \\ - \langle \nu' | \Xi | \nu \rangle q_n(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') \delta_{cc'}], \quad (6.121)$$

где

$$q_e(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') = \\ = \sum_{\beta} U_{c\nu\lambda\bar{K}}^*(\beta) U_{c'\nu'\lambda'\bar{K}'}(\beta) \exp i(\bar{K} - \bar{K}') \cdot \beta, \quad (6.122)$$

$$q_n(c, \nu, \lambda, \bar{K}, c', \nu', \lambda', \bar{K}') = \sum_{\beta} U_{c\nu\lambda\bar{K}}^*(\beta) U_{c'\nu'\lambda'\bar{K}'}(\beta). \quad (6.123)$$

Таким образом, полный гамильтониан в экситонном представлении имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{EX} + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{EXL} + \mathcal{H}_{EXR}, \quad (6.124)$$

где явный вид слагаемых в (6.124) следует из (6.84), (6.118) и (6.120). Структура гамильтониана, описывающего комбинационное рассеяние света через экситоны, вполне аналогична структуре гамильтониана при блоховском описании электронов.

Действительно, опуская все индексы, получаем

$$\mathcal{H} = \sum E\alpha^+ \alpha + \sum \hbar\omega \left(b^+ b + \frac{1}{2} \right) + \sum \hbar\omega \alpha^+ a + \\ + \sum \bar{G}\alpha^+ ab^+ + \sum \bar{f}a\alpha^+ + \text{компл. сопр.} \quad (6.125)$$

Для нахождения сечения комбинационного рассеяния света, соответствующего этому гамильтониану, следует действовать так же, как при блоховском описании. Отметим, что волновые функции, соответствующие веществу, теперь другие. Точнее, отличаются электронные части волновых функций. Все электронные состояния (начальное, конечное и промежуточное) являются экситонными состояниями диэлектрика. Ниже мы используем это утверждение в более конкретной форме. Гамильтониан (6.125) можно преобразовать аналогично тому, как это сделано в предыдущем пункте параграфа, разбивая гамильтониан на невозмущенную часть \mathcal{H}_0 и возмущение \mathcal{H}_1 и выполняя затем каноническое преобразование

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{EX} + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_L = \\ = \sum E\alpha^+ \alpha + \sum \hbar\omega \alpha^+ a + \sum \hbar\omega \left(b^+ b + \frac{1}{2} \right) \quad (6.126)$$

и

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{EXL} + \mathcal{H}_{EXR} = \sum \bar{G}\alpha^+ ab^+ + \sum \bar{f}a\alpha^+. \quad (6.127)$$

Функцию S , определяющую преобразование, в этом случае можно получить заменой электронных операторов c на экситонные операторы α , электронных энергий ϵ на экситонные E , а также заменой функций f , g , определяющих взаимодействие, на \bar{f} и \bar{G} соответственно.

Выражение для интенсивности рассеяния записывается по-прежнему в виде (6.105), но тензор рассеяния R_{12}^i теперь определяется выражением [49]

$$R_{12}^i(-\omega_1, \omega_2, \omega_0) = \frac{N\hbar^2}{V} \sum_{\substack{\lambda c v \\ \lambda' c' v'}} U_{c v \lambda \chi_2}(0) U_{c' v' \lambda' \chi_2 + \eta}^*(0) \langle v | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | c \rangle \times \\ \times \frac{\{q_e \langle c | \mathcal{D}^{(i)} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathcal{D}^{(i)} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | v' \rangle}{[E_{\lambda \chi_2}(c v) - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_0][E_{\lambda' \chi_2 + \eta}(c' v') - \hbar\omega_1]} + \\ + U_{c v \lambda, -\chi_1}(0) U_{c' v' \lambda', \eta - \chi_1}^*(0) \langle v | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | c \rangle \times \\ \times \frac{\{q_e \langle c | \mathcal{D}^{(i)} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathcal{D}^{(i)} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | v' \rangle}{[E_{\lambda, -\chi_1}(c v) + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_0][E_{\lambda', \eta - \chi_1}(c' v') + \hbar\omega_2]} + \\ + U_{c v \lambda - \chi_1}(0) U_{c' v' \lambda', \chi_2 - \chi_1}^*(0) \langle v | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | c \rangle \times$$

$$\begin{aligned}
 & \times \frac{\{q_e \langle c | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathcal{D}^{(i)} | v' \rangle}{[E_{\lambda, -\chi_1}(cv) + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_0][E_{\lambda', \chi_2 - \chi_1}(c'v') + \hbar\omega_0]} + \\
 & + U_{cv\lambda\chi_2}(0) U_{c'v'\lambda', \chi_2 - \chi_1}^*(0) \langle v | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | c \rangle \times \\
 & \times \frac{\{q_e \langle c | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathcal{D}^{(i)} | v' \rangle}{[E_{\lambda\chi_1}(cv) - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_0][E_{\lambda', \chi_2 - \chi_1}(c'v') + \hbar\omega_0]} + \\
 & + U_{cv\lambda\eta}(0) U_{c'v'\lambda', \eta - \chi_1}^*(0) \langle v | \mathcal{D}^{(i)} | c \rangle \times \\
 & \times \frac{\{q_e \langle c | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | v' \rangle}{[E_{\lambda\eta}(cv) - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2][E_{\lambda', \eta - \chi_1}(c'v') + \hbar\omega_2]} + \\
 & + U_{cv\lambda\eta}(0) U_{c'v'\lambda'\chi_2 + \eta}^*(0) \langle v | \mathcal{D}^{(i)} | c \rangle \times \\
 & \times \frac{\{q_e \langle c | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | c' \rangle \delta_{vv'} - q_h \langle v' | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | v \rangle \delta_{cc'}\} \langle c' | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | v' \rangle}{[E_{\lambda\eta}(cv) - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2][E_{\lambda', \chi_2 + \eta}(c'v') - \hbar\omega_1]}. \quad (6.128)
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что суммирование по промежуточным состояниям выполняется по состояниям экситонного спектра, среди которых необходимо учитывать как дискретные уровни, так и состояния континуума. Анализ формулы (6.128) показывает, что свойства симметрии остаются теми же, что и у тензора рассеяния при блоховском описании, хотя некоторые существенные выводы отличаются (см. ниже, п. ж). В (6.128) в соответствии с обозначениями работы [49] потенциал деформации обозначен $\mathcal{D}^{(i)}$, а не $\Xi^{(i)}$.

е. Микроскопическая теория комбинационного рассеяния света: поляритонные состояния. Обращаясь снова к рассмотрению выражений (6.126), (6.127), заметим, что произведенное при экситонном описании рассеяния разбиение полного гамильтониана на невозмущенную часть \mathcal{H}_0 и соответствующую взаимодействию часть \mathcal{H}_1 является произвольным.

Возьмем в качестве гамильтониана нулевого приближения сумму слагаемых, соответствующих свободным экситонам, полю излучения и линейному взаимодействию между ними \mathcal{H}_{EXR} . В таком случае, опуская индексы, имеем

$$\mathcal{H}'_0 = \sum E\alpha^+ \alpha + \sum \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) + \sum \bar{f} \alpha^+ a, \quad (6.129)$$

$$\mathcal{H}'_1 = \mathcal{H} - \mathcal{H}'_0. \quad (6.130)$$

Таким образом, мы производим другое разбиение гамильтониана системы которому соответствует другой способ ее описания, а также другая картина комбинационного рассеяния света.

Значение нового способа разбиения гамильтониана (6.129), (6.130) состоит в том, что он выделяет такой гамильтониан

нулевого приближения (6.129), который можно диагонализировать точно, в результате чего возникают новые смешанные экситон-фотонные возбуждения, называемые теперь поляритонами [18, 51, 52]¹⁾. Так, для системы, описываемой гамильтонианом (6.129), можно найти каноническое преобразование (как оказывается, линейное), которое приводит (6.129) к виду

$$\bar{\mathcal{H}}'_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda\eta} W(\mathbf{k}, \lambda, \eta) A_{\lambda\eta}^+(\mathbf{k}) A_{\lambda\eta}(\mathbf{k}), \quad (6.131)$$

где $A_{\lambda\eta}(\mathbf{k})$ — новые бозе-операторы, удовлетворяющие соотношениям

$$[A_{\lambda\eta}(\mathbf{k}), A_{\lambda'\eta'}^+(\mathbf{k}')]_- = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\eta\eta'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (6.132)$$

Операторы поляритонов $A_{\lambda\eta}(\mathbf{k})$ определяются соотношением

$$A_{\lambda\eta}^+(\mathbf{k}) = \chi(\mathbf{k}) a^+(\mathbf{k}) + \sum_{\lambda'\eta'} \chi_{\lambda'\eta'}(\mathbf{k}) \alpha_{\lambda'\eta'}^+(\mathbf{k}) + \varphi(\mathbf{k}) a(-\mathbf{k}) + \\ + \sum_{\lambda'\eta'} \varphi_{\lambda'\eta'}(\mathbf{k}) \alpha_{\lambda'\eta'}(-\mathbf{k}), \quad (6.133)$$

где c -функции $\varphi(\mathbf{k})$ и $\chi(\mathbf{k})$ находятся из решения уравнения для собственных векторов

$$[\bar{\mathcal{H}}'_0, A_{\lambda\eta}^+]_- = W A_{\lambda\eta}^+. \quad (6.134)$$

Это уравнение определяет также собственные значения энергии $W_{\lambda\eta}(\mathbf{k})$. Наиболее простым как для понимания вопроса, так и с точки зрения расчета оказывается случай единственной экситонной зоны с конечной дисперсией. При этом мы оставляем в (6.129) только слагаемые, соответствующие одному экситону $E_1(\mathbf{k})$. В таком случае возникают только четыре неизвестные функции. Они могут быть найдены точно и определяются выражениями

$$\chi_1 = \left(\frac{k}{W}\right)^{1/2} \bar{f}_1^*(W + E_1) \alpha(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.135)$$

$$\varphi_1 = -\left(\frac{k}{W}\right)^{1/2} \bar{f}_1(W - E_1) \alpha(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.136)$$

$$\chi_0 = 2(ck + W)(kW)^{-1/2}(W^2 - E_1^2) \alpha(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.137)$$

$$\varphi_0 = 2(ck - W)(kW)^{-1/2}(W^2 - E_1^2) \alpha(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.138)$$

¹⁾ Вопрос о поляритонах в связи с рассмотрением фононов, по-видимому, впервые обсуждался Хуан Кунем (см. [18], гл. 7, а также указанную там литературу). Примерно в то же время (1950 г.) Хуан Кунь (частное сообщение автору, май 1973 г.) рассмотрел экситонные поляритоны, однако не дал им специального названия. Популярность поляритонов связана, по-видимому, с появлением работ Фано [51] и Хапфилда [52]. (Поляритонный эффект для фононов был предсказан также Толпыго [184] в 1950 г. — *Прим. ред.*)

где

$$\alpha(\mathbf{k}, \omega) = [(W^2 - E_1^2)^2 + 4E_1 |\bar{f}|^2 k^2]^{1/2}. \quad (6.139)$$

Новые возможные значения энергии системы находятся из точного уравнения для W :

$$\frac{c^2 k^2}{W^2} = 1 + \frac{4k^2 \bar{f}^2}{E_1(\mathbf{k}) [E_1(\mathbf{k})^2 - W^2]}. \quad (6.140)$$

Основной смысл перехода к поляритонным переменным состоит в том, что эти переменные соответствуют в принципе истинным нормальным колебаниям взаимодействующей экситон-фотонной системы. Поэтому следует считать, что фотон, падающий на поверхность кристалла, создает в кристалле поляритон. В кристалле поляритон либо распространяется, либо рассеивается. Процесс комбинационного рассеяния света следует отождествлять именно с процессом рассеяния поляритона [53, 54]. Когда поляритон с частотой ω_1 (соответствующий падающему извне фотону) рассеивается (или распадается) с образованием поляритона с частотой ω_2 (которому соответствует рассеянный фотон, вылетающий из кристалла) и фонона с частотой $\omega_0 = \omega_1 - \omega_2$, это означает, что произошло стоксово комбинационное рассеяние света. Заметим, что, например, в случае поперечных фононов в ионном кристалле возникающий фонон вследствие его взаимодействия с электромагнитным полем также следует рассматривать как поляритонное колебание. Чтобы различать эти случаи, мы будем в первом случае пользоваться термином «экситонный поляритон», во втором — «фононный поляритон». Таким образом, комбинационное рассеяние света можно представить себе как процесс распада:

$$\begin{aligned} &\text{экситонный поляритон } (\omega_1) \rightarrow \\ &\rightarrow \text{экситонный поляритон } (\omega_2) + \text{фононный поляритон } (\omega_0). \end{aligned} \quad (6.141)$$

Наиболее простой метод расчета сечения рассеяния состоит в том, чтобы рассматривать все входящие в (6.141) поляритоны как некие «квазичастицы», а затем использовать для нахождения вероятности перехода частицы (квазичастицы) из начального в конечное состояние «золотое правило» квантовой механики [53, 54]. Гамильтониан возмущения, вызывающего переход, можно записать в виде

$$V^{(3)} = \sum \bar{f}^{(3)} \alpha_{k-\eta}^+ \alpha_{kb} \eta^+ + \text{компл. сопр.}, \quad (6.142)$$

где функция $\bar{f}^{(3)}$, определяющая взаимодействие, зависит от соответствующих переменных. В (6.142) мы записали взаимодействие в виде билинейной функции операторов экситонов и линейной функции операторов фононов. Как показано выше, было бы правильнее преобразовать фононные состояния также

в поляритонные; этому соответствовала бы замена в (6.142) фононных операторов b_n^+ на операторы поляритонов β_n^+ . Мы не станем углубляться в детали такого теоретического анализа.

Теория комбинационного рассеяния света, основанная на поляритонном описании кристалла и соответствующая приведенной выше качественной картине, развивалась целым рядом авторов, начиная с работы Овандера [53]. Недавние теоретические исследования комбинационного рассеяния света, использующие поляритонную картину явления [55—58], выяснили ряд важных особенностей такого подхода. Например, в простейшем варианте теории вероятность перехода при комбинационном рассеянии света в первом борновском приближении пропорциональна величине

$$I \sim \frac{(k_2)^2}{\pi \hbar^2 v_{1g} v_{2g}} |\langle \mathbf{k}_1 | V^{(3)} | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_0 \rangle|^2. \quad (6.143)$$

Величина (6.143) содержит матричный элемент перехода, а также предшествующий ему множитель, пропорциональный объему конечных состояний в фазовом пространстве; v_{1g} (v_{2g}) — групповая скорость исходного (рассеянного) поляритона, равная

$$v_{1g} \equiv v_g(\mathbf{k}_1) = \left(\frac{\partial W}{\partial \mathbf{k}} \right)_n. \quad (6.144)$$

Групповые скорости определяются законом дисперсии $W(\mathbf{k})$, который в свою очередь находится из решения (6.140). И в этом случае следует ожидать, что симметрия величины (6.143) согласуется с симметрией тензора, как и в предыдущих случаях. По-видимому, этот вопрос до настоящего времени не обсуждался (насколько известно автору). Теория поляритонов в ограниченном кристалле развивалась в работе [58].

ж. Резонансное комбинационное рассеяние света и нарушения правил отбора. Появление современных лазеров перестраиваемой частоты открыло новую эру в физике комбинационного рассеяния света. Мы затронем теперь некоторые вопросы, относящиеся к резонансному рассеянию света, для которого появление новых источников излучения оказалось наиболее важным.

Прежде всего следует отметить, что изложенные выше три способа описания рассеяния света (пункты г — е настоящего параграфа) приводят к различным результатам для зависимости интенсивности однофононного комбинационного рассеяния света от частоты падающего излучения ω_1 , если ω_1 приближается к линии или полосе поглощения. Поясним это утверждение. При блоховском описании электронов рассеяние определяется тензором (6.106). Пусть в простейшем случае $\omega_1 \rightarrow \omega_\alpha$ [напомним, что, согласно (6.85), ω_α — разность энергий верхней

валентной зоны и нижней зоны проводимости (ширина запрещенной зоны ω_g]. Тогда в (6.106) одно слагаемое оказывается большим. Рассмотрим случай простых параболических зон, когда $\omega_\alpha = \omega_g + \hbar^2 \bar{K}^2 / 2M$, где \bar{K} — полный волновой вектор а M — суммарная масса электрона и дырки. Будем считать все матричные элементы в резонансной области постоянными и преобразуем сумму по состояниям (α, β) в интеграл по \bar{K} . Тогда при $\omega_1 \sim \omega_g$ получим

$$R_{12}(\omega_1) \sim (p^2 \Xi) [(\omega_g + \omega_0 - \omega_1)^{1/2} - (\omega_g - \omega_1)^{1/2}]. \quad (6.145)$$

При экситонном описании тензор рассеяния имеет вид (6.128). Резонансное поведение в этом случае возникает при $\hbar\omega_1 \rightarrow E_1(\mathbf{k})$, где $E_1(\mathbf{k}) = \hbar\omega_{1s}$ — энергия экситона, соответствующего дискретному уровню экситонной серии с $n = 1$. Снова считая, что все матричные элементы в резонансной области постоянны и что одно из слагаемых в (6.128) растет быстрее остальных, получим

$$R_{12}(\omega_1) \sim (p^2 \Xi) [(\omega_1 - \omega_{1s})(\omega_1 - (\omega_{1s} - \omega_0))]^{-1}. \quad (6.146)$$

Несколько сложнее получить резонансное поведение при поляритонном описании, так как при этом следует делать предположения о частотной зависимости множителей, включающих групповую скорость поляритонов (она определяется законом дисперсии), а также о частотной зависимости коэффициентов преобразования от экситонных и фотонных переменных к поляритонным. Из (6.143) непосредственно следует качественный вывод о том, что интенсивность рассеяния как функция частоты нигде не обращается в бесконечность [54]. В настоящее время данные большинства экспериментов по резонансному комбинационному рассеянию света в диэлектриках, по-видимому, согласуются с результатом (6.146), полученным на основе экситонного описания рассеяния [59, 60].

Обратимся теперь к вопросу, непосредственно связанному с основным содержанием этой книги, а именно к вопросу о нарушении правил отбора вблизи резонанса. Мы ограничимся снова кратким обсуждением. При экситонном описании рассеяния вблизи резонанса основной вклад в однофононное рассеяние дает слагаемое вида

$$\frac{\langle f | \mathcal{H}_{EXR} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{FXL} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{EXR} | i \rangle}{(\omega_1 - \omega_a)(\omega_1 - \omega_b)}, \quad (6.147)$$

где $|i\rangle$, $|f\rangle$ — начальное и конечное состояния, $|a\rangle$, $|b\rangle$ — промежуточные состояния. Эффекты, связанные с симметрией, возникают при рассмотрении матричных элементов в (6.147). Так,

например, если применимо дипольное приближение, то

$$\langle f | \mathcal{H}_{EXR} | b \rangle \sim \langle f | p | b \rangle \cdot \varepsilon \sim D^{(\nu)}. \quad (6.148)$$

Последнее соотношение следует из того, что вектор поляризации ε преобразуется как обычный полярный вектор. Произведение двух таких сомножителей, входящее в (6.147), преобразуется как $D^{(\nu)} \otimes D^{(\nu)}$. В кубическом кристалле

$$[D^{(\nu)}]_2 = D^{(\Gamma)(1+)} \oplus D^{(\Gamma)(12+)} \oplus D^{(\Gamma)(25+)} \oplus D^{(\Gamma)(15+)}. \quad (6.149)$$

Правая часть равенства (6.149) определяет симметрию фононов, которые могут возникать при рассеянии. Отметим, что если произвести симметризацию (что допустимо вдали от резонанса), то представление $D^{(\Gamma)(15+)}$ выпадает, так что в комбинационном рассеянии света должны проявляться лишь фононы с симметрией $(\Gamma 1+)$, $(\Gamma 12+)$, $(\Gamma 25+)$. Это утверждение подтверждается рассмотрением величины $\langle b | \mathcal{H}_{EXL} | a \rangle$.

Нарушение правил отбора вблизи резонанса может произойти в том случае, если дипольный переход запрещен, так что дипольный матричный элемент $\langle f | p | b \rangle$ равен нулю, но квадрупольный матричный элемент отличен от нуля: $\langle f | rp | b \rangle \neq 0$. Тогда, например на частоте, соответствующей квадрупольному переходу $\omega_1 \approx \omega_{1Q}$, в (6.147) вследствие малой величины знаменателя входит отношение $k \langle a | rp | i \rangle \varepsilon / (\omega_1 - \omega_{1Q})$, которое сравнимо по величине с обычным «дипольным» вкладом $\varepsilon \langle a | p | i \rangle / (\omega_1 - \omega_{1S})$. Чтобы различать обычный случай и обсуждаемые нами случаи, рассеяние в условиях, когда как $\langle f | \mathcal{H}_{EXR} | b \rangle$, так и $\langle a | \mathcal{H}_{EXR} | i \rangle$ отличны от нуля уже в дипольном приближении, удобно называть диполь-дипольным комбинационным рассеянием:

$$DD \sim \sum \varepsilon' \langle p \rangle \langle \Xi \rangle \langle p \rangle \varepsilon / \Delta \Omega \Delta \Omega'. \quad (6.150)$$

Если элемент $\langle f | \mathcal{H}_{EXR} | b \rangle$ отличен от нуля в дипольном приближении, а $\langle a | \mathcal{H}_{EXR} | i \rangle$ — в квадрупольном приближении, то такое рассеяние мы будем называть квадруполь-дипольным рассеянием:

$$QD \sim \sum \varepsilon' \langle p \rangle \langle \Xi \rangle \langle Q \rangle \varepsilon k / \Delta \Omega \Delta \Omega'. \quad (6.151)$$

Нарушение правил отбора может быть связано с любым отличным от нуля мультипольным матричным элементом экситон-фотонного взаимодействия, приводящим к мультиполь-дипольному или мультиполь-мультипольному рассеянию.

Рассмотрим нарушение правил отбора при квадруполь-дипольном рассеянии. Если отличны от нуля один квадрупольный и один дипольный матричные элементы, то рассуждения, подобные использованным при выводе (6.148), показывают, что

в рассеянии участвуют фононы с симметрией $D^{(\nu)} \otimes D^{(Q)}$. В кубическом кристалле $D^{(Q)} = D^{(\Gamma)(1+)} \oplus D^{(\Gamma)(12+)} \oplus D^{(\Gamma)(25+)}$. Рассмотрим компоненту квадрупольного момента с симметрией $D^{(\Gamma)(25+)}$. Тогда

$$D^{(\nu)} \otimes D^{(Q)} = D^{(\Gamma)(2-)} \oplus D^{(\Gamma)(12-)} \oplus D^{(\Gamma)(15-)} \oplus D^{(\Gamma)(25-)}. \quad (6.152)$$

Таким образом, каждому представлению в (6.152) соответствует симметрия фононов, разрешенных в $Q(\Gamma 25+)$ - D -рассеянии. Отметим необычность того, что в кубическом кристалле с центром инверсии теперь в спектре комбинационного рассеяния проявляется фонон с симметрией $D^{(\Gamma)(15-)}$. Этот фонон разрешен и в спектре инфракрасного поглощения. Следовательно, в кубическом кристалле с центром инверсии оказывается нарушенным правило «альтернативного запрета» для однофононных процессов. Разумеется, в нормальных условиях фонон с симметрией $D^{(\Gamma)(15-)}$ проявляется только в спектре инфракрасного поглощения, а не в спектре комбинационного рассеяния света (ср. § 4).

Яркой иллюстрацией этих эффектов могут служить данные по резонансному комбинационному рассеянию света в Cu_2O при частоте падающего лазерного излучения, близкой к частоте желтой экситонной линии [61]. В этом случае в спектре рассеяния проявляются все фононы, перечисленные в (6.152).

Поляризационные свойства рассеянного излучения сильно отличаются от свойств при обычном DD -рассеянии, которые обсуждались в § 5. Причина различия в поляризационных явлениях ясна из (6.151). Интенсивность рассеянного излучения, или сечение рассеяния в резонансных условиях пропорциональны величине

$$\sum_{j\sigma} \left| \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{2\alpha} P_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma) \varepsilon_{1\beta} k_{1\gamma} \right|^2, \quad (6.153)$$

где $P_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma)$ — тензор рассеяния (тензор третьего ранга). Рассеяние на колебании ($j\sigma$) [симметрия которого должна соответствовать (6.152)] зависит от волнового вектора падающего излучения k_1 . Имеются таблицы соответствующих матриц [25, 26]. Ясно, что тензор $P_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma)$ должен отличаться от обычного тензора рассеяния $P_{\alpha\beta}(j\sigma)$, определяющего разрешенное комбинационное рассеяние (см. § 5). На основании предыдущего можно отметить, что причиной дополнительной анизотропии комбинационного QD -рассеяния света является анизотропия матричных элементов квадрупольного момента, определяющего взаимодействие с излучением.

Другим примером нарушения правил отбора в резонансном рассеянии может служить случай, когда отличный от нуля член наименьшего порядка в экситон-фононном матричном элементе

$\langle b | \mathcal{H}_{EXL} | a \rangle$ пропорционален волновому вектору фонона q . При этом

$$\langle b | \mathcal{H}_{EXL} | a \rangle \sim q \Xi^{(1)}. \quad (6.154)$$

Возвращаясь к теории обычного DD -рассеяния, рассмотрим случай, когда достаточно учесть вклад одного канала рассеяния. Тогда вместо (6.150) получим

$$\varepsilon' \langle p \rangle q \Xi^{(1)} \langle p \rangle \varepsilon \frac{1}{\Delta \Omega \Delta \Omega'}. \quad (6.155)$$

Выясняя причины нарушения правил отбора, заметим, что, для того чтобы величина $\Xi^{(1)}$ была отлична от нуля, соответствующий фонон должен иметь симметрию $D^{(q)} \sim D^{(v)}$, так как q — полярный вектор. Действительно, $\Xi^{(1)}$ представляет собой матричный элемент билинейного по экситонным и фононным операторам члена в разложении экситон-фононного взаимодействия:

$$q \Xi^{(1)} = \langle a | \left(\partial^2 \mathcal{H}_{EXL} / \partial q \partial Q \left(\begin{matrix} k \\ j \end{matrix} \right) \right)_0 Q \left(\begin{matrix} k \\ j \end{matrix} \right) | b \rangle q. \quad (6.156)$$

Поэтому такой механизм нарушения правил отбора эффективен только для «полярных оптических» колебаний $Q \left(\begin{matrix} k \\ j \end{matrix} \right) \sim D^{(v)}$, так как только для таких колебаний оказывается инвариантной билинейная комбинация $\left\{ q Q \left(\begin{matrix} k \\ j \end{matrix} \right) \right\}$ (полный гамильтониан \mathcal{H}_{EXL} также является инвариантом). В кубическом кристалле требуемым условием удовлетворяет фонон с симметрией $D^{(\Gamma)} (15^-)$, так что и в этом случае нарушается правило альтернативного запрета.

Очевидно также, что в этом случае интенсивность рассеяния пропорциональна

$$\sum_{\sigma} \left| \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma) \varepsilon_{1\beta} q_{\gamma} \right|^2, \quad (6.157)$$

где индекс $j = v$ фиксирован, а суммирование выполняется по всем компонентам представления; $Q_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma)$ — соответствующий тензор рассеяния, тесно связанный с тензором $P_{\alpha\beta\gamma}(j\sigma)$ в (6.153).

Более детальное изучение показывает, что оба отмеченных выше механизма нарушения правил отбора могут проявляться одновременно; следует ожидать, что это может наблюдаться в эксперименте.

Вопрос о нарушении правил отбора в условиях резонанса исследуется особенно интенсивно; поэтому для ознакомления с его современным состоянием следует обратиться к текущей литературе.

Теория пространственных групп алмаза и каменной соли

§ 7. Введение

В этой главе мы применим общую теорию пространственных групп к двум структурам — алмаза и каменной соли, — представляющим в настоящее время наибольший интерес как с точки зрения теории, так и в экспериментальном отношении. Эти группы, помимо того интереса, который они представляют сами по себе, могут служить также прототипами при изучении любой несимморфной или симморфной пространственной группы.

В последующих параграфах мы рассмотрим геометрию этих пространственных групп, неприводимые представления и правила отбора, в частности методику вычисления коэффициентов приведения. Разумеется, мы не могли выписать здесь *все* эти коэффициенты; вместо этого мы стремимся пояснить суть методики на целом ряде примеров вычисления различных коэффициентов разными методами. После этого читатель сможет использовать другие имеющиеся в литературе таблицы, а при отсутствии таковых построить их с помощью излагаемых здесь методов.

Основное внимание мы уделяем вычислению правил отбора, необходимых в таких приложениях динамики решетки, как оптическое поглощение и рассеяние. По этой причине не обсуждаются двузначные (спинорные) представления. Однако их можно получить непосредственным обобщением излагаемых методов. Рассматриваются некоторые следствия симметрии по отношению к обращению времени.

Помимо динамики решетки, материал этой главы применим и к таким процессам, определяющим электропроводность, как междолинное и внутримолинное рассеяние электрона (или дырки); мы укажем некоторые приложения такого типа.

§ 8. Геометрия пространственных групп алмаза и каменной соли

Геометрию этих двух групп удобно рассматривать совместно. Для определения пространственной группы \mathcal{G} необходимы образующие элементы группы трансляций \mathcal{T} и представители

смежных классов $\{\varphi|\tau(\varphi)\}$ разложения по фактор-группе \mathcal{G}/\mathcal{L} . Рассматриваемые группы [64]

$$O_h^5 - Fm\bar{3}m \text{ (NaCl)} \quad (8.1)$$

и

$$O_h^7 - Fd\bar{3}m \text{ (алмаз)} \quad (8.2)$$

имеют одинаковую группу трансляций — гранецентрированную кубическую решетку, которую мы обозначим \mathcal{L} или F . Группа трансляций определяется тремя векторами элементарной ячейки:

$$t_{xy} = t_1, \quad t_{xz} = t_2, \quad t_{yz} = t_3, \quad (8.3)$$

где, например,

$$t_{xy} = \frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{2} a_2$$

и a_1, a_2, a_3 — ортонормированный набор базисных векторов кубической ячейки: $|a_i| = a, i = 1, 2, 3$. В табл. 1 собрана соответствующая информация; там же приведен набор фурье-векторов $2\pi B_j$, где B_j — вектор обратной решетки. Как было показано в т. 1, § 20, набор фурье-векторов $2\pi B_j$ используется при построении базиса неприводимых представлений группы трансляций \mathcal{L} .

Таблица 1

Гранецентрированная кубическая группа трансляций

| | |
|-----------------------------|---|
| Векторы кубической ячейки | $a_1 = (1, 0, 0) a$ $a_2 = (0, 1, 0) a$ $a_3 = (0, 0, 1) a$ |
| Векторы элементарной ячейки | $t_{xy} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) a = t_1$ $t_{xz} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) a = t_2$ $t_{yz} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) a = t_3$ |
| Фурье-векторы | $2\pi B_1 = (1, 1, -1) (2\pi/a)$ $2\pi B_2 = (1, -1, 1) (2\pi/a)$ $2\pi B_3 = (-1, 1, 1) (2\pi/a)$ $2\pi B_j \cdot t_i = 2\pi \delta_{ij}$ |

Операторы поворотов φ , входящие в определение элементов смежных классов, одинаковы для обеих групп, так как фактор-группы \mathcal{G}/\mathcal{L} в обоих случаях изоморфны O_h . В табл. 2 приведены операции поворотной симметрии группы O_h .

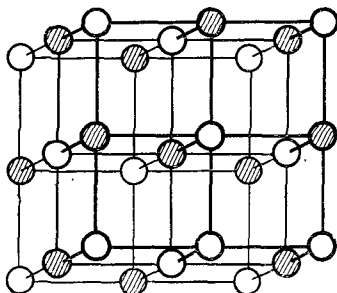
Таблица 2

Поворотные элементы симметрии для решеток алмаза и каменной соли¹⁾; для алмаза $\tau_1 = (1, 1, 1) a/4$

| Элемент $\{\Phi 0\}$ для алмаза и NaCl | | Элемент $\{\Phi \tau_1\}$ для алмаза, элемент $\{\Phi 0\}$ для NaCl | |
|--|-------------------------|--|-------------------------------|
| $\Phi_1 = \varepsilon$ | $x \ y \ z$ | $\Phi_{25} = i$ | $\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}$ |
| $\Phi_2 = \delta_{2x}$ | $x \ \bar{y} \ \bar{z}$ | $\Phi_{26} = \rho_x$ | $\bar{x} \ y \ z$ |
| $\Phi_3 = \delta_{2y}$ | $\bar{x} \ y \ \bar{z}$ | $\Phi_{27} = \rho_y$ | $x \ \bar{y} \ z$ |
| $\Phi_4 = \delta_{2z}$ | $\bar{x} \ \bar{y} \ z$ | $\Phi_{28} = \rho_z$ | $x \ y \ \bar{z}$ |
| $\Phi_5 = \sigma_{4x}$ | $\bar{x} \ z \ \bar{y}$ | $\Phi_{29} = \delta_{4x}$ | $x \ \bar{z} \ y$ |
| $\Phi_6 = (\sigma_{4x})^{-1}$ | $\bar{x} \ \bar{z} \ y$ | $\Phi_{30} = (\delta_{4x})^{-1}$ | $x \ z \ \bar{y}$ |
| $\Phi_7 = \sigma_{4y}$ | $\bar{z} \ \bar{y} \ x$ | $\Phi_{31} = \delta_{4y}$ | $z \ y \ \bar{x}$ |
| $\Phi_8 = (\sigma_{4y})^{-1}$ | $z \ \bar{y} \ \bar{x}$ | $\Phi_{32} = (\delta_{4y})^{-1}$ | $\bar{z} \ y \ x$ |
| $\Phi_9 = \sigma_{4z}$ | $y \ \bar{x} \ \bar{z}$ | $\Phi_{33} = \delta_{4z}$ | $\bar{y} \ x \ z$ |
| $\Phi_{10} = (\sigma_{4z})^{-1}$ | $\bar{y} \ x \ \bar{z}$ | $\Phi_{34} = (\delta_{4z})^{-1}$ | $y \ \bar{x} \ z$ |
| $\Phi_{11} = \rho_{xy}$ | $\bar{y} \ \bar{x} \ z$ | $\Phi_{35} = \delta_{2xy}$ | $y \ x \ \bar{z}$ |
| $\Phi_{12} = \rho_{x\bar{y}}$ | $x \ y \ z$ | $\Phi_{36} = \delta_{2x\bar{y}}$ | $\bar{y} \ \bar{x} \ \bar{z}$ |
| $\Phi_{13} = \rho_{xz}$ | $\bar{z} \ y \ \bar{x}$ | $\Phi_{37} = \delta_{2xz}$ | $z \ \bar{y} \ x$ |
| $\Phi_{14} = \rho_{x\bar{z}}$ | $z \ y \ x$ | $\Phi_{38} = \delta_{2x\bar{z}}$ | $\bar{z} \ \bar{y} \ \bar{x}$ |
| $\Phi_{15} = \rho_{yz}$ | $x \ \bar{z} \ \bar{y}$ | $\Phi_{39} = \delta_{2yz}$ | $\bar{x} \ z \ y$ |
| $\Phi_{16} = \rho_{y\bar{z}}$ | $x \ z \ y$ | $\Phi_{40} = \delta_{2y\bar{z}}$ | $\bar{x} \ \bar{z} \ \bar{y}$ |
| $\Phi_{17} = \delta_{3xyz}$ | $y \ z \ x$ | $\Phi_{41} = \sigma_{6xyz}$ | $\bar{y} \ \bar{z} \ \bar{x}$ |
| $\Phi_{18} = (\delta_{3xyz})^{-1}$ | $z \ x \ y$ | $\Phi_{42} = (\sigma_{6xyz})^{-1}$ | $\bar{z} \ \bar{x} \ \bar{y}$ |
| $\Phi_{19} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}$ | $\bar{z} \ x \ \bar{y}$ | $\Phi_{43} = \sigma_{6\bar{x}\bar{y}z}$ | $z \ \bar{x} \ y$ |
| $\Phi_{20} = (\delta_{3\bar{x}\bar{y}z})^{-1}$ | $y \ \bar{z} \ \bar{x}$ | $\Phi_{44} = (\sigma_{6\bar{x}\bar{y}z})^{-1}$ | $\bar{y} \ z \ x$ |
| $\Phi_{21} = (\delta_{3x\bar{y}\bar{z}})$ | $z \ \bar{x} \ \bar{y}$ | $\Phi_{45} = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}$ | $\bar{z} \ x \ y$ |
| $\Phi_{22} = (\delta_{3x\bar{y}\bar{z}})^{-1}$ | $\bar{y} \ \bar{z} \ x$ | $\Phi_{46} = (\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}})^{-1}$ | $y \ z \ \bar{x}$ |
| $\Phi_{23} = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}$ | $\bar{z} \ \bar{x} \ y$ | $\Phi_{47} = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}$ | $z \ x \ \bar{y}$ |
| $\Phi_{24} = (\delta_{3x\bar{y}\bar{z}})^{-1}$ | $\bar{y} \ z \ \bar{x}$ | $\Phi_{48} = (\sigma_{6x\bar{y}\bar{z}})^{-1}$ | $y \ \bar{z} \ x$ |

¹⁾ Для структуры алмаза O_h^7 и каменной соли O_h^5 начало координат выбрано в узле, занятом атомом [64].

Чтобы полностью определить рассматриваемые пространственные группы, необходимо перечислить представителей смежных классов. Для решетки каменной соли это сделать не-



Фиг. 1. Элементарная ячейка кристаллов со структурой каменной соли [65].

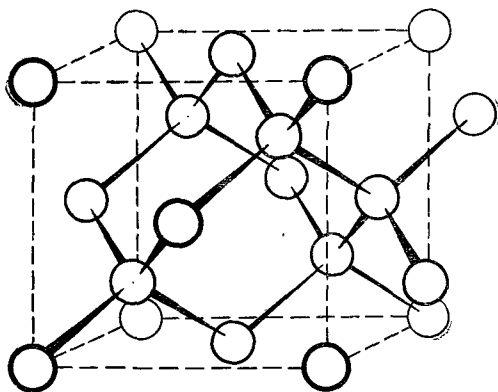
трудно, поскольку группа симморфна. Набор представителей смежных классов в этом случае имеет вид

$$\{\epsilon|0\}, \dots, \{\varphi|0\}, \dots, \{\varphi_{48}|0\}, \quad (8.4)$$

т. е. в разложении по смежным классам

$$\{\epsilon|0\} \mathfrak{X}, \dots, \{\varphi|0\} \mathfrak{X}, \dots, \{\varphi_{48}|0\} \mathfrak{X} = O_h^5 \quad (8.5)$$

ни один из элементов пространственной группы не содержит нетривиальных трансляций. Таким образом, набор представите-



Фиг. 2. Элементарная ячейка кристаллов со структурой алмаза [65].

лей смежных классов сам образует точечную группу O_h . Другими словами, группа $O_h^5 = Fm\bar{3}m$ представляет собой расщепляемое расширение \mathfrak{X} при помощи группы O_h (т. 1, § 8).

В случае пространственной группы алмаза O_h^7 поворотные элементы левого столбца табл. 2 образуют группу, изоморфную точечной группе T_d , и являются представителями смежных классов, не содержащих нетривиальных трансляций, а остальные 24 элемента включают одну и ту же нетривиальную трансляцию $\tau_1 = (1, 1, 1)a/4$. Таким образом, разбиение группы на смежные классы в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} \{\varepsilon | 0\} \mathfrak{Z}, \dots, \{\varphi_{24} | 0\} \mathfrak{Z}, \\ \{i | \tau_1\} \mathfrak{Z}, \dots, \{\varphi_{48} | \tau_1\} \mathfrak{Z}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Очевидно, этот набор представителей смежных классов не является замкнутым по отношению к умножению. Следовательно, группа $O_h^7 = Fd\bar{3}m$ есть более общее, а именно, центральное расширение \mathfrak{Z} при помощи O_h (т. 1, § 9). Однако набор первых 24 представителей из (8.6) образует пространственную группу $T_d^2 = F\bar{4}3m$.

Элементарные ячейки кристаллов каменной соли и алмаза показаны на фиг. 1 и 2.

§ 9. Неприводимые представления группы O_h^5

Наша первая задача — выделить набор всех волновых векторов внутри и на поверхности первой зоны Бриллюэна, необходимых для построения звезды волнового вектора, а затем — полных неприводимых представлений. Первая зона Бриллюэна для группы \mathfrak{Z} показана на фиг. 3.

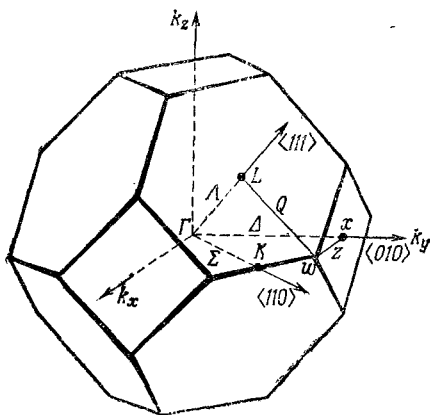
Очевидно, имеется большое число волновых векторов, расположенных в точках высокой симметрии, на осях или в плоскостях симметрии. Эти векторы перечислены в табл. 3. При этом выбран один вектор из каждой звезды и его координаты выписаны в явном виде. Согласно определению, данному в т. 1, § 32 [см. (32.10)], этот вектор является каноническим волновым вектором своей звезды. Изучения фононов, симметрия которых задается векторами (и их звездами), соответствующими критическим точкам, оказывается достаточно для объяснения основных экспериментальных результатов по инфракрасному поглощению и комбинационному рассеянию света в совершенных и несовершенных кристаллах (см. гл. 3 и 4).

Следующий шаг нашей программы — определение пространственной группы каждого из канонических волновых векторов k . Поскольку группа O_h^5 симморфна, ясно, что все ее подгруппы, являющиеся частными группами волновых векторов $\mathfrak{G}(k)$, также симморфны. Следовательно, в каждом случае фактор-группа любого k

$$\mathfrak{G}(k)/\mathfrak{Z} = \mathfrak{P}(k) \quad (9.1)$$

является точечной группой, представляющей собой подгруппу O_h . Поэтому достаточно перечислить все необходимые точечные группы и их неприводимые представления для каждого канонического волнового вектора k .

Выписав неприводимые представления всех точечных групп $\mathfrak{P}(k)$, мы получим матрицу блока (11) полной матрицы неприводимого представления $D^{(*)k}(m)$. После этого легко с помощью (т. 1, 36.14) или соответствующего уравнения для характеров (т. 1, 37.3) получить систему характеров неприводи-



Фиг. 3. Зона Бриллюэна для гранцентрированной кубической группы трансляций [66].

мых представлений полной группы для любого элемента группы \mathfrak{G} .

Для иллюстрации рассмотрим для решетки каменной соли [66, 67] вычисление системы характеров неприводимых представлений полной группы, соответствующей звездам Γ , $*X$, $*L$. Благодаря особым свойствам правил отбора для этих звезд оказывается возможным изучить целый ряд процессов, используя только эти системы характеров. Для изучения оптических процессов, связанных с другими звездами, канонические векторы которых перечислены в табл. 3, нам понадобятся при вычислении различных матричных элементов также полные матрицы этих неприводимых представлений. Для таких случаев мы представим результаты в форме таблиц правил отбора.

Начнем с волнового вектора $k = \Gamma = (0, 0, 0)$. Очевидно, пространственная группа точки Γ есть $\mathfrak{G}(\Gamma) = \mathfrak{G}$, т. е. полная пространственная группа. Группа трансляций $\mathfrak{T}(\Gamma) = \mathfrak{T}$ совпа-

дает с полной трансляционной группой. Следовательно, фактор-группа

$$\mathfrak{G}(\Gamma)/\mathfrak{T}(\Gamma) = \mathfrak{F}(\Gamma) = O_h \quad (9.2)$$

является полной точечной группой пространственной группы O_h^5 . Неприводимые представления точечной группы O_h хорошо известны; мы приводим их характеры в табл. 4. Отметим, что, поскольку каждая операция трансляции имеет в этом представлении вид единичной матрицы, табл. 4 дает на самом деле неприводимые представления полной пространственной группы, включая и трансляции. Другими словами, каждая из операций поворота Φ в таблице является полным смежным классом $\{\Phi|0\}\mathfrak{T}$ группы \mathfrak{G} .

Таблица 3

Координаты точек зоны для решеток алмаза и каменной соли

| Точка | Координаты ¹⁾ | Кратность |
|-----------|--|-----------|
| Γ | (0, 0, 0) (1/a) | 1 |
| X | (2 π , 0, 0) (1/a) | 3 |
| L | (π , π , π) (1/a) | 4 |
| W | (2 π , 0, $-\pi$) (1/a) | 6 |
| Δ | (κ , 0, 0) (1/a) | 6 |
| Λ | (κ , κ , κ) (1/a) | 8 |
| Z | (2 π , 0, κ) (1/a) | 12 |
| Σ | (κ , κ , 0) (1/a) | 12 |
| G | (2 π , κ , κ) (1/a) | 12 |
| M | (κ_1 , κ_1 , κ_2) (1/a) | 24 |
| Q | (κ , π , 2 $\pi - \kappa$) (1/a) | 24 |
| N | (κ_1 , κ_2 , 0) (1/a) | 24 |
| P | (κ_1 , κ_2 , 2 π) (1/a) | 24 |
| k | (κ_1 , κ_2 , κ_3) (1/a) | 48 |

¹⁾ Координаты даются в компонентах проекций векторов на оси куба.

Рассмотрим $*L$. Обозначим через L_1 канонический вектор из табл. 3. Тогда лучи $*L$ суть

$$\begin{aligned} L_1 &= (1, 1, 1) \pi/a, & L_2 &= (1, -1, -1) \pi/a, \\ L_3 &= (-1, 1, -1) \pi/a, & L_4 &= (-1, -1, 1) \pi/a, \end{aligned} \quad (9.3)$$

и

$$*L = \{L_1, L_2, L_3, L_4\}. \quad (9.4)$$

Таблица 4

Неприводимые представления группы O_n ; $\Gamma^{(m)} = \mathfrak{G}(\Gamma)/\mathfrak{Z}$

| m | ϵ | $8\delta_{3xyz}$ | $3\delta_{2x}$ | $6\delta_{4x}$ | $6\delta_{2xy}$ | i | $8\sigma_{6xyz}$ | $3\rho_x$ | $6\sigma_{4x}$ | $6\rho_{xy}$ |
|---------|------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|---------|------------------|-----------|----------------|--------------|
| $1\pm$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| $2\pm$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| $12\pm$ | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | ± 2 | ∓ 1 | ± 2 | 0 | 0 |
| $15\pm$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | ± 3 | 0 | ∓ 1 | ± 1 | ∓ 1 |
| $25\pm$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | ± 3 | 0 | ∓ 1 | ∓ 1 | ± 1 |

Обозначения представлений в этой таблице и работе [66] находятся в следующем соответствии: $\Gamma^{1+} = \Gamma_1$, $\Gamma^{2+} = \Gamma_2$, $\Gamma^{12+} = \Gamma_{12}$, $\Gamma^{15+} = \Gamma'_{15}$, $\Gamma^{25+} = \Gamma'_{25}$, $\Gamma^{1-} = \Gamma'_1$, $\Gamma^{2-} = \Gamma'_2$, $\Gamma^{12-} = \Gamma'_{12}$, $\Gamma^{15-} = \Gamma_{15}$, $\Gamma^{25-} = \Gamma_{25}$.

Используя табл. 2, находим следующие собственные и несобственные повороты, относительно которых L_1 остается инвариантным (с точностью до $2\pi B_j$):

$$\epsilon, \rho_{x\bar{y}}, \rho_{x\bar{z}}, \rho_{y\bar{z}}, \delta_{3xyz}, \delta_{3xy\bar{z}}, i, \delta_{2x\bar{y}}, \delta_{2x\bar{z}}, \delta_{2y\bar{z}}, \sigma_{6xyz}, \sigma_{6xy\bar{z}}^{-1} \equiv \mathfrak{P}(L_1). \quad (9.5)$$

Выбрав эти повороты в качестве представителей смежных классов $\{\varphi|0\}$ и комбинируя их с \mathfrak{Z} , получаем пространственную группу $\mathfrak{G}(L_1)$. Тогда полную пространственную группу \mathfrak{G} можно записать в виде разложения по смежным классам $\mathfrak{G}(L_1)$:

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}(L_1) + \{\delta_{2x}|0\} \mathfrak{G}(L_1) + \{\delta_{2y}|0\} \mathfrak{G}(L_1) + \{\delta_{2z}|0\} \mathfrak{G}(L_1). \quad (9.6)$$

Займемся теперь определением неприводимых представлений пространственной группы $\mathfrak{G}(L_1)$. Заметим прежде всего, что группа трансляций $\mathfrak{Z}(L_1)$ определена как набор всех R_L , таких, что

$$k \cdot R_L = L_1 \cdot R_L = 2\pi n, \quad (9.7)$$

где n — произвольные целые числа. Из определения L_1 имеем для любой трансляции R_L в \mathfrak{Z}

$$l_1 + l_2 + l_3 = 2n, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (9.8a)$$

или

$$l_1 + l_2 + l_3 = 2n + 1, \quad n = 0, 1, \dots \quad (9.8b)$$

Таким образом, все трансляции $\{\epsilon|R_L\}$, обладающие свойствами (9.8a) и (9.8b), отображаются в $\mathfrak{G}(L_1)$ соответственно на единичную матрицу и на единичную матрицу, умноженную на -1 .

Следовательно, полную группу трансляций \mathfrak{T} можно разбить на смежные классы относительно $\mathfrak{T}(\mathbf{L}_1)$ следующим образом:

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}(\mathbf{L}_1) + \{\mathbf{e} | \mathbf{R}'_L\} \mathfrak{T}(\mathbf{L}_1). \quad (9.9)$$

Любой элемент смежного класса, представителем которого является $\{\mathbf{e} | \mathbf{R}'_L\}$, представляется диагональной матрицей с элементами

$$\exp(i\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{R}'_L) = -1, \quad (9.10)$$

поскольку можно выбрать

$$\{\mathbf{e} | \mathbf{R}'_L\} = \{\mathbf{e} | \mathbf{t}_{xy}\}, \quad (9.11)$$

и поэтому

$$\mathbf{t}_{xy} \cdot \mathbf{L}_1 = \pi. \quad (9.12)$$

Далее мы разложим $\mathfrak{G}(\mathbf{L}_1)$ по смежным классам относительно $\mathfrak{T}(\mathbf{L}_1)$. Представители смежных классов $\mathfrak{G}(\mathbf{L}_1)$ в этом разложении принадлежат к следующим типам:

$$\{\varphi_{L_1} | 0\}, \quad \{\varphi_{L_1} | \mathbf{t}_{xy}\}, \quad (9.13)$$

где φ_{L_1} — один из поворотов (9.5). Тогда малая группа волнового вектора \mathbf{L}_1 есть $\mathfrak{G}(\mathbf{L}_1)/\mathfrak{T}(\mathbf{L}_1)$ и имеет порядок 24.

Ясно, что неприводимые представления группы $\mathfrak{G}(\mathbf{L}_1)/\mathfrak{T}(\mathbf{L}_1)$ просто связаны с представлениями точечной группы $\mathfrak{F}(\mathbf{L}_1) = D_{3d}$ [68]. Таким образом, для допустимого неприводимого представления $D^{(L_1)(m)}$ группы $\mathfrak{G}(\mathbf{L}_1)$ имеем в соответствии с (9.10)

$$\begin{aligned} D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | \mathbf{t}_{xy}\}) &= D^{(L_1)(m)}(\{\mathbf{e} | \mathbf{t}_{xy}\}) D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | 0\}) = \\ &= (-1) D^{(L_1)(m)}(\{\mathbf{e} | 0\}) D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | 0\}) = -D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | 0\}). \end{aligned} \quad (9.14)$$

Следовательно, необходимо рассмотреть только неприводимые представления точечной группы D_{3d} . Другой возможный способ формулировки этого результата заключается в утверждении, что матричная группа $D^{(L_1)(m)}$, состоящая из матриц

$$D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | 0\}) \text{ и } D^{(L_1)(m)}(\{\varphi_{L_1} | \mathbf{t}_{xy}\}), \quad (9.15)$$

изоморфна прямому произведению групп $C_2 \otimes D_{3d}$. Таким образом, добавление трансляций тривиально, если мы располагаем всеми неприводимыми представлениями группы $\mathfrak{F}(\mathbf{L}_1) = D_{3d}$. В табл. 5 приводятся характеры неприводимых представлений точечной группы $\mathfrak{F}(\mathbf{L}_1)$.

Чтобы получить таблицу характеров неприводимых представлений полной группы $D^{(\star L)(m)}$ исходя из $D^{(L_1)(m)}$, мы

воспользуемся результатами т. 1, § 37. Соответствующая формула (т. 1, 37.3) имеет вид

$$\chi^{(*L)(m)}(\{\varphi_p|0\}) = \sum_{\sigma} \dot{\chi}^{(L_i)(m)}(\{\varphi_{\sigma}|0\}^{-1} \{\varphi_p|0\} \{\varphi_{\sigma}|0\}), \quad (9.16)$$

где $\{\varphi_{\sigma}|0\}$ — представители смежных классов, входящие в (9.6), а φ_p — общий элемент группы \mathfrak{G} . Теперь необходимо построить сопряженные элементы для множества всех элементов группы \mathfrak{G} , причем построение осуществляется представителями смежных классов $\{\varphi_{\sigma}|0\}$ из (9.6). Результат, который может быть легко получен, приведен в табл. 6. Имея таблицы сопряженных элементов (табл. 6) и характеров группы (табл. 5), мы теперь можем построить таблицу характеров полного неприводимого представления. В табл. 7 приведена система характеров представителей смежных классов $\{\varphi_p|0\}$ группы \mathfrak{G} .

Таблица 5

Неприводимые представления группы $D_{3d} = \mathfrak{G}(L_1)/\mathfrak{Z}(L_1)$ для решеток каменной соли [см. (9.15)] и алмаза [см. (14.22)]

| | $\{\varepsilon 0\}$ | $\delta_{3xyz}, \delta_{3xyz}^{-1}$ | $\delta_{2x\bar{y}}, \delta_{2x\bar{z}}, \delta_{2y\bar{z}}$ | t | $\sigma_{6xyz}, \sigma_{6xyz}^{-1}$ | $\rho_{x\bar{y}}, \rho_{x\bar{z}}, \rho_{y\bar{z}}$ |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------|--|-----|-------------------------------------|---|
| $D^{(L_1)}(1+)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $D^{(L_1)}(2+)$ | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| $D^{(L_1)}(3+)$ | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 |
| $D^{(L_1)}(1-)$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| $D^{(L_1)}(2-)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| $D^{(L_1)}(3-)$ | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 |

Полезно заметить (имея в виду изучение в дальнейшем не-симморфной структуры алмаза), что в случае симморфной пространственной группы типа каменной соли наиболее экономный способ полного описания неприводимых представлений заключается в задании характеров только представителей смежных классов (чистых поворотов). Для получения характеров общего элемента пространственной группы (включая трансляцию) мы видоизменим (9.16) следующим образом:

$$\chi^{(*L)(m)}(\{\varphi_p|R_M\}) = \sum_{\sigma} \exp(-ik_{\sigma} \cdot R_M) \dot{\chi}^{(L_i)(m)}(\{\varphi_{\sigma}^{-1} \cdot \varphi_p \cdot \varphi_{\sigma}|0\}), \quad (9.17)$$

где

$$k_{\sigma} \equiv k \cdot \varphi_{\sigma}^{-1} = \varphi_{\sigma} \cdot k, \quad (9.18)$$

т. е. при учете трансляции R_M появляется фазовый множитель.

Однако, поскольку набор всех представителей смежных классов группы \mathcal{G}/\mathcal{L} содержит чистые повороты и, следовательно, образует группу, переход от (9.16) к (9.17) не вызывает трудностей. Подчеркнем, что при вычислении характеров в (9.17) следует использовать набор векторов, принадлежащих $*k$ [например, (9.3) и (9.4)], и таблицу элементов, сопряженных представителям смежных классов (табл. 6).

Таблица 6

Сопряженные элементы группы $\mathfrak{P}(L_1), \dots, \mathfrak{P}(L_4)$

| φ_p | $\delta_{2x}^{-1} \varphi_p \delta_{2x}$ | $\delta_{2y}^{-1} \varphi_p \delta_{2y}$ | $\delta_{2z}^{-1} \varphi_p \delta_{2z}$ |
|----------------------------|--|--|--|
| ε | ε | ε | ε |
| δ_{2x} | δ_{2x} | δ_{2x} | δ_{2x} |
| δ_{2y} | δ_{2y} | δ_{2y} | δ_{2y} |
| δ_{2z} | δ_{2z} | δ_{2z} | δ_{2z} |
| σ_{4x} | σ_{4x} | σ_{4x}^{-1} | σ_{4x}^{-1} |
| σ_{4x}^{-1} | σ_{4x}^{-1} | σ_{4x} | σ_{4x} |
| σ_{4y} | σ_{4y}^{-1} | σ_{4y} | σ_{4z}^{-1} |
| σ_{4y}^{-1} | σ_{4y} | σ_{4y}^{-1} | σ_{4z} |
| σ_{4z} | σ_{4z}^{-1} | σ_{4z} | σ_{4z} |
| σ_{4z}^{-1} | σ_{4z} | σ_{4z}^{-1} | σ_{4z}^{-1} |
| ρ_{xy} | ρ_{xy} | ρ_{xy} | ρ_{xy} |
| $\rho_{x\bar{y}}$ | ρ_{xy} | ρ_{xy} | $\rho_{x\bar{y}}$ |
| ρ_{xz} | ρ_{xz} | ρ_{xz} | ρ_{xz} |
| $\rho_{x\bar{z}}$ | ρ_{xz} | ρ_{xz} | $\rho_{x\bar{z}}$ |
| ρ_{yz} | ρ_{yz} | ρ_{yz} | ρ_{yz} |
| $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ |
| $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ |
| $\delta_{3x\bar{y}z}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}$ |
| $\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}$ | $\delta_{3x\bar{y}z}^{-1}$ |
| $\delta_{3\bar{x}yz}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}$ |
| $\delta_{3\bar{x}yz}^{-1}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}^{-1}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}^{-1}$ | $\delta_{3\bar{x}yz}^{-1}$ |
| $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}$ |
| $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ | $\delta_{3xy\bar{z}}^{-1}$ |

Наконец, рассмотрим неприводимые представления, связанные с $*X$. Лучи этой звезды имеют вид

$$X_1 = (1, 0, 0) 2\pi/a, \quad X_2 = (0, 1, 0) 2\pi/a, \quad X_3 = (0, 0, 1) 2\pi/a \quad (9.19)$$

и

$$*X = \{X_1, X_2, X_3\}. \quad (9.20)$$

Таблица 7

Неприводимые представления $D^{(*L)(m)}$ группы O_h^5 .

Все представители смежных классов имеют вид $\{\Phi_p | 0\}$ (из работы [67])

| (m) | \mathbb{G}_1 ϵ | \mathbb{G}_2 $8\delta_{3xyz}$ | \mathbb{G}_3 $3\delta_{2x}$ | \mathbb{G}_4 $6\delta_{4x}$ | \mathbb{G}_5 $6\delta_{2xy}$ | \mathbb{G}_6 i | \mathbb{G}_7 $8\sigma_{6xyz}$ | \mathbb{G}_8 $3\rho_x$ | \mathbb{G}_9 $6\sigma_{4x}$ | \mathbb{G}_{10} $6\rho_{xy}$ |
|--------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| $1\pm$ | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 | ± 4 | ± 1 | 0 | 0 | ± 2 |
| $2\pm$ | 4 | 1 | 0 | 0 | -2 | ± 4 | ± 1 | 0 | 0 | ∓ 2 |
| $3\pm$ | 8 | -1 | 0 | 0 | 0 | ± 8 | ∓ 1 | 0 | 0 | 0 |

Обозначая канонический вектор $*X$ через X_1 , имеем следующий набор операций поворота, играющих роль представителей смежных классов в группе $\mathbb{G}(X_1)$, т. е. $\{\Phi_{X_1} | 0\}$:

$$\begin{aligned} & \epsilon, \delta_{2x}, \delta_{2y}, \delta_{2z}, \sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1}, \rho_{yz}, \rho_{y\bar{z}}; \\ & i, \rho_x, \rho_y, \rho_z, \delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1}, \delta_{2yz}, \delta_{2y\bar{z}}. \end{aligned} \quad (9.21)$$

При построении $\mathbb{G}(X_1)$ каждый из этих элементов следует комбинировать с элементами группы \mathfrak{Z} . Точечная группа $\mathfrak{P}(X_1)$ есть $D_{4h} = D_4 \otimes C_h$ [68]. Неприводимые представления группы

Таблица 8

Неприводимые представления $D^{(X_1)(m)}$ группы $\mathbb{G}(X_1)/\mathfrak{Z} = D_{4h}$
для структуры каменной соли O_h^5

| m | ϵ | δ_{2x} | δ_{2y}, δ_{2z} | $\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1}$ | $\delta_{2yz}, \delta_{2y\bar{z}}$ | i | ρ_x | ρ_y, ρ_z | $\sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1}$ | $\rho_{yz}, \rho_{y\bar{z}}$ |
|--------|------------|---------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------|----------|------------------|---------------------------------|------------------------------|
| $1\pm$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| $2\pm$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| $3\pm$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ± 1 |
| $4\pm$ | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | ± 1 | ∓ 1 |
| $5\pm$ | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | ± 2 | ∓ 2 | 0 | 0 | 0 |

D_{4h} даны в табл. 8. Разложение группы \mathbb{G} по смежным классам относительно $\mathbb{G}(X_1)$ имеет вид

$$\mathbb{G} = \mathbb{G}(X_1) + \{\delta_{3xyz} | 0\} \mathbb{G}(X_1) + \{\delta_{3xyz}^{-1} | 0\} \mathbb{G}(X_1). \quad (9.22)$$

Сопряженные элементы, полученные преобразованием поворотных операций (9.21) с помощью представителей смежных классов $\{\delta_{3xyz} | 0\}$ и $\{\delta_{3xyz}^{-1} | 0\}$, приведены в табл. 9. Как и в табл. 6,

оказывается достаточным указать сопряженные элементы только для одного элемента каждого класса точечной группы O_h . Однако, поскольку некоторые элементы могут принадлежать одному классу группы O_h , но разным классам группы $\mathfrak{P}(X_1)$, часть информации в табл. 9 является избыточной.

Таблица 9

Сопряженные элементы группы $\mathfrak{P}(X_1)$ (только поворотные элементы)

| φ_{X_1} | $\delta_{3xyz}^{-1} \varphi_{X_1} \delta_{3xyz}$ | $\delta_{3xyz} \varphi_{X_1} \delta_{3xyz}^{-1}$ |
|--------------------|--|--|
| ε | ε | ε |
| δ_{2x} | δ_{2z} | δ_{2y} |
| δ_{2y} | δ_{2x} | δ_{2z} |
| δ_{2z} | δ_{2y} | δ_{2x} |
| σ_{4x} | σ_{4z} | σ_{4y} |
| σ_{4x}^{-1} | σ_{4z}^{-1} | σ_{4y}^{-1} |
| ρ_{yz} | ρ_{xy} | ρ_{xz} |
| ρ_{yz} | ρ_{xy} | ρ_{xz} |
| i | i | i |
| ρ_x | ρ_z | ρ_y |
| ρ_y | ρ_x | ρ_z |
| ρ_z | ρ_y | ρ_x |
| δ_{4x} | δ_{4z} | δ_{4y} |
| δ_{4x}^{-1} | δ_{4z}^{-1} | δ_{4y}^{-1} |
| δ_{2yz} | δ_{2xy} | δ_{2xz} |
| δ_{2yz} | δ_{2xy} | δ_{2xz} |

В табл. 10 приводятся построенные в соответствии с (т. 1, 37.3) характеры неприводимых представлений $D^{(\star X)}(m)$ полной группы. Мы видим, что элементы, принадлежащие одному

Таблица 10

Неприводимые представления $D^{(\star X)}(m)$ группы O_h^5 для представителей смежных классов $\{\varphi_p | 0\}$ [67]

| (m) | \mathbb{C}_1 ε | \mathbb{C}_2 $8\delta_{3xyz}$ | \mathbb{C}_3 $3\delta_{2x}$ | \mathbb{C}_4 $6\delta_{4x}$ | \mathbb{C}_5 $6\delta_{2xy}$ | \mathbb{C}_6 i | \mathbb{C}_7 $\varepsilon\sigma_{6xyz}$ | \mathbb{C}_8 $3\rho_x$ | \mathbb{C}_9 $6\sigma_{4x}$ | \mathbb{C}_{10} $6\rho_{xy}$ |
|-----|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1± | 3 | 0 | 3 | 1 | 1 | ±3 | 0 | ±3 | ±1 | ±1 |
| 2± | 3 | 0 | 3 | -1 | -1 | ±3 | 0 | ±3 | ∓1 | ∓1 |
| 3± | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | ±3 | 0 | ∓1 | ∓1 | ±1 |
| 4± | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | ±3 | 0 | ∓1 | ±1 | ∓1 |
| 5± | 6 | 0 | -2 | 0 | 0 | ±6 | 0 | ∓2 | 0 | 0 |

и тому же классу группы O_h , действительно имеют одинаковые характеры в представлении полной группы.

Поясним этот факт на примере. Элементы δ_{2x} , δ_{2y} и δ_{2z} принадлежат группе $\mathfrak{F}(X_1)$, но относятся в ней к разным классам, как указано в табл. 8. Тогда характеры элементов δ_{2x} и δ_{2y} в неприводимом представлении полной группы равны

$$\begin{aligned} \chi^{(*X)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) &= \\ &= \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) + \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}) + \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2z} | 0\}) = \\ &= \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) + 2\chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}), \quad (9.23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi^{(*X)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}) &= \\ &= \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}) + \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) + \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2z} | 0\}) = \\ &= \chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) + 2\chi^{(X_1)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}). \quad (9.24) \end{aligned}$$

Следовательно, в неприводимом представлении полной группы

$$\chi^{(*X)}(m) (\{\delta_{2x} | 0\}) = \chi^{(*X)}(m) (\{\delta_{2y} | 0\}), \quad (9.25)$$

что и должно быть, поскольку эти два элемента принадлежат одному и тому же классу полной группы \mathfrak{G} .

§ 10. Правила отбора по волновому вектору для решетки каменной соли

Используя материал, приведенный в табл. 4, 7 и 10, мы можем теперь найти правила отбора для всех переходов между состояниями, описываемыми неприводимыми представлениями $D^{(\Gamma)}(m)$, $D^{(*L)}(m)$ и $D^{(*X)}(m)$, поскольку, как мы сейчас увидим, эти представления образуют замкнутое множество. В качестве первого шага при определении общих правил отбора мы найдем, следуя т. 1, § 56, правила отбора по волновому вектору. В табл. 11 приведены правила отбора по волновому вектору для прямых произведений представлений $D^{(\Gamma)}(m)$, $D^{(*L)}(m)$ и $D^{(*X)}(m)$. Используемые при этом выражения приведены в т. 1, § 56. Как видно, набор звезд Γ , $*L$, $*X$ действительно является замкнутым, т. е. произведение любых двух звезд $*k \otimes *k'$ из этого множества содержит снова члены только этого же множества.

Таблица 11

Правила отбора по волновому вектору в группах O_h^5 и O_h^7
для произведений векторов, принадлежащих Γ , $*X$, $*L$

Обычные

Симметризованные

$$\Gamma \otimes \Gamma = \Gamma$$

$$\Gamma \otimes *X = *X$$

$$\Gamma \otimes *L = *L$$

$$*X \otimes *X = 3\Gamma \oplus 2*X$$

$$*X \otimes *L = 3*L$$

$$*L \otimes *L = 4\Gamma \oplus 4*X$$

$$[\Gamma]_{(2)} = \Gamma$$

$$[2\Gamma]_{(2)} = 3\Gamma$$

$$[3\Gamma]_{(2)} = 6\Gamma$$

$$[*L]_{(2)} = 4\Gamma \oplus 2*X$$

$$[2*L]_{(2)} = 12\Gamma \oplus 8*X$$

$$[*X]_{(2)} = 3\Gamma \oplus *X$$

$$[2*X]_{(2)} = 9\Gamma \oplus 4*X$$

$$[\Gamma]_{(3)} = \Gamma$$

$$[2\Gamma]_{(3)} = 4\Gamma$$

$$[3\Gamma]_{(3)} = 10\Gamma$$

$$[*L]_{(3)} = 5*L$$

$$[2*L]_{(3)} = 30*L$$

$$[*X]_{(3)} = \Gamma \oplus 3*X$$

$$[2*X]_{(3)} = 8\Gamma \oplus 16*X$$

§ 11. Приведение $*X^{(4-)} \otimes *X^{(5-)}$ для группы O_h^5 :
пример применения линейных алгебраических уравнений

Теперь мы займемся определением правил отбора. Два случая, которые будут рассмотрены ниже, представляют практический интерес с точки зрения анализа процессов второго порядка в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света. Кроме этих случаев, мы протабулируем результаты и для других правил отбора, которые тоже могут оказаться полезными. Если потребуются какие-либо дополнительные правила отбора, то описанные здесь методы дают возможность получить эти правила.

Первый из двух обсуждаемых случаев

$$*X^{(4-)} \otimes *X^{(5-)} \quad (11.1)$$

рассматривается в этом параграфе; второй случай

$$*L^{(3-)} \otimes *L^{(3+)} \quad (11.2)$$

обсуждается в § 12. Для получения коэффициентов приведения для этих произведений мы можем использовать любой из методов, описанных в т. 1, § 58—60 (или все эти методы). Здесь мы

воспользуемся методом линейных алгебраических уравнений, описанным в т. 1, § 57.

Таблица 12

Иллюстрация к процессу приведения: пример произведения $*X^{(4-)} \otimes *X^{(5-)}$ для группы O_h^5

Исходная таблица характеров (см. табл. 10)

| | $\{\epsilon 0\}$ | $\{\delta_{xyz} 0\}$ | $\{\delta_{2x} 0\}$ | $\{\delta_{4x} 0\}$ | $\{\delta_{2xy} 0\}$ |
|---------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| $(4-) \otimes (5-)$ | 18 | 0 | 2 | 0 | 0 |

Дополнительная система характеров представлений $D^{(*X)^{(m)}}(\{\varphi_p | t_p\})$ для некоторых выбранных элементов

| m | $\{\delta_{2x} t_1\}$ | $\{\delta_{2x} t_3\}$ | $\{\delta_{2y} t_1\}$ | $\{\delta_{4x} t_1\}$ | $\{\delta_{2yz} t_1\}$ |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1+ | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2+ | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 3+ | -1 | 3 | -1 | 1 | -1 |
| 4+ | -1 | 3 | -1 | -1 | 1 |
| 5+ | 2 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| $(4-) \otimes (5-)$ | -2 | -6 | -2 | 0 | 0 |

Получим прежде всего систему характеров для произведения представлений (11.1), приведение которого мы должны выполнить. Заметим, что в принципе нам необходимо найти характер каждого элемента $\{\varphi_p | t_p\}$ полной унитарной группы \mathcal{G} . Следовательно, система характеров для этого произведения представлений, приведенная в табл. 12, является лишь частью системы характеров для полной группы \mathcal{G} . Полное приведение означает, что при любом $\{\varphi_p | t_p\}$ выполняется соотношение

$$\begin{aligned} \chi^{(*X)^{(4-)}(\{\varphi_p | t_p\})} \chi^{(*X)^{(5-)}(\{\varphi_p | t_p\})} &= \\ &= \sum_{*k'', m''} (*X^{(4-)} *X^{(5-)} | *k'' m'') \chi^{(*k'')^{(m'')}}(\{\varphi_p | t_p\}). \end{aligned} \quad (11.3)$$

Суммирование ведется по всем $*k''$, разрешенным правилами отбора по волновому вектору, и по всем возможным m'' . Правила отбора по волновому вектору (табл. 11) показывают, что возможны только $*k'' = \Gamma$ и $*k'' = *X$. Для каждой из этих звезд имеется по 10 неприводимых представлений (m''). Следова-

тельно, для выполнения приведения (11.3) нужно знать следующие 20 коэффициентов:

$$(*X^{(4-)} *X^{(5-)} | \Gamma m''), \quad m'' = 1 \pm, 2 \pm, 12 \pm, 15 \pm, 25 \pm, \quad (11.4)$$

$$(*X^{(4-)} *X^{(5-)} | *X m''), \quad m'' = 1 \pm, 2 \pm, 3 \pm, 4 \pm, 5 \pm. \quad (11.5)$$

Коэффициенты (11.4) и (11.5) ограничены соображениями размерности, следующими из правил отбора по волновому вектору (табл. 11). Так, если $l_{m''}$ есть размерность представления $D^{(\Gamma)(m'')}$ или $D^{(*X)(m'')}$, то

$$\sum_{m''} (*X^{(4-)} *X^{(5-)} | \Gamma m'') l_{m''} = 6 \quad (11.6)$$

и

$$\sum_{m''} (*X^{(4-)} *X^{(5-)} | *X m'') l_{m''} = 12. \quad (11.7)$$

Теперь нужно построить необходимое число уравнений (9.3), чтобы полностью определить неизвестные коэффициенты (11.4) и (11.5). Поскольку мы должны определить 20 коэффициентов, нам нужно иметь максимум 20 независимых линейных алгебраических уравнений (11.3). [Как мы вскоре убедимся, ограничения (11.6), (11.7) и требование, чтобы коэффициенты $(*X^{(4-)} *X^{(5-)} | *k'' m'')$ были целыми числами, приводят к тому, что в действительности оказывается достаточно гораздо меньшего числа уравнений]. Чтобы дополнить исходный набор характеристик представителей смежных классов, приведенный в табл. 4, 7, 10, и получить достаточное число алгебраических уравнений, мы должны добавить трансляции, т. е. рассмотреть элементы $\{\varphi_p | t_p\}$, где $t_p = R_p$ (R_p — вектор трансляции решетки). Характеристики полной группы, которые необходимо добавить, можно получить из (9.17) и (9.18). Заметим теперь, что операция инверсии i является операцией симметрии для всех трех рассматриваемых представлений, так что

$$D^{(*k)(m \pm)} (\{i\varphi_p | 0\}) = \pm D^{(*k)(m \pm)} (\{\varphi_p | 0\}), \quad (11.8)$$

где

$$*k = \Gamma, \quad *X, \quad *L. \quad (11.9)$$

Следовательно, произведение двух нечетных представлений должно давать в результате четное представление. Поэтому из 20 возможных коэффициентов исключаются 10 коэффициентов, имеющих отрицательную четность. С другой стороны, логично исключить также 5 классов, содержащих в качестве элементов несобственные повороты, так как они содержат избыточную информацию. Из этих соображений следует, что нам необходимы максимум 5 дополнительных элементов группы, скомбинированных с трансляциями. Ясно, что использование (9.17) и (9.16)

для получения дополнительной информации предполагает, что повороты, содержащиеся среди представителей смежных классов $\mathfrak{G}(X_1)$, должны быть дополнены трансляциями. Тогда с учетом (9.16) формула (9.17) принимает вид

$$\begin{aligned} \chi^{(*X)}(m) (\{\varphi_{X_1} | R_p\}) = & \exp(-iX_1 \cdot R_p) \chi^{(X_1)}(m) (\{\varphi_{X_1}\}) + \\ & + \exp(-iX_2 \cdot R_p) \dot{\chi}^{(X_1)}(m) (\{\varphi_{X_1}^\sigma\}) + \\ & + \exp(-iX_3 \cdot R_p) \dot{\chi}^{(X_1)}(m) (\{\varphi_{X_1}^{\sigma^{-1}}\}), \end{aligned} \quad (11.10)$$

$$\{\varphi_{X_1}^\sigma\} \equiv \{\delta_{3xyz}^{-1} \varphi_{X_1} \delta_{3xyz} | 0\} \quad (11.11)$$

$$\{\varphi_{X_1}^{\sigma^{-1}}\} \equiv \{\delta_{3xyz} \varphi_{X_1} \delta_{3xyz}^{-1} | 0\}. \quad (11.12)$$

Сопряженные элементы (11.11) и (11.12) содержатся в табл. 9.

В табл. 12 иллюстрируются последовательные этапы приведения, которые мы сейчас опишем. В первой строке, помеченной символом $(4-) \otimes (5-)$, дана существенная часть характеров прямого произведения, которое подлежит приведению. Искомые коэффициенты приведения сокращенно обозначим

$$\begin{aligned} a_1 = (|\Gamma 1 +), \quad a_2 = (|\Gamma 2 +), \quad a_3 = (|\Gamma 12 +), \\ a_4 = (|\Gamma 15 +), \quad a_5 = (|\Gamma 25 +) \end{aligned} \quad (11.13)$$

и

$$\begin{aligned} b_1 = (|*X 1 +), \quad b_2 = (|*X 2 +), \quad b_3 = (|*X 3 +), \\ b_4 = (|*X 4 +), \quad b_5 = (|*X 5 +). \end{aligned} \quad (11.14)$$

Тогда из (11.6) и (11.7) следует

$$a_1 + a_2 + 2a_3 + 3a_4 + 3a_5 = 6, \quad (11.15)$$

$$3b_1 + 3b_2 + 3b_3 + 3b_4 + 6b_5 = 12. \quad (11.16)$$

Для каждого элемента группы мы имеем теперь одно линейное уравнение относительно a_m, b_m . Воспользуемся первой строкой табл. 12 и нужными столбцами табл. 4 и 10. Для элемента $\{\delta_{3xyz} | 0\}$, используя (11.3) и указанные таблицы, имеем

$$a_1 + a_2 - a_3 = 0. \quad (11.17)$$

Для $\{\delta_{2x} | 0\}$ получаем

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 + 3b_1 + 3b_2 - b_3 - b_4 - 2b_5 = 2; \quad (11.18)$$

для $\{\delta_{4x} | 0\}$

$$a_1 - a_2 + a_4 - a_5 + b_1 - b_2 - b_3 + b_4 = 0 \quad (11.19)$$

и для $\{\delta_{2xy} | 0\}$

$$a_1 - a_2 - a_4 + a_5 + b_1 - b_2 + b_3 - b_4 = 0. \quad (11.20)$$

Этим исчерпывается информация, которую содержат представители смежных классов $\{\varphi_p | 0\}$. Очевидно, мы еще не располагаем достаточной информацией для однозначного решения системы (11.15)–(11.20), даже если добавить очевидное условие, что a_m и b_m являются положительными целыми числами:

$$a_m \geq 0, \quad b_m \geq 0 \quad (\text{целые числа}). \quad (11.21)$$

Из (11.17) и (11.15) получаем

$$a_3 + a_4 + a_5 = 2, \quad (11.22)$$

так что по крайней мере один из коэффициентов a_m в (11.22) обращается в нуль.

Чтобы продвинуться дальше, нам нужна новая информация, т. е. дополнительные характеры и уравнения. Таким образом, мы должны дополнить табл. 10 путем вычисления добавочных характеров и воспользоваться получающимися линейными уравнениями. В табл. 12 приведены некоторые дополнительные характеры, вычисленные с помощью (11.10)–(11.12). Используя табл. 4 и 12, мы получаем для элемента $\{\delta_{2x} | t_1\}$

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 - b_1 - b_2 - b_3 - b_4 + 2b_5 = -2; \quad (11.23)$$

для $\{\delta_{2x} | t_3\}$

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 - b_1 - b_2 + 3b_3 + 3b_4 - 2b_5 = -6 \quad (11.24)$$

и для $\{\delta_{2y} | t_1\}$

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 - b_1 - b_2 - b_3 - b_4 + 2b_5 = -2. \quad (11.25)$$

Используя $\{\delta_{4x} | t_1\}$, находим

$$a_1 - a_2 + a_4 - a_5 - b_1 + b_2 + b_3 - b_4 = 0, \quad (11.26)$$

а из $\{\delta_{2yz} | t_1\}$ получаем

$$a_1 - a_2 - a_4 + a_5 - b_1 + b_2 - b_3 + b_4 = 0. \quad (11.27)$$

Теперь мы можем закончить приведение. Поскольку члены, содержащие $\Gamma^{(m)}$, одинаковы для всех элементов с одинаковой операцией поворота независимо от трансляции, то, вычитая уравнения друг из друга, получаем:

(11.18)–(11.23)

$$b_1 + b_2 - b_5 = 1, \quad (11.28)$$

(11.18)–(11.27)

$$-b_3 - b_4 + b_5 = 1, \quad (11.29)$$

(11.26)–(11.19)

$$b_1 - b_2 - b_3 + b_4 = 0, \quad (11.30)$$

(11.27)–(11.20)

$$b_1 - b_2 + b_3 - b_4 = 0 \quad (11.31)$$

и из (11.16)

$$b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + 2b_5 = 4. \quad (11.32)$$

Тогда из (11.31) и (11.32), очевидно, следует

$$b_1 = b_2, \quad b_3 = b_4; \quad (11.33)$$

после этого (11.28) — (11.33) дают

$$2b_1 - b_5 = 1, \quad (11.34)$$

$$-2b_3 + b_5 = 1, \quad (11.35)$$

$$b_1 + b_3 + b_5 = 2. \quad (11.36)$$

Тогда из (11.34) и (11.35) получаем

$$b_1 + b_3 - b_5 = 0. \quad (11.37)$$

Следовательно, (11.36) и (11.37) дают

$$b_5 = 1, \quad (11.38)$$

$$b_1 = 1, \quad (11.39)$$

$$b_3 = 0. \quad (11.40)$$

Таким образом, решение для b_m имеет вид

$$b_1 = b_2 = 1, \quad b_3 = b_4 = 0, \quad b_5 = 1. \quad (11.41)$$

Коэффициенты a_m могут быть найдены прямой подстановкой решений для b_m в (11.15) — (11.20) и решением получающихся уравнений:

$$a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 = -2, \quad (11.42)$$

$$a_1 - a_2 + a_4 - a_5 = 0, \quad (11.43)$$

$$a_1 - a_2 - a_4 + a_5 = 0. \quad (11.44)$$

Из (11.43) и (11.44) находим

$$a_1 = a_2, \quad a_4 = a_5, \quad (11.45)$$

так что, используя (11.17) и (11.42), получаем

$$3a_3 - 2a_4 = -2. \quad (11.46)$$

Из (11.22) имеем

$$a_3 + 2a_4 = 2. \quad (11.47)$$

Тогда, комбинируя (11.47), (11.46), (11.45), (11.42), находим

$$a_1 = a_2 = a_3 = 0, \quad (11.48)$$

$$a_4 = a_5 = 1. \quad (11.49)$$

В итоге имеем в исходных обозначениях

$$D^{(\star x)(4-)} \otimes D^{(\star x)(5-)} = \\ = D^{(\Gamma)(15+)} \oplus D^{(\Gamma)(25+)} \oplus D^{(\star x)(1+)} \oplus D^{(\star x)(2+)} \oplus D^{(\star x)(5+)}. \quad (11.50)$$

Здесь полезно выделить некоторые особенности процедуры приведения, результат которого дается формулой (11.50). Во-первых, приведение является полным и однозначным. Другими словами, в соответствии с общими положениями теории групп представление типа прямого произведения $D^{(\star x)(4-)} \otimes D^{(\star x)(5-)}$ однозначно приводится к прямой сумме неприводимых компонент [69]. Хотя при выводе (11.50) мы использовали лишь несколько элементов группы \mathcal{G} , однако в силу полноты и единственности приведения эта формула остается в силе для *любого* элемента \mathcal{G} , взятого в качестве аргумента. Это обстоятельство можно использовать для проверки результатов приведения, выполненного этим способом.

С другой стороны, в тех случаях, когда можно осуществить разложение прямого произведения методом группы приведения (т. 1, § 58), условия ортогональности и нормировки для строк и столбцов позволяют проверить характеры для *всех* элементов группы приведения. Преимущество метода группы приведения заключается в том, что решается математически точно сформулированная и замкнутая задача; этот метод мы применим ниже при разложении прямых произведений $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(\star x)(m)}$, $D^{(\star L)(m)}$ для структуры алмаза. Читатель, ознакомившийся с методом группы приведения, может попытаться получить (11.50) с помощью этого метода.

Что же касается метода линейных алгебраических уравнений, то мы видим, что для данной задачи приведения в рамках метода полной группы он представляет экономную процедуру для выполнения разложения. Иначе говоря, необходимо вычислить минимальный независимый набор характеров неприводимых представлений полной группы. Число необходимых характеров строго ограничено числом неизвестных коэффициентов приведения, т. е. конечным, малым числом. Например, в рассматриваемом случае нужно найти 20 коэффициентов. Все они полностью определяются не более чем пятнадцатью независимыми характерами для каждого из неприводимых представлений. Используя таблицы характеров для тех же 15 элементов, но с включением несобственных поворотов, т. е. комбинируя повороты с операцией инверсии i , можно осуществить приведение любых произведений $D^{(\star x)(m)} \otimes D^{(\star x)(m)}$.

Чтобы получить коэффициенты приведения для симметризованных степеней представлений, например $[D^{(\star x)(m)}]_{(2)}$ или

$[D^{(*)x}{}^{(m)}]_{(3)}$, мы используем формулы (т. 1, 54.16) и (т. 1, 54.21). При этом необходимо дополнительно найти характеры для элементов типа $\{\varphi_p | t_p\}$, $\{\varphi_p | t_p\}^2$, $\{\varphi_p | t_p\}^3$. Используя имеющиеся уже характеры и формулу (9.17), мы можем легко получить нужные характеры.

Последнее замечание по поводу приведения. Может показаться, что для некоторого произведения, например (11.1), содержащего представления $D^{(\Gamma)}{}^{(m)}$, имеются основания при выполнении приведения использовать только характеры смежных классов $\{\varphi_p | 0\}$. Иначе говоря, можно было бы попытаться получить коэффициенты приведения a_j , входящие с $D^{(\Gamma)}{}^{(m)}$, с помощью формулы (т. 1, 17.8) разложения характеров:

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(j)}(R)^* \chi(R). \quad (11.51)$$

Разумеется, эту формулу можно использовать, если суммирование проводится по *всем* элементам R группы \mathfrak{G} . Тот же результат получится, если суммировать по элементам группы приведения \mathfrak{H} (см. ниже пример для алмаза). Однако никоим образом нельзя получить разумный результат, суммируя характеры произведения (первая строка табл. 12) по представителям смежных классов только группы \mathfrak{F} . С педагогической точки зрения весьма важно осознать несостоятельность попытки провести вычисления таким способом; читатель должен здесь остановиться и проверить степень понимания этого вопроса.

§ 12. Приведение $2^*L^{(3-)} \otimes 2^*L^{(3+)}$ для решетки каменной соли

Рассмотрим второй пример процесса приведения. Мы снова воспользуемся методом полной группы и техникой линейных алгебраических уравнений. Займемся разложением произведения (11.2) — второго случая из § 11. Вследствие двукратного вырождения представлений $D^{(L)}{}^{(3+)}$ и $D^{(L)}{}^{(3-)}$ правило для волновых векторов принимает вид

$$2^*L \otimes 2^*L = 16\Gamma \oplus 16^*X. \quad (12.1)$$

Следовательно, для приведения произведения

$$D^{(*)L}{}^{(3+)} \otimes D^{(*)L}{}^{(3-)}$$

необходимо найти 20 неизвестных коэффициентов. Так как каждая из рассматриваемых групп $\mathfrak{G}(k)$ содержит инверсию, в разложении (12.1) могут содержаться только нечетные представ-

ления. Введем сокращенные обозначения нужных коэффициентов:

$$\begin{aligned} c_1 &= (|\Gamma 1 -), & c_2 &= (|\Gamma 2 -), & c_3 &= (|\Gamma 12 -), \\ c_4 &= (|\Gamma 15 -), & c_5 &= (|\Gamma 25 -); \end{aligned} \quad (12.2)$$

$$\begin{aligned} d_1 &= (|*X1 -), & d_2 &= (|*X2 -), & d_3 &= (|*X3 -), \\ d_4 &= (|*X4 -), & d_5 &= (|*X5 -). \end{aligned} \quad (12.3)$$

Из (12.1) и табл. 4 и 10 имеем

$$c_1 + c_2 + 2c_3 + 3c_4 + 3c_5 = 16, \quad (12.4)$$

$$3d_1 + 3d_2 + 3d_3 + 3d_4 + 6d_5 = 48. \quad (12.5)$$

В табл. 13 и 14 мы снова иллюстрируем процесс приведения.

Таблица 13

Иллюстрация приведения произведения $D^{(*L)}(3-) \otimes D^{(*L)}(3+)$ для группы O_h^5 (характеры элементов из табл. 7 и дополнительных элементов)

| $D^{(*L)}(m)$ | $\{e 0\}$ | $\{b_{xyz} 0\}$ | $\{b_{zx} 0\}$ | $\{b_{yx} 0\}$ | $\{b_{xy} 0\}$ | $\{b_{zx} \epsilon_1\}$ | $\{b_{yx} \epsilon_3\}$ | $\{b_{zy} \epsilon_1\}$ | $\{b_{yx} \epsilon_1\}$ | $\{b_{yz} \epsilon_1\}$ |
|---------------------|-----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1± | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2± | 4 | 1 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3± | 8 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $(3+) \otimes (3-)$ | 64 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Указаны только собственные повороты, так как для несобственных поворотов нужно просто изменить знак. Используя четвертую строку табл. 13 и табл. 4, 10 и 14 и рассматривая элементы без трансляции, получим для c_m и d_m следующие уравнения:

$$c_1 + c_2 - c_3 = 1, \quad (12.6)$$

$$c_1 + c_2 + 2c_3 - c_4 - c_5 + 3d_1 + 3d_2 - d_3 - d_4 - 2d_5 = 0, \quad (12.7)$$

$$c_1 - c_2 + c_4 - c_5 + d_1 - d_2 - d_3 + d_4 = 0, \quad (12.8)$$

$$c_1 - c_2 - c_4 + c_5 + d_1 - d_2 + d_3 - d_4 = 0; \quad (12.9)$$

для элементов с трансляцией найдем уравнения

$$c_1 + c_2 + 2c_3 - c_4 - c_5 - d_1 - d_2 - d_3 - d_4 + 2d_5 = 0, \quad (12.10)$$

$$c_1 + c_2 + 2c_3 - c_4 - c_5 - d_1 - d_2 + 3d_3 + 3d_4 - 2d_5 = 0, \quad (12.11)$$

$$c_1 - c_2 + c_4 - c_5 - d_1 + d_2 + d_3 - d_4 = 0, \quad (12.12)$$

$$c_1 - c_2 - c_4 + c_5 - d_1 + d_2 - d_3 + d_4 = 0. \quad (12.13)$$

Таблица 14

Дополнительная таблица характеров; элементы группы указаны в верхней части каждого столбца [пояснения см. в тексте после формул (11.22) и (12.2)]

| Представление | $\{e 0\}$ | $\{\phi_{xyz} 0\}$ | $\{\phi_{2x} 0\}$ | $\{\phi_{4x} 0\}$ | $\{\phi_{2xy} 0\}$ | $\{\phi_{2x} \epsilon_1\}$ | $\{\phi_{2x} \epsilon_3\}$ | $\{\phi_{2y} \epsilon_1\}$ | $\{\phi_{4x} \epsilon_1\}$ | $\{\phi_{2yz} \epsilon_1\}$ | |
|-------------------------------|-------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|
| $\Gamma^{1\pm}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | c_1 |
| $\Gamma^{2\pm}$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | c_2 |
| $\Gamma^{12\pm}$ | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | c_3 |
| $\Gamma^{15\pm}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | c_4 |
| $\Gamma^{25\pm}$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | c_5 |
| $*X^{1\pm}$ | 3 | 0 | 3 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | d_1 |
| $*X^{2\pm}$ | 3 | 0 | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | d_2 |
| $*X^{3\pm}$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | -1 | 3 | -1 | 1 | -1 | d_3 |
| $*X^{4\pm}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | -1 | 1 | d_4 |
| $*X^{5\pm}$ | 6 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | -2 | 2 | 0 | 0 | d_5 |
| $*L^{1\pm}$ | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| $*L^{2\pm}$ | 4 | 1 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| $*L^{3\pm}$ | 8 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| $*L^{(3+)} \otimes *L^{(3-)}$ | 64 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

Из уравнений (12.4) — (12.13) легко находим

$$d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 2, \quad d_5 = 4; \quad (12.14)$$

$$c_1 = c_2 = c_3 = 1, \quad c_4 = c_5 = 2. \quad (12.15)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 D(*L)^{(3-)} \otimes D(*L)^{(3+)} = & D^{(\Gamma)^{(1-)}} \oplus D^{(\Gamma)^{(2-)}} \oplus D^{(\Gamma)^{(12-)}} \oplus 2D^{(\Gamma)^{(15-)}} \oplus \\
 & \oplus 2D^{(\Gamma)^{(25-)}} \oplus 2D^{(*X)^{(1-)}} \oplus 2D^{(*X)^{(2-)}} \oplus 2D^{(*X)^{(3-)}} \oplus \\
 & \oplus 2D^{(*X)^{(4-)}} \oplus 4D^{(*X)^{(5-)}}. \quad (12.16)
 \end{aligned}$$

§ 13. Дополнительные коэффициенты приведения для решетки каменной соли

Теперь должно быть ясно, что вычисление всех коэффициентов приведения с использованием метода решения линейных алгебраических уравнений непосредственно ведет к цели. Необходимо лишь получить достаточное число независимых урав-

нений для определения всех коэффициентов приведения. Это требует в свою очередь выбора тех элементов группы, которые дают линейно независимые уравнения. Может оказаться, что вычисление некоторых характеров полной группы не дает новой информации, так как, по-видимому, не существует какого-либо простого систематического способа заранее указать, какие элементы должны быть выбраны для вычисления характеров.

Таблица 15

Правила отбора по волновому вектору для структуры каменной соли O_h^5 и алмаза O_h^3 : коэффициенты $(k j k_j | k_{j'})$

| | | | |
|---|---|---------------------------------|--|
| $(\Gamma k_j k_j) = 1$ Для всех k_j | | $(ZZ A'') = 2;$ | $A_1'' = (\kappa + \kappa' - 2\pi, 0, 0)(1/a)$ |
| $(XX \Gamma) = 3$ | | $(ZZ A''') = 2;$ | $A_1''' = (\kappa - \kappa' - 2\pi, 0, 0)(1/a)$ |
| $(XX X) = 2$ | | $(ZZ N) = 3;$ | $N_1 = (\kappa, \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(XL L) = 3$ | | $(ZZ N') = 1;$ | $N_1' = (2\pi - \kappa, \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(XW A) = 2;$ | $A_1 = (\pi, 0, 0)(1/a)$ | $(ZZ N'') = 1;$ | $N_1'' = (2\pi + \kappa, \kappa + \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(XW W) = 1$ | | $(ZZ N''') = 1;$ | $N_1''' = (2\pi + \kappa, \kappa - \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(XZ A) = 2;$ | $A_1 = (\kappa, 0, 0)(1/a)$ | $(ZZ P) = 1;$ | $P_1 = (\kappa + \kappa', \kappa, 2\pi)(1/a)$ |
| $(XZ A') = 2;$ | $A_1' = (2\pi - \kappa, 0, 0)(1/a)$ | $(ZZ P') = 1;$ | $P_1' = (\kappa - \kappa', \kappa, 2\pi)(1/a)$ |
| $(XZ Z) = 2;$ | $Z_1 = (2\pi, 0, \kappa)(1/a)$ | $(ZZ k) = 1;$ | $k_1 = (2\pi + \kappa, \kappa, \kappa')(1/a)$ |
| $(X\Sigma \Sigma) = 1;$ | $\Sigma_1 = (\kappa - 2\pi, \kappa - 2\pi, 0)(1/a)$ | $(Z\Delta Z') = 1;$ | $Z_1' = (2\pi, 0, \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(X\Sigma N) = 1;$ | $N_1 = (\kappa - 2\pi, \kappa, 0)(1/a)$ | $(Z\Delta Z'') = 1;$ | $Z_1'' = (2\pi, 0, \kappa - \kappa')(1/a)$ |
| $(XA A) = 1;$ | $A_1' = (\kappa - 2\pi, 0, 0)(1/a)$ | $(Z\Delta N) = 1;$ | $N_1 = (2\pi + \kappa', \kappa, 0)(1/a)$ |
| $(XA Z) = 1;$ | $Z_1 = (2\pi, 0, \kappa)(1/a)$ | $(Z\Delta P) = 1;$ | $P_1 = (\kappa, \kappa', 2\pi)(1/a)$ |
| $(XA M) = 1;$ | $M_1 = (\kappa, \kappa, \kappa - 2\pi)(1/a)$ | $(Z\Delta k) = 1;$ | $k_1 = (2\pi + \kappa', \kappa', \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(LL \Gamma) = 4$ | | $(Z\Delta k') = 1;$ | $k_1' = (2\pi + \kappa', \kappa', \kappa - \kappa')(1/a)$ |
| $(LL X) = 4$ | | $(\Sigma\Sigma \Sigma'') = 1;$ | $\Sigma_1'' = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(LW \Sigma) = 2;$ | $\Sigma_1 = (\pi, \pi, 0)(1/a)$ | $(\Sigma\Sigma \Sigma''') = 1;$ | $\Sigma_1''' = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(LZ M) = 2;$ | $M_1 = (\pi, \pi, \pi + \kappa)(1/a)$ | $(\Sigma\Sigma N) = 1;$ | $N_1 = (\kappa - \kappa', \kappa + \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(L\Sigma M) = 2;$ | $M_1 = (\kappa - \pi, \kappa - \pi, \pi)(1/a)$ | $(\Sigma\Sigma k) = 1;$ | $k_1 = (\kappa, \kappa', \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(LA M) = 1;$ | $M_1 = (\pi, \pi, \pi + \kappa)(1/a)$ | $(\Sigma\Sigma k') = 1;$ | $k_1' = (\kappa, \kappa', \kappa - \kappa')(1/a)$ |
| $(LA A) = 1;$ | $A_1 = (\pi + \kappa, \pi + \kappa, \pi + \kappa)(1/a)$ | $(\Sigma\Delta N) = 1;$ | $N_1 = (\kappa, \kappa + \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(LA M) = 1;$ | $M_1 = (\pi + \kappa, \pi + \kappa, \kappa - \pi)(1/a)$ | $(\Sigma\Delta N') = 1;$ | $N_1' = (\kappa, \kappa - \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(WW \Gamma) = 6$ | | $(\Sigma\Delta M) = 1;$ | $M_1 = (\kappa, \kappa, \kappa')(1/a)$ |
| $(WW X) = 2$ | | $(\Sigma\Delta M') = 1;$ | $M_1' = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', \kappa')(1/a)$ |
| $(WW \Sigma) = 2;$ | $\Sigma_1 = (\pi, \pi, 0)(1/a)$ | $(\Sigma\Delta M'') = 1;$ | $M_1'' = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', \kappa')(1/a)$ |
| $(WZ A) = 4;$ | $A_1 = (\pi + \kappa, 0, 0)(1/a)$ | $(\Sigma\Delta k) = 1;$ | $k_1 = (\kappa + \kappa', \kappa - \kappa', \kappa')(1/a)$ |
| $(WZ N) = 1;$ | $N_1 = (\pi, 2\pi - \kappa, 0)(1/a)$ | $(\Sigma\Delta A'') = 1;$ | $A_1'' = (\kappa + \kappa', 0, 0)(1/a)$ |
| $(WZ N') = 1;$ | $N_1' = (\pi, \kappa, 0)(1/a)$ | $(\Delta\Delta A''') = 1;$ | $A_1''' = (\kappa - \kappa', 0, 0)(1/a)$ |
| $(W\Sigma N) = 1;$ | $N_1 = (2\pi + \kappa, \kappa - \pi, 0)(1/a)$ | $(\Delta\Delta N) = 1;$ | $N_1 = (\kappa, \kappa', 0)(1/a)$ |
| $(W\Sigma P) = 1;$ | $P_1 = (\kappa, \kappa + \pi, 2\pi)(1/a)$ | $(\Delta\Delta M) = 1;$ | $M_1 = (\kappa', \kappa', \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(W\Sigma H) = 1;$ | $H_1 = (\kappa, \pi, 2\pi + \kappa)(1/a)$ | $(\Delta\Delta M') = 1;$ | $M_1' = (\kappa', \kappa', \kappa' - \kappa)(1/a)$ |
| $(WA Z) = 1;$ | $Z_1 = (2\pi, 0, \pi + \kappa)(1/a)$ | $(\Delta\Delta A'') = 1;$ | $A_1'' = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(WA N) = 1;$ | $N_1 = (2\pi + \kappa, \pi, 0)(1/a)$ | $(\Delta\Delta A''') = 1;$ | $A_1''' = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', \kappa - \kappa')(1/a)$ |
| $(WA k) = 1;$ | $k_1 = (2\pi + \kappa, \pi + \kappa, \kappa)(1/a)$ | $(\Delta\Delta M) = 1;$ | $M_1 = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', \kappa - \kappa')(1/a)$ |
| $(ZZ A) = 2;$ | $A_1 = (\kappa + \kappa', 0, 0)(1/a)$ | $(\Delta\Delta M') = 1;$ | $M_1' = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', \kappa + \kappa')(1/a)$ |
| $(ZZ A') = 2;$ | $A_1' = (\kappa - \kappa', 0, 0)(1/a)$ | | |

В противоположность этому метод группы приведения, который будет обсуждаться и использоваться ниже для вычисления

Таблица 16

Правила отбора по волновому вектору для структуры каменной соли O_h^5 и алмаза O_h^7 : коэффициенты $([l_m k_j]_{(2)} | k_{j'})$

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma]_{(2)} | \Gamma) &= 1 \\
 ([2\Gamma]_{(2)} | \Gamma) &= 3 \\
 ([3\Gamma]_{(2)} | \Gamma) &= 6 \\
 ([L]_{(2)} | \Gamma) &= 4, (|X) = 2^1) \\
 ([2L]_{(2)} | \Gamma) &= 12, (|X) = 8^1) \\
 ([2X]_{(2)} | \Gamma) &= 9, (|X) = 4^1) \\
 ([\Delta]_{(2)} | \Gamma) &= 3, (|\Delta') = 1, (|\Sigma) = 1 \\
 ([2\Delta]_{(2)} | \Gamma) &= 12, (|\Delta') = 3, (|\Sigma) = 4 \\
 ([\Lambda]_{(2)} | \Gamma) &= 4, (|\Delta') = 2, (|\Lambda') = 1, (|\Sigma') = 1 \\
 ([2\Lambda]_{(2)} | \Gamma) &= 16, (|\Delta') = 8, (|\Lambda') = 3, (|\Sigma') = 4 \\
 ([2W]_{(2)} | \Gamma) &= 12, (|X) = 6, (|\Sigma'') = 4^2) \\
 ([\Sigma'']_{(2)} | \Gamma) &= 6, (|X) = 8, (|\Sigma'') = 4^2) \\
 ([K]_{(2)} | \Gamma) &= 6, (|K) = 2, (|M) = 1, (|\Delta) = 2, (|\Sigma'') = 1^2) \\
 ([2Z]_{(2)} | \Gamma) &= 24, (|\Delta') = 6, (|\Delta'') = 4, (|N) = 4, (|X) = 8, (|\Sigma) = 4, (|\Sigma'') = 4 \\
 ([k]_{(2)} | \Gamma) &= 24, (|k') = 24^3)
 \end{aligned}$$

¹⁾ Поскольку для всех $\star X^{(m)} l_m = 2$, мы должны использовать две звезды во всех случаях, когда $(|X) \neq 0$.

²⁾ $\Sigma'' = (\pi, \pi, 0) (1/a)$.

³⁾ Здесь k — общий вектор зоны, для которого симметризованные квадраты содержат только общие векторы, за исключением Γ .

Таблица 17

Правила отбора по волновому вектору для структуры каменной соли и алмаза: коэффициенты $([l_m k_j]_{(3)} | k_{j'})$

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma]_{(3)} | \Gamma) &= 1 \\
 ([2\Gamma]_{(3)} | \Gamma) &= 4 \\
 ([3\Gamma]_{(3)} | \Gamma) &= 10 \\
 ([L]_{(3)} | L) &= 5 \\
 ([2L]_{(3)} | L) &= 30 \\
 ([2X]_{(3)} | \Gamma) &= 8, (|X) = 16 \\
 ([2W]_{(3)} | W) &= 26, (|\Delta) = 24, (|L) = 16 \\
 ([K]_{(3)} | \Gamma) &= 8, (|K) = 8, (|N) = 2, (|\Sigma) = 2, (|\Sigma') = 1, (|M) = 4, \\
 &(|H) = 2, (|L) = 2, (|\Delta) = 4
 \end{aligned}$$

коэффициентов приведения для структуры алмаза, содержит вполне определенную процедуру вычисления характеров. В методе группы приведения оказывается необходимым вычислить большее число характеров, но это цена, которую часто имеет смысл платить за возможность проверки вычислений на любой стадии.

Чтобы разложить остальные произведения для решетки каменной соли, необходимо получить все правила отбора по волновому вектору. Последние (одинаковые для пространственных групп алмаза и каменной соли) приводятся в табл. 15—17 для обычных и симметризованных произведений.

В табл. A1—A11 приложения A даются полные сведения о коэффициентах приведения для обычных произведений и симметризованных квадратов и кубов неприводимых представлений пространственной группы решетки каменной соли O_h^5 . Все эти коэффициенты получены методом линейных алгебраических уравнений.

Хотя эти результаты известны в литературе, мы приводим их здесь для полноты и удобства использования. Этими правилами мы воспользуемся в дальнейшем при детальном анализе оптических свойств некоторых кристаллов типа NaCl.

§ 14. Неприводимые представления $D^{(\Gamma)}(m)$, $D^{(*X)}(m)$, $D^{(*L)}(m)$ для решетки алмаза

Пространственная группа алмаза O_h^7 несимморфна; представители смежных классов для нее даны в (8.6). Поскольку группой трансляции, как и для O_h^5 , является гранецентрированная кубическая группа \mathcal{T} , полный набор волновых векторов, для которых ищутся неприводимые представления, а также зона Бриллюэна (фиг. 3) те же, что и для каменной соли. Следовательно, данные табл. 1—3 могут использоваться без всяких изменений.

Конечно, в остальном должны в общем случае возникать различия, так как множество представителей смежных классов $\{\varphi_p | \tau_p\}$ для решетки алмаза не является замкнутым. Чтобы добиться полной ясности в этом вопросе, проведем детальный анализ правил отбора для алмаза в тех же точках зоны, что и в случае каменной соли. Возникающие при этом различия отражаются как в структуре неприводимых представлений, так и в типах разрешенных «оптических переходов» (скажем, в дипольном приближении), например в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света.

Мы воспользуемся здесь методом группы приведения. С точки зрения простоты и компактности вычислений

использованному выше методу линейных алгебраических уравнений можно было бы отдать предпочтение. Однако с формальной и педагогической точки зрения полезно использовать метод группы приведения, который в принципе является строгим (этим он отличается от процедуры линейных алгебраических уравнений, основанной на методе проб и ошибок) и тесно связан с гомоморфизмом полной группы неприводимых представлений абстрактной пространственной группе. С точки зрения строгости метод группы приведения имеет определенные преимущества, которые более чем компенсируют дополнительную работу по вычислению характеров. Мы будем следовать изложению т. 1, § 58, при анализе произведений, образованных «замкнутым» множеством представлений $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(*X)(m)}$, $D^{(*L)(m)}$, для структуры алмаза O_h^7 . Конечно, методом группы приведения удобно пользоваться только в том случае, когда в замкнутом наборе перемножаемых представлений и получающихся прямых сумм содержится малое число представлений.

Первым шагом в методе группы приведения является определение ядра изучаемых представлений, т. е. ядра каждого из представлений, входящих в «замкнутое» множество произведений представлений $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(*X)(m)}$, $D^{(*L)(m)}$. Ядро представления — это множество элементов группы \mathcal{G} , которые отображаются на матрицу, представляющую тождественный элемент $\{\epsilon | 0\}$. Обозначим ядра рассматриваемых представлений $\mathfrak{K}^{(\Gamma)(m)}$, $\mathfrak{K}^{(*X)(m)}$, $\mathfrak{K}^{(*L)(m)}$. Тогда, очевидно,

$$\mathfrak{K}^{(\Gamma)(m)} = \mathfrak{I}, \quad (14.1)$$

т. е. для точки Γ вся трансляционная группа отображается в тождество.

Для звезды $*X$ группа $\mathfrak{K}^{(*X)(m)}$ состоит из всех трансляций R_L , удовлетворяющих условиям

$$X_1 \cdot R_L = 2\pi p, \quad (14.2)$$

$$X_2 \cdot R_L = 2\pi q, \quad (14.3)$$

$$X_3 \cdot R_L = 2\pi r; \quad (14.4)$$

здесь p, q, r — целые числа и

$$R_L = l_1 t_1 + l_2 t_2 + l_3 t_3, \quad (14.5)$$

где l — целые числа, так что из (14.2) — (14.5) имеем

$$l_1 + l_2 = 2p, \quad (14.6)$$

$$l_1 + l_3 = 2q, \quad (14.7)$$

$$l_2 + l_3 = 2r. \quad (14.8)$$

Чисто трансляционные элементы группы $\mathfrak{R}^{(\star X)(m)}$ удовлетворяют (14.5) — (14.8). Тогда группу трансляции \mathfrak{T} можно разложить на смежные классы по группе $\mathfrak{R}^{(\star X)(m)}$ следующим образом:

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{R}^{(\star X)(m)} \oplus \{e | t_1\} \mathfrak{R}^{(\star X)(m)} \oplus \{e | t_2\} \mathfrak{R}^{(\star X)(m)} \oplus \{e | t_3\} \mathfrak{R}^{(\star X)(m)}. \quad (14.9)$$

Группа $\mathfrak{R}^{(\star L)(m)}$ звезды $\star L$ состоит из всех R_L , таких, что

$$L_1 \cdot R_L = 2\pi s, \quad (14.10)$$

$$L_2 \cdot R_L = 2\pi t, \quad (14.11)$$

$$L_3 \cdot R_L = 2\pi u, \quad (14.12)$$

$$L_4 \cdot R_L = 2\pi v, \quad (14.13)$$

где s, t, u, v — целые числа; для R_L в форме (14.5) имеем

$$l_1 + l_2 + l_3 = 2s, \quad (14.14)$$

$$-l_3 = 2t, \quad (14.15)$$

$$-l_2 = 2u, \quad (14.16)$$

$$-l_1 = 2v. \quad (14.17)$$

Тогда разложение \mathfrak{T} на смежные классы по $\mathfrak{R}^{(\star L)(m)}$ есть

$$\begin{aligned} \mathfrak{T} = & \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \{e | t_1\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \{e | t_2\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \{e | t_3\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \\ & \oplus \{e | Q\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \{e | t_1 + Q\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \\ & \oplus \{e | t_2 + Q\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)} \oplus \{e | t_3 + Q\} \mathfrak{R}^{(\star L)(m)}, \end{aligned} \quad (14.18)$$

где

$$Q = t_1 + t_2 + t_3. \quad (14.19)$$

Ясно, что $\mathfrak{R}^{(\star L)(m)}$ — общая трансляционная нормальная подгруппа групп $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(\star L)(m)}$, $D^{(\star X)(m)}$, такая, что элементы $\mathfrak{R}^{(\star L)(m)}$ образуют минимальное множество элементов, входящих одновременно в группы $\mathfrak{R}^{(\Gamma)(m)}$, $\mathfrak{R}^{(\star X)(m)}$ и $\mathfrak{R}^{(\star L)(m)}$.

Обозначим

$$\mathfrak{R}^{(R)} \equiv \mathfrak{R}^{(\star L)(m)}. \quad (14.20)$$

Определим теперь группу приведения \mathfrak{R} для произведений представлений $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(\star X)(m)}$, $D^{(\star L)(m)}$ следующим образом. Возьмем разложение группы \mathfrak{G} на смежные классы по $\mathfrak{R}^{(R)}$:

$$\begin{aligned} \mathfrak{G} = & \{\varphi_p | \tau_p\} \mathfrak{R}^{(R)} \oplus \{\varphi_p | \tau_p + t_j\} \mathfrak{R}^{(R)} \oplus \{\varphi_p | \tau_p + Q\} \mathfrak{R}^{(R)} \oplus \\ & \oplus \{\varphi_p | \tau_p + t_j + Q\} \mathfrak{R}^{(R)}, \quad p = 1, \dots, 48; j = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Множество $8 \times 48 = 384$ представителей смежных классов в (14.21) определяет группу приведения \mathfrak{K} для этих произведений. Заметим, что произведение двух таких представителей смежных классов есть также представитель смежного класса с точностью до элемента группы $\mathfrak{K}^{(R)}$. Однако в $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(*x)(m)}$, $D^{(*L)(m)}$ каждый элемент из $\mathfrak{K}^{(R)}$ представляется единичной матрицей. Матрицы, дающие представление этих 384 представителей смежных классов, образуют замкнутое множество, т. е. матричную группу приведения. Неприводимые представления $D^{(\Gamma)(m)}$, $D^{(*x)(m)}$, $D^{(*L)(m)}$, очевидно, также являются представлениями группы \mathfrak{K} . Поскольку \mathfrak{K} — подгруппа \mathfrak{G} , априори эти представления не обязательно должны быть неприводимыми на группе \mathfrak{K} . Мы увидим, что в данном случае эти представления в действительности все же являются неприводимыми на группе \mathfrak{K} .

Перейдем теперь к построению необходимых таблиц характеров с использованием общей теории. Начнем снова с $*L$. Канонический вектор здесь L_1 , а остальные выбираются так же, как в (9.3) и (9.4). Ясно, что те же повороты (9.5) оставляют точку L_1 инвариантной (с точностью до $2\pi B_j$). Однако в этом случае последние шесть представителей смежных классов в (9.5) содержат нетривиальную трансляцию τ_1 . Следовательно, представителями смежных классов, содержащихся в $\mathfrak{G}/\mathfrak{I}$ и имеющих поворотные элементы, не затрагивающие вектор L_1 , будут

$$\mathfrak{G}(L_1)/\mathfrak{I} = \{e | 0\}, \{\delta_{xyz} | 0\}, \{\delta_{xyz}^{-1} | 0\}, \{\delta_{2x\bar{y}} | \tau_1\}, \{\delta_{2x\bar{z}} | \tau_1\}, \{\delta_{2y\bar{z}} | \tau_1\}; \\ \{i | \tau_1\}, \{\sigma_{6xyz} | \tau_1\}, \{\sigma_{6xyz}^{-1} | \tau_1\}, \{\rho_{x\bar{y}} | 0\}, \{\rho_{x\bar{z}} | 0\}, \{\rho_{y\bar{z}} | 0\}. \quad (14.22)$$

Отметим любопытное свойство множества представителей смежных классов (14.22), а именно его замкнутость по отношению к умножению. Несмотря на наличие нетривиальной трансляции в (14.22), это множество образует группу, поскольку любой поворот либо оставляет τ_1 неизменным, либо только меняет знак τ_1 на обратный. Поэтому мы можем, очевидно, используя те же соображения, что и в (14.20) и (14.21), рассматривать не полную малую группу $\mathfrak{G}(L_1)/\mathfrak{I}(L_1)$, а только точечную группу D_{3d} точно так же, как и в предыдущем случае. Напомним, что в табл. 5 мы привели характеры для допустимых неприводимых представлений группы $\mathfrak{G}(L_1)/\mathfrak{I}$ в O_h^5 . Эту таблицу можно использовать и для O_h^7 , изменив обозначения для шести представителей смежных классов, указанных в (14.22), т. е. включив в них нетривиальную трансляцию τ_1 . После этого изменения мы имеем нужную таблицу характеров. Используя (9.17), легко получить полную таблицу характеров представле-

ний $D^{(\star L)(m)}$ для O_h^7 . Сама таблица будет приведена ниже¹⁾ в форме, позволяющей использовать ее вместе с $D^{(\star X)(m)}$.

Рассмотрим теперь $\star X$, выбирая X_1 в качестве канонического волнового вектора. Поворотные элементы, оставляющие X_1 инвариантным, перечислены в (9.21). Здесь имеются существенные различия между O_h^5 и O_h^7 , обусловленные наличием нетривиальной трансляции τ_1 . Пожалуй, наиболее удобно продолжить изложение, сопоставляя структуру группы $\mathcal{G}(X_1)/\mathcal{I}(X_1)$ для O_h^5 и O_h^7 и используя для этого абстрактный метод образующих элементов и соотношений [70]. Напомним, что группа $\mathcal{G}(X_1)/\mathcal{I}(X_1)$ для O_h^5 изоморфна группе $D_{4h} = D_4 \otimes C_i$. Вводя обозначения

$$A \equiv \delta_{4x}, \quad B = \delta_{2y}, \quad C = i, \quad (14.23)$$

мы выбираем A, B, C в качестве образующих элементов группы D_{4h} , удовлетворяющих соотношениям

$$A^4 = B^2 = C^2 = E, \quad AC = CA, \quad BC = CB, \quad AB = BA^3. \quad (14.24)$$

Очевидно, (14.23) и (14.24) определяют группу порядка 16, содержащую 10 классов и 10 неприводимых представлений, как показано в табл. 8. Однако для алмаза элементы δ_{4x} и i содержатся среди представителей смежных классов только вместе с нетривиальной трансляцией τ_1 ; следовательно, представители смежных классов \mathcal{G}/\mathcal{I} с поворотной частью, не затрагивающей X_1 , образуют следующий набор:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(X_1)/\mathcal{I} = \{ \varepsilon | 0 \}, \{ \delta_{2x} | 0 \}, \{ \delta_{2y} | 0 \}, \{ \delta_{2z} | 0 \}, \{ \sigma_{4x} | 0 \}, \{ \sigma_{4x}^{-1} | 0 \}, \\ \{ \rho_{yz} | 0 \}, \{ \rho_{y\bar{z}} | 0 \}, \{ i | \tau_1 \}, \{ \rho_x | \tau_1 \}, \{ \rho_y | \tau_1 \}, \{ \rho_z | \tau_1 \}, \\ \{ \delta_{4x} | \tau_1 \}, \{ \delta_{4x}^{-1} | \tau_1 \}, \{ \delta_{2yz} | \tau_1 \}, \{ \delta_{2y\bar{z}} | \tau_1 \}. \end{aligned} \quad (14.25)$$

Но группа $\mathcal{I}(X_1)$ состоит из всех R_L , таких, что

$$X_1 \cdot R_L = 2\pi p \quad (14.26)$$

(где p — целые числа), или

$$l_1 + l_2 = 2p. \quad (14.27)$$

Следовательно, мы можем записать разложение группы \mathcal{I} на смежные классы по $\mathcal{I}(X_1)$ в виде

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}(X_1) + \{ \varepsilon | \tau_1 \} \mathcal{I}(X_1). \quad (14.28)$$

¹⁾ В приложении В этот же вопрос рассматривается методами проективных представлений.

Соответственно смежные классы группы $\mathfrak{G}(X_1)/\mathfrak{I}(X_1)$ могут быть представлены в виде

$$\{\varphi_{X_1} | \tau_1\}, \quad \{\varphi_{X_1} | \tau_1 + t_1\}. \quad (14.29)$$

Заметим, что поскольку

$$X_1 \cdot t_1 = X_1 \cdot t_2 = \pi, \quad (14.30)$$

то

$$\exp(-iX_1 \cdot t_1) = \exp(-iX_1 \cdot t_2) = -1. \quad (14.31)$$

В равной степени в качестве представителя смежного класса в (14.28) можно взять $\{\varepsilon | t_2\}$. Главное то, что представитель смежного класса рассматривается как некоторый абстрактный (трансляционный) элемент, имеющий представление в виде диагональной матрицы с элементами, равными -1 . Определим теперь абстрактную группу с помощью образующих элементов

$$A = \{\delta_{4x} | \tau_1\}, \quad B = \{\delta_{2y} | 0\}, \quad C = \{i | \tau_1\}, \quad D = \{\varepsilon | t_1\}, \quad E = \{\varepsilon | 0\} \quad (14.32)$$

и соотношений

$$A^4 = B^2 = C^2 = D^2 = E, \quad (14.33)$$

$$AB = BA^3, \quad AC = DCA, \quad BC = DCB, \quad DA = AD, \quad (14.34)$$

$$DB = BD, \quad DC = CD.$$

Эта группа является расширением группы D_{4h} . Характеры допустимых неприводимых представлений $D^{(X_1)^{(m)}}$ группы $\mathfrak{G}(X_1)/\mathfrak{I}(X_1)$ должны удовлетворять соотношениям

$$\chi^{(X_1)^{(m)}}(\{\varepsilon | t_1\}) = \exp(-iX_1 \cdot t_1) \chi^{(X_1)^{(m)}}(\{\varepsilon | 0\}) = -\chi^{(X_1)^{(m)}}(\{\varepsilon | 0\}). \quad (14.35)$$

Следует отметить, что некоторые из соотношений (14.33) и (14.34) возникают благодаря тому, что мы определяем абстрактную малую группу $\mathfrak{G}(X_1)/\mathfrak{I}(X_1)$ с помощью групповых элементов, представляемых матрицами, обладающими нужными свойствами в пространстве блоховских векторов $\psi^{(X_1)^{(m)}}(\mathbf{r})$, так что каждый элемент пространственной группы (т. е. любая трансляция), обладающий свойствами (14.30) и (14.31), может быть описан также как образующий элемент D при определении соотношений (14.33) и (14.34).

Таблица характеров группы, определенной в (14.33) и (14.34), может быть получена непосредственно путем определения классов, коэффициентов перемножения классов и последующим приведением обычными способами. В табл. 18а, взятой из работы [71], дается полная таблица характеров группы. Видно, что из четырнадцати неприводимых представлений

только четыре, для которых выполняется условие (14.35), являются допустимыми. Все эти представления $D^{(X_1)}(1)$, $D^{(X_1)}(2)$, $D^{(X_1)}(3)$, $D^{(X_1)}(4)$ являются двукратно вырожденными. С физической точки зрения это означает «слипание» энергетических поверхностей в этой точке, так что случай отсутствия вырождения невозможен. Напомним обсуждение вопроса о недопустимых представлениях в т. 1, § 40; это обсуждение применимо, в частности, в нашем случае для 10 недопустимых представлений.

Таблица 18а

Таблица характеров $\mathfrak{G}(X_1)/\mathfrak{I}(X_1)$ для структуры алмаза O_h^7

| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | X_8 | X_9 | X_{10} | X_{11} | X_{12} | X_{13} | X_{14} | X_{15} |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\{\varepsilon 0\}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $\{\varepsilon t_{xy}\}$ | -2 | -2 | -2 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $\{\delta_{2,2}, \delta_{2,2}^{-1} 0, t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | |
| $\{\delta_{2,2} 0\}$ | 2 | 2 | -2 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | |
| $\{\delta_{2,2} t_{xy}\}$ | -2 | -2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | |
| $\{\delta_{2,2}, \delta_{2,2}^{-1} \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | |
| $\{\delta_{2,2} \tau_1\}, \{\delta_{2,2} \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 2 | -2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | |
| $\{\delta_{2,2} \tau_1\}, \{\delta_{2,2} \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | -2 | 2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | |
| $\{i \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 | |
| $\{\rho_x, \rho_x \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | |
| $\{\rho_x \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2 | |
| $\{\sigma_x, \sigma_x^{-1} 0, t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0 | |
| $\{\rho_x 0\}, \{\rho_x t_{xy}\}$ | 2 | -2 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | |
| $\{\rho_x t_{xy}\}, \{\rho_x t_{xy}\}$ | -2 | 2 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | |

Имея теперь в своем распоряжении допустимые неприводимые представления групп $\mathfrak{G}(\Gamma)/\mathfrak{I}(\Gamma)$, $\mathfrak{G}(X_1)/\mathfrak{I}(X_1)$ и $\mathfrak{G}(L_1)/\mathfrak{I}(L_1)$, мы можем построить таблицу характеров неприводимых представлений группы приведения \mathfrak{K} . С вычислительной точки зрения это означает просто применение (9.16) и (9.17) для получения характеров всех элементов группы \mathfrak{K} , т. е. множества представителей

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}/\mathfrak{K} = \{ & \varphi_p | \tau_p \}, \quad \{ \varphi_p | \tau_p + t_j \}, \quad \{ \varphi_p | \tau_p + Q \}, \\ & \{ \varphi_p | \tau_p = t_j + Q \}, \\ & p = 1, \dots, 48; \quad j = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (14.36)$$

Все эти характеры перечислены в табл. Б1 приложения Б. Используя эту таблицу, можно найти коэффициенты приведения с помощью уже знакомого нам правила для характеров (т. 1, 58.13); этот вопрос обсуждается ниже.

§ 15. Коэффициенты приведения

а. Произведения представлений $D^{(\Gamma)}(m)$, $D^{(\star X)}(m)$, $D^{(\star L)}(m)$ для алмаза. Чтобы осуществить приведение прямых произведений этих представлений, мы поступаем, как и в случае любой

конечной группы, т. е. находим сначала характеры произведения, например $\chi^{(*X)(3)}\chi^{(*X)(4)}$, затем приводим это произведение, используя правило (т. 1, 58.13) для определения отдельных коэффициентов приведения:

$$(*X3 *X4 | *k''m'') = \frac{1}{g_R} \sum_T \chi^{(*X)(3)}(T) \chi^{(*X)(4)}(T) \chi^{(*k'')(m'')}(T)^*, \quad (15.1)$$

$$*k'' = \Gamma \quad \text{или} \quad *X,$$

где $g_R = 384$ есть порядок \mathfrak{R} , а T — произвольный элемент группы \mathfrak{R} . Легко находим, например,

$$\begin{aligned} D^{(*X)(3)} \otimes D^{(*X)(4)} &= D^{(\Gamma)(2+)} \oplus D^{(\Gamma)(2-)} \oplus D^{(\Gamma)(12+)} \oplus \\ &\oplus D^{(\Gamma)(12-)} \oplus D^{(\Gamma)(15+)} \oplus D^{(\Gamma)(15-)} \oplus \\ &\oplus D^{(*X)(1)} \oplus D^{(*X)(2)} \oplus D^{(*X)(3)} \oplus D^{(*X)(4)}. \end{aligned} \quad (15.2)$$

Таким способом, используя группу \mathfrak{R} , можно найти все произведения подобного типа. Все эти вычисления были проделаны, и результаты представлены в табл. Б2.

б. Дополнительные коэффициенты приведения для алмаза. Метод группы приведения был также использован для приведения всех представлений вида

$$D^{(*W)(m)} \otimes D^{(*W)(m')} \quad \text{и} \quad D^{(*\Sigma)(m)} \otimes D^{(*\Sigma)(m')}$$

$$\text{для } \Sigma_1 = (1, 1, 0) \pi/a.$$

Таким образом, используя либо метод группы приведения, либо метод линейных алгебраических уравнений, мы получили все правила отбора для приведения обычных произведений или симметризованных степеней представлений для O_h^7 .

Полные таблицы коэффициентов приведения для всех неприводимых представлений структуры алмаза даны в табл. Б2—Б10.

§ 16. Коэффициенты Клебша — Гордана для $D^{(*X)(m)} \otimes D^{(*X)(m')}$ в случае структуры алмаза¹⁾

В соответствии с результатами предыдущих параграфов мы можем теперь считать известными все коэффициенты приведения для пространственных групп как алмаза, так и каменной соли. Следующий шаг в изучении прямых произведений — получение коэффициентов Клебша — Гордана. Напомним, что согласно определениям в т. 1, § 18 и 60, коэффициенты Клеб-

¹⁾ Этот параграф написала в основном д-р Р. Беренсон.

ша — Гордана представляют собой элементы унитарной матрицы U , которая осуществляет преобразование подобия над всеми матрицами заданного прямого произведения неприводимых представлений, преобразуя его в полностью приведенную (разложенную) форму, или, иными словами, матрицы, которая формирует «правильные линейные комбинации».

Несмотря на очевидную важность получения коэффициентов Клебша — Гордана, до настоящего времени они были вычислены лишь в нескольких случаях. Очевидно, если бы эти коэффициенты были хорошо изучены, для них нашлось бы много приложений, так как всегда желательно максимально использовать свойства симметрии, а коэффициенты Клебша — Гордана как раз и позволяют это сделать благодаря тому, что с их помощью могут быть получены правильные линейные комбинации функций.

Однако в этом параграфе мы сосредоточим внимание только на одном из немногих изученных случаев, а именно на прямом произведении неприводимых представлений

$$D^{(*X)(m)} \otimes D^{(*X)(m')} \quad (16.1)$$

для алмаза. Напомним основное правило для волновых векторов:

$$*X \otimes *X = 3\Gamma \oplus 2*X; \quad (16.2)$$

но для алмаза в силу двукратного вырождения всех представлений в X_1 мы имеем

$$2*X \otimes 2*X = 6\Gamma \oplus 4*X. \quad (16.3)$$

В качестве примера использования результатов т. 1, § 60, мы изучим здесь только случай (16.3). Обращаясь к табл. Б2, немедленно видим, что для всех произведений типа (16.1) для алмаза независимо от значений m и m' каждое результирующее представление встречается в разложении только один раз, так что $\gamma = 1$, и поэтому мы далее опустим этот индекс. Например, в сокращенных обозначениях имеем

$$*X(1) \otimes *X(1) = \Gamma(1+) \oplus \Gamma(2-) \oplus \Gamma(12+) \oplus \Gamma(12-) \oplus \Gamma(15-) \oplus \Gamma(25+) \oplus *X(1) \oplus *X(2) \oplus *X(3) \oplus *X(4). \quad (16.4)$$

Воспользуемся теперь для получения коэффициентов Клебша — Гордана методом, описанным в т. 1, § 60.

Канонические волновые векторы выбираются так, чтобы упростить вычисление произведения $X_i \otimes X_j = X_k$, т. е.

$$\begin{aligned} k_1 = k_x = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \quad k'_1 = k_y = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0), \\ k''_1 = k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1). \end{aligned} \quad (16.5)$$

Тогда представителями смежных классов $\{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}$ для l, l' и l'' являются элементы

$$\{\varphi_1 | \tau_1\} = \{\varepsilon | 0\}, \quad \{\varphi_2 | \tau_2\} = \{\delta_{3xyz} | 0\}, \quad \{\varphi_3 | \tau_3\} = \{\delta_{3xyz}^{-1} | 0\}. \quad (16.6)$$

При вычислении коэффициентов Клебша — Гордана использовались матрицы, табулированные Ковалевым [72]. Эти матрицы являются проективными представлениями точечных групп $\mathfrak{F}(\mathbf{k}) = \mathfrak{G}(\mathbf{k})/\mathfrak{F}$ и удовлетворяют условию

$$\Gamma^{(l)}(\varphi_\alpha) \Gamma^{(l')}(\varphi_\beta) = \omega(\alpha, \beta) \Gamma^{(l)}(\varphi_{\alpha\beta}), \quad (16.7)$$

где для использованной Ковалевым фактор-системы

$$\omega(\alpha, \beta) = \exp\{-i(\varphi_\alpha^{-1} \cdot \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \tau_\beta\}. \quad (16.8)$$

Тогда эти проективные представления связаны с представлениями пространственной группы следующим образом:

$$D^{(k)(l)}(\{\varphi_\alpha | \tau_\alpha\}) = e^{-ik_1 \cdot \tau_\alpha} D^{(l)}(\varphi_\alpha). \quad (16.9)$$

Для точки X алмаза используется таблица Ковалева T159, причем $D^{(x_1)} = \hat{t}^3$, $D^{(x_2)} = \hat{t}^4$, $D^{(x_3)} = \hat{t}^2$ и $D^{(x_4)} = \hat{t}^1$. Матрицы для точки Γ содержатся в табл. T194. Во всех таблицах Ковалева в качестве канонического волнового вектора \mathbf{k}_1 выбрано $\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$. Коэффициенты Клебша — Гордана для блока (111) могут быть получены из (т. 1, 60.10):

$$U_{1a1a', 1a''U_{1\bar{a}1\bar{a}', 1\bar{a}''} = \frac{l''}{h} \sum_x D^{(k)(l)}(\{\varphi_x | \tau_x\})_{a\bar{a}} \times \\ \times D^{(k')(l')}(\{\varphi_x | \tau_x\})_{a'\bar{a}'} D^{(k'')(l'')}(\{\varphi_x | \tau_x\})_{a''\bar{a}''}. \quad (16.10)$$

Коэффициенты для этого блока приведены в табл. Б5.

Блок типа $(\sigma\sigma'\sigma'')$ определяется (т. 1, 60.21):

$$U(\sigma\sigma'\sigma'') = D^{(k)(l)}(\{\varphi_k | \mathbf{t}_k\}) \otimes D^{(k')(l')}(\{\varphi_{k'} | \mathbf{t}_{k'}\}) \times \\ \times U(111) D^{(k'')(l'')}(\{\varphi_{k''} | \mathbf{t}_{k''}\})^{-1}, \quad (16.11)$$

где

$$\{\varphi_k | \mathbf{t}_k\} \equiv \{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}^{-1} \{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\}, \quad \{\varphi_{k'} | \mathbf{t}_{k'}\} = \{\varphi_{\sigma'} | \tau_{\sigma'}\}^{-1} \{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\}, \\ \{\varphi_{k''} | \mathbf{t}_{k''}\} = \{\varphi_{\sigma''} | \tau_{\sigma''}\}^{-1} \{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\} \quad (16.12)$$

и

$$\{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\} \mathbf{k} = \mathbf{k}_\sigma, \quad \{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\} \mathbf{k}' = \mathbf{k}'_{\sigma'}, \quad \{\varphi_\Sigma | \tau_\Sigma\} \mathbf{k}'' = \mathbf{k}''_{\sigma''}. \quad (16.13)$$

Табл. Б6 и Б7 содержат всю информацию, необходимую для вычисления ненулевых блоков $(\sigma\sigma'\sigma'')$.

Как следует из табл. Б6, блоки (111), (222) и (333) содержат одинаковые коэффициенты; то же относится к блокам

(123), (231) и (312). Из (16.11) получаем

$$U(123) = D^{(k)(l)}(\{\rho_{y\bar{z}} | 0\}) \otimes D^{(k')(l')}(\{\rho_{x\bar{z}} | 0\}) \times \\ \times U(111) D^{(k'')(l'')}(\{\rho_{x\bar{y}} | 0\})^{-1}. \quad (16.14)$$

Чтобы вычислить коэффициенты для $X \otimes X = \Gamma$, мы заметим, во-первых, что для блока (111) $k_1 + k'_1 - k''_1 \neq 2\pi B_L$ и, следовательно, все коэффициенты равны нулю. Поэтому мы выбираем блок (321) в качестве канонического, или главного, блока и все остальные блоки ($\sigma\sigma'\sigma''$) определяем через блок (321). Табл. Б8 содержит коэффициенты блока (321), а табл. Б9 и Б10 — информацию, необходимую для получения остальных блоков.

Альтернативной процедурой, которую можно было бы использовать, является метод проекционных операторов. Проекционные операторы определяются соотношениями

$$P_{\sigma''\mu''\sigma''\mu''}^{(\star k'')(l'')} = \frac{l''}{g} \sum_{\lambda} D^{(\star k'')(l'')}(\{\Psi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\}_{\sigma''\mu''\sigma''\mu''}^* P_{\{\Psi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\}}). \quad (16.15)$$

Поскольку $P_{\sigma''\mu''\sigma''\mu''}^{(k'')(l'')} \Psi_{\sigma''\mu''}^{(k'')(l'')} = \Psi_{\sigma''\mu''}^{(k'')(l'')}$, (16.16)

мы можем использовать проекционные операторы для проверки коэффициентов, приведенных в табл. Б5—Б10.

Рассмотрим в качестве примера произведения $X^{(3)} \otimes X^{(4)} = X^{(1)}$ и $X^{(3)} \otimes X^{(4)} = X^{(12+)}$ для структуры алмаза. Используя проекционные операторы, получаем следующие базисные функции, записанные как линейные комбинации шести блоховских функций $\psi_{\alpha}(k)$, $\alpha = x, y, z$, $k = 0, \tau$:

$$\psi_{11}^{(k_x)(X^1)} = (\psi_z(0) + \psi_y(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.17)$$

$$\psi_{12}^{(k_x)(X^3)} = i(\psi_y(0) + \psi_z(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.18)$$

$$\psi_{21}^{(k_x)(X^1)} = (\psi_x(0) + \psi_z(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.19)$$

$$\psi_{22}^{(k_x)(X^3)} = i(\psi_z(0) + i\psi_x(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.20)$$

$$\psi_{31}^{(k_x)(X^3)} = (\psi_y(0) + \psi_x(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.21)$$

$$\psi_{32}^{(k_x)(X^3)} = i(\psi_x(0) + \psi_y(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.22)$$

$$\psi_{11}^{(k_y)(X^4)} = (\psi_z(0) - \psi_x(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.23)$$

$$\psi_{12}^{(k_y)(X^4)} = i(-\psi_x(0) + \psi_z(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.24)$$

$$\psi_{21}^{(k_y)(X^4)} = (\psi_x(0) - \psi_y(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.25)$$

$$\psi_{22}^{(k_y)(X^4)} = i(\psi_x(\tau) - \psi_y(0))/\sqrt{2}, \quad (16.26)$$

$$\psi_{31}^{(k_y)(X^4)} = (\psi_y(0) - \psi_z(\tau))/\sqrt{2}, \quad (16.27)$$

$$\psi_{32}^{(k_y)(X^4)} = i(-\psi_z(0) + \psi_y(\tau))/\sqrt{2}. \quad (16.28)$$

Из табл. Б5 — Б10 получаем коэффициенты Клебша — Гордана¹⁾ для $\star X^{(3)} \otimes \star X^{(4)} = \star X^{(1)}$ и $\star X^{(3)} \otimes \star X^{(4)} = \Gamma^{(12+)}$. Во-первых, для $\star X$ имеем

$$U_{111}^{(k_x)^{(X^3)}(k_y)^{(X^4)}(k_z)^{(X^1)}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -i/2 & i/2 \end{pmatrix} = U_{222} = U_{333}, \quad (16.29)$$

$$U_{123}^{(k_x)^{(X^3)}(k_y)^{(X^4)}(k_z)^{(X^1)}} = \begin{pmatrix} -i/2 & i/2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = U_{231} = U_{312} \quad (16.30)$$

Как частный случай имеем

$$\psi_{11}^{(k_z)^{(X^1)}} = \frac{1}{2} \{ \psi_{11}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{11}^{(k_y)^{(X^4)}} - i \psi_{12}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{12}^{(k_y)^{(X^4)}} - \\ - i \psi_{21}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{21}^{(k_y)^{(X^4)}} + \psi_{22}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{32}^{(k_y)^{(X^4)}} \}. \quad (16.31)$$

Далее, для Γ имеем

$$U_{321}^{(k_x)^{(X^3)}(k_y)^{(X^4)}(k_0)^{(\Gamma^{12+})}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (16.32)$$

$$U_{211} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \varepsilon^2/\sqrt{6} & -\varepsilon/\sqrt{6} \\ \varepsilon^2/\sqrt{6} & -\varepsilon/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (16.33)$$

$$U_{131} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \varepsilon/\sqrt{6} & -\varepsilon^2/\sqrt{6} \\ \varepsilon/\sqrt{6} & -\varepsilon^2/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (16.34)$$

где $\varepsilon \equiv e^{2\pi i/3}$. Тогда, например,

$$\psi_{11}^{\Gamma^{(12+)}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \psi_{31}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{22}^{(k_y)^{(X^4)}} + \psi_{32}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{21}^{(k_y)^{(X^4)}} + \\ + \varepsilon^2 \psi_{21}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{12}^{(k_y)^{(X^4)}} + \varepsilon^2 \psi_{22}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{11}^{(k_y)^{(X^4)}} + \\ + \varepsilon \psi_{11}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{32}^{(k_y)^{(X^4)}} + \varepsilon \psi_{12}^{(k_x)^{(X^3)}} \psi_{31}^{(k_y)^{(X^4)}} \}. \quad (16.35)$$

¹⁾ В табл. Б5 — Б10 полные представления обозначены $X^{(l)}$, а не $\star X^{(l)}$.

Применение проекционных операторов

$$P_{11}^{(kz)^{(X^1)}} = \frac{l_{X^1}}{g} \sum_{\lambda} D_{11}^{(kz)^{(X^1)}} (\{\varphi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\})^* P_{\{\varphi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\}} \quad (16.36)$$

$$P_{11}^{(\Gamma^{(12+)})} = \frac{l_{\Gamma^{(12+)}}}{g} \sum_{\lambda} D_{11}^{\Gamma^{(12+)}} (\{\varphi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\})^* P_{\{\varphi_{\lambda} | \tau_{\lambda}\}} \quad (16.37)$$

показывает, что описанные выше коэффициенты Клебша — Гордана действительно дают линейные комбинации функций базиса, обладающие правильной симметрией [73]¹⁾.

§ 17. Роль эффектов, связанных с симметрией по отношению к обращению времени, в решетках алмаза и каменной соли

Полное использование эффектов, обусловленных антиунитарным оператором обращения времени, в решетках алмаза и каменной соли требует изучения каждого неприводимого представления и каждого типа фононов с точки зрения критерия вещественности, чтобы определить, вызывает ли оператор инверсии времени K дополнительное вырождение. При этом необходимо также исследовать каждое правило отбора, чтобы определить, возникают ли дополнительные ограничения из-за инверсии времени. Ни эта программа, намеченная в общих чертах в т. 1, § 87—94, ни попытки сформулировать заново теорию в рамках современного подхода, основанного на копредставлениях (т. 1, § 95—102), до сих пор не осуществлены.

Мы приведем здесь результаты весьма ограниченного исследования эффектов инверсии времени для двух групп с использованием методов т. 1, § 87—94. Для каждой пространственной группы мы изучим два типичных волновых вектора (табл. 3): $*X_i$, принадлежащий к классу I, поскольку $-X_i \equiv X_i$, $i = 1, 2, 3$, и $*W_i$, принадлежащий к классу II, так как $*-W \equiv *W$, хотя $-W_i$ не эквивалентен W_i для всех i .

Напомним, что, согласно (т. 1, 94.11) и (т. 1, 94.12), для волновых векторов класса I непосредственная проверка на действительность осуществляется сравнением

$$\chi^{(k)(m)} \text{ и } \chi^{(k)(m)*}. \quad (17.1)$$

Если эти два числа равны, то дополнительное вырождение отсутствует, в противном случае оно имеется.

Для волновых векторов класса II, согласно (т. 1, 94.26), мы должны изучить

$$\chi^{(k)(m)} (\{\varphi_i | \tau_i\}) \quad (17.2)$$

¹⁾ См. литературу, цитированную в т. 1, § 60.

и

$$\chi^{(k)(m)}(\{\varphi_l | \tau_l\}^{\bar{0}})^* \equiv \chi^{(k)(\bar{m})}(\{\varphi_l | \tau_l\}), \quad (17.3)$$

где преобразование сопряжения в (17.3) осуществляется при помощи элемента $\{\varphi_{\bar{0}} | \tau_{\bar{0}}\}$, определенного в (т. 1, 94.11) как элемент, поворотная часть которого преобразует k в $-k$. Таким путем мы определяем, являются $D^{(k)(m)}$ и $D^{(k)(\bar{m})}$ эквивалентными или неэквивалентными и в последнем случае объединяются вместе, удваивая тем самым вырождение.

Несмотря на пространное обсуждение, понадобившееся в т. 1, § 91—94 для вывода этих результатов, применять их весьма просто.

Для алмаза мы рассматриваем для звезды $*X$ представление $D^{(*X)(m)}$. Используем один из волновых векторов, скажем X_1 . Рассматривая таблицу характеров $\chi^{(X_1)(m)}$ (табл. 18а), замечаем, что все характеры вещественны. Следовательно,

$$\text{для алмаза все } D^{(X_1)(m)} \text{ вещественны.} \quad (17.4)$$

Таким образом, дополнительное вырождение отсутствует. Для $*W$ мы рассматриваем представление $D^{(*W)(m)}$. Канонический волновой вектор $W_1 = (2\pi, 0, -\pi) (1/a)$. Характеры этого представления можно найти в табл. 33. Обратим внимание на тот факт, что характеры для классов $C_3, C_4, C_9, \dots, C_{12}$ комплексны. В этом случае, однако, мы должны использовать правило (17.3). Для наших целей нет необходимости применять всю таблицу, достаточно проверить условие (17.3) для одного элемента, в качестве которого мы выберем $\varphi_l = \sigma_{4z}$. Выбор этого элемента позволяет проверить поведение комплексных характеров $\chi^{(W_1)(1)}(\{\sigma_{4z} | 0\})$ и $\chi^{(W_1)(2)}(\{\sigma_{4z} | 0\})$. Элемент пространственной группы $\{\rho_{x\bar{y}} | 0\}$ обладает свойством

$$\rho_{x\bar{y}} W_1 = -W_1 \neq W_1. \quad (17.5)$$

Следовательно, мы можем выбрать $\rho_{x\bar{y}}$ в качестве $\varphi_{\bar{0}}$ в (17.3). Тогда в соответствии с (17.3) находим

$$\begin{aligned} \chi^{(W_1)(1)}(\rho_{x\bar{y}} | 0) \{\sigma_{4z} | 0\} \{\rho_{x\bar{y}} | 0\}^* &= \chi^{(W_1)(1)}(\{\sigma_{4z}^{-1} | 0\})^* = \\ &= \chi^{(W_1)(1)}(\{\sigma_{4z} | 0\}). \end{aligned} \quad (17.6)$$

Следовательно, несмотря на наличие комплексных чисел в таблице характеров для этих двух представлений, как $D^{(W_1)(1)}$, так и $D^{(W_1)(2)}$ вещественны, т. е. обращение времени не приводит к дополнительному вырождению. Заметим, что, хотя свойство (17.6) доказано только для $D^{(W_1)(1)}$, те же аргументы в случае алмаза применимы и к $D^{(W_1)(2)}$, так как для (17.6) существенно только правило определения сопряженных элементов.

В случае решетки каменной соли, как видно из табл. 8, все характеры для точки X_1 вещественны. Поскольку этот вектор

принадлежит к классу I, мы можем немедленно заключить, что все представления действительны. Следовательно, дополнительное вырождение отсутствует. Для точки W_1 все представления имеют действительные характеры, которые легко получить из таблицы характеров точечной группы D_{2d} . Последние приводятся в табл. 19. Легко видеть, что, как и в предыдущем случае, преобразование сопряжения с помощью элемента $\rho_{x\bar{y}}$ приводит просто к перестановке элементов в каждом классе. Соответственно критерий (17.3) свидетельствует об отсутствии дополнительного вырождения.

Таблица 19

Характеры представлений для точки $W_1 = (2, \pi, 0, -\pi)$ ($1/a$) решетки каменной соли

| Элемент $\{\varphi 0\}$ | $W_1^{(1)}$ | $W_1^{(2')}$ | $W_1^{(1')}$ | $W_1^{(2)}$ | $W_1^{(3)}$ |
|------------------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| ε | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| δ_{2z} | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 |
| $\sigma_{4z}, \sigma_{4z}^{-1}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 |
| $\delta_{2xy}, \delta_{2\bar{x}y}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 |
| ρ_x, ρ_y | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 |

$$\rho_{x\bar{y}}\sigma_{4z}\rho_{x\bar{y}} = \sigma_{4z}^{-1}; \rho_{x\bar{y}}\rho_x\rho_{x\bar{y}} = \rho_y.$$

Продолжая таким же образом, можно показать, что в общем случае операция инверсии времени не приводит к дополнительному вырождению как в решетке алмаза, так и в решетке каменной соли¹⁾.

Влияние антиунитарной симметрии по отношению к инверсии времени на матричные элементы в настоящее время мало изучено [74—77]²⁾.

§ 18. Связность и классификация неприводимых представлений для структур алмаза и каменной соли: следствия правил отбора

Вследствие наличия нетривиальной трансляции в элементах смежных классов группы симметрии алмаза характеры неприво-

¹⁾ В отличие от колебаний решетки правила отбора для электронных переходов между разными экстремумами сильно изменяются при учете симметрии обращения времени, целый ряд переходов между эллипсоидами оказывается запрещенным. Этот вопрос обсуждается в книге Бира и Пикуса [183]. — *Прим. ред.*

²⁾ Эти вопросы рассматриваются также в книге [183]. — *Прим. ред.*

димых представлений содержат соответствующие фазовые множители. Иными словами, фактор-множество для p -неэквивалентных неприводимых проективных представлений соответствующих точечных групп является нетривиальным (т. е. не равным тождественно единице).

Наличие фазовых множителей имеет весьма важное следствие, получаемое непосредственно из анализа таблиц характеров для допустимых неприводимых представлений. Мы можем здесь использовать либо формализм подгрупп, изучая характеры малых групп, либо формализм полной группы, используя ее неприводимые представления. Проблема, которую мы здесь обсудим, заключается в связности¹⁾ и классификации неприводимых представлений пространственной группы при изменении волнового вектора \mathbf{k} от некоторой точки внутри первой зоны Бриллюэна до ее границы и при его дальнейшем продолжении. Напомним, что из самого определения волнового вектора и первой зоны Бриллюэна (данного в т. 1, § 23) следует, что два волновых вектора \mathbf{k} и \mathbf{k}' , связанные соотношением (т. 1, 23.6)

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H, \quad (18.1)$$

эквивалентны; в частности [см. (т. 1, 23.6) и (т. 1, 23.9)], они определяют два тождественных неприводимых представления группы \mathfrak{G} . Отсюда следует, что каждый волновой вектор, продолженный за первую зону Бриллюэна, может быть с помощью (18.1) отображен обратно в первую зону. В некоторых простых случаях отображенный волновой вектор попадает просто на диаметрально противоположную грань зоны. Этот случай мы проиллюстрируем ниже на примере продолжения волнового вектора за точку $X_1 = (2\pi, 0, 0) (1/a)$ для алмаза. В других случаях отображение (18.1) переводит вектор на другую (не диаметрально противоположную) грань. В любом случае связность волновых векторов просто получить из (18.1).

Более интересную и важную проблему представляет собой связность неприводимых представлений и ее значение для правил отбора. Мы проиллюстрируем эти вопросы для двух типов представлений, базирующихся соответственно на $^*\Delta$ и $^*\Sigma$. В табл. 18б мы даем характеры допустимых неприводимых представлений $\chi^{(\Delta)}(f)$ малой группы $\mathfrak{G}(\Delta_1)/\mathfrak{G}(\Delta_1)$ в решетке алмаза, а в табл. 18в — характеры $\chi^{(*\Delta)}(f)$ полной группы. Необходимо обратить внимание на две пары представлений:

$$D^{(*\Delta)(1)} \text{ и } D^{(*\Delta)(2')}, \quad (18.2)$$

$$D^{(*\Delta)(2)} \text{ и } D^{(*\Delta)(1')}. \quad (18.3)$$

¹⁾ Херринг [78] рассмотрел эти вопросы для несимморфных групп алмаза O_h^7 и гексагональной плотноупакованной структуры D_{6h}^4 .

Таблица 186

Допустимые неприводимые представления группы $\mathfrak{G}(\Delta_1)/\mathfrak{Z}(\Delta_1)$ для структуры алмаза; точка $\Delta_1 = (\kappa, 0, 0)^1$

| $\chi^{(\Delta_1)}(f)$ | Смежный класс | | | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| | $\{\varepsilon 0\}$ | $\{\delta_{2x} 0\}$ | $\{\delta_{4x} \tau_1\}$ | $\{\rho_y \tau_1\}$ | $\{\rho_{yz} 0\}$ |
| Δ_{11} | 1 | 1 | ω | ω | 1 |
| Δ_{12} | 1 | 1 | $-\omega$ | ω | -1 |
| Δ_{12}' | 1 | 1 | $-\omega$ | $-\omega$ | 1 |
| Δ_{11}' | 1 | 1 | ω | $-\omega$ | -1 |
| Δ_{15} | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 |

¹⁾ Здесь $\omega \equiv \exp(-i\kappa a/4)$; обозначения те же, что в работе Херринга [78].

Таблица 18в

Неприводимые представления $(*\Delta_j)$ полной группы O_h^7 ; см. табл. 18б

| $\chi^{(*\Delta)}(f)$ | Смежный класс | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\{\varepsilon 0\}$ | $\{\delta_{2x} 0\}$ | $\{\rho_{x\bar{y}} 0\}$ | $\{\rho_x \tau_1\}$ | $\{\delta_{4x} \tau_1\}$ |
| $*\Delta_1$ | 6 | 2 | 2 | $4 \cos \frac{\kappa a}{4}$ | $2 \cos \frac{\kappa a}{4}$ |
| $*\Delta_2$ | 6 | 2 | -2 | $4 \cos \frac{\kappa a}{4}$ | $-2 \cos \frac{\kappa a}{4}$ |
| $*\Delta_2'$ | 6 | 2 | 2 | $-4 \cos \frac{\kappa a}{4}$ | $-2 \cos \frac{\kappa a}{4}$ |
| $*\Delta_1'$ | 6 | 2 | -2 | $-4 \cos \frac{\kappa a}{4}$ | $2 \cos \frac{\kappa a}{4}$ |
| $*\Delta_5$ | 12 | -4 | 0 | 0 | 0 |

Отметим, что единственная разница этих неэквивалентных неприводимых представлений заключается для каждой пары в знаке характеров элементов (представителей смежных классов)

$$\{\rho_x | \tau_1\} \text{ и } \{\delta_{4x} | \tau_1\}. \quad (18.4)$$

Рассмотрим теперь последовательность векторов k вдоль пути

$$\Gamma \rightarrow \Delta_1 \rightarrow X_1 \rightarrow -\Delta_1 \rightarrow \Gamma, \quad (18.5)$$

т. е. рассмотрим вектор \mathbf{k} в направлении [100], растущий до границы зоны и выходящий из нее. В компонентах вектор \mathbf{k} (18.5) имеет вид

$$(0, 0, 0) \rightarrow (\kappa, 0, 0) \rightarrow \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \rightarrow \left(\frac{2\pi}{a} + \kappa, 0, 0\right) \rightarrow \\ \rightarrow \left(-\frac{2\pi}{a} + \kappa, 0, 0\right) \rightarrow (0, 0, 0), \quad (18.6)$$

Напомним, что вектор обратной решетки (умноженный на 2π) есть $2\pi\mathbf{B}_H = (4\pi/a, 0, 0)$, см. табл. 3. Рассмотрим теперь два волновых вектора, связанных соотношением

$$\mathbf{k} = (\kappa, 0, 0) = (\kappa', 0, 0) + (4\pi/a, 0, 0) = \mathbf{k}' + 2\pi\mathbf{B}_H. \quad (18.7)$$

Но

$$\exp(-i\kappa a/4) = e^{-i\pi} \exp(-i\kappa' a/4),$$

т. е. фаза меняет знак

$$\omega(\kappa) = -\omega(\kappa'). \quad (18.8)$$

Итак, рассматривая продолжение вектора $\Delta_1 \equiv (\kappa, 0, 0)$ в последовательности (18.5), мы приходим к важному заключению, что после прохождения точки \mathbf{X}_1 знак ω изменяется и пары представлений меняются местами. Подчеркнем значение этого результата. Векторы (функции) $\psi^{(\Delta_1)(j)}$ базиса представления (например, $\Delta_1 1$) фиксированы, но $\psi^{(\Delta_1)(1)}$, рассматриваемые как функции Δ_1 при продолжении \mathbf{k} за пределы первой зоны и являющиеся при $\Delta_1 < \mathbf{X}_1$ базисом представления $\Delta_1 1$, при $\Delta_1 < \mathbf{X}_1$ становятся базисом представления $\Delta_1 2'$. Физическая информация, содержащаяся в функциях $\psi^{(\Delta_1)(1)}$ при этом не изменяется, но меняется название представления. Таким образом, при изменении волнового вектора в последовательности (18.5) представления меняются следующим образом:

$$\Gamma_{15} - \rightarrow \Delta_1 1 \rightarrow \mathbf{X}_1 1 \rightarrow (-\Delta_1) 2' \rightarrow \Gamma_{25} + \\ + \rightarrow (\Delta_1) 2' \rightarrow \mathbf{X}_1 1 \rightarrow \Delta_1 1 \rightarrow \Gamma_{15} -. \quad (18.9)$$

Точно так же можно получить цикл для второй пары представлений:

$$\Gamma_{25} - \rightarrow \Delta_1 2 \rightarrow \mathbf{X}_1 2 \rightarrow (-\Delta_1) 1' \rightarrow \Gamma_{15} + \\ + \rightarrow \Delta_1 1' \rightarrow \mathbf{X}_1 2 \rightarrow \Delta_1 2 \rightarrow \Gamma_{25} -. \quad (18.10)$$

Но, поскольку двукратно вырожденное представление $\Delta_1 5$ не содержит фазового множителя, для него циклы имеют вид

$$\Gamma_{15} - \rightarrow \Delta_1 5 \rightarrow \mathbf{X}_1 3 \rightarrow (-\Delta_1) 5 \rightarrow \Gamma_{15} -, \quad (18.11)$$

$$\Gamma_{25} + \rightarrow \Delta_1 5 \rightarrow \mathbf{X}_1 4 \rightarrow (-\Delta_1) 5 \rightarrow \Gamma_{25} +. \quad (18.12)$$

Как можно было предвидеть, точно такой же результат получается при явном исследовании преобразования базисных функций

$$\psi^{(\Delta_1)(1)}, \psi^{(\Delta_1)(2')} \text{ и } \psi^{(\Delta_1)(2)}, \psi^{(\Delta_1)(1')}$$

под влиянием оператора, который действует по-разному на эти функции, например $P_{\{e_y | \tau_1\}}$.

Один из способов интерпретации этих результатов заключается в том, что, строго говоря, ограничение волновых векторов первой зоной Бриллюэна служит для разделения неприводимых представлений группы \mathfrak{Z} (см. т. 1, § 23) так, чтобы два эквивалентных волновых вектора, связанных (18.1), не считались бы дважды. Но, с другой стороны, представление должно быть непрерывной функцией \mathbf{k} . Условие непрерывности может привести к «двойной периодичности» некоторых представлений в несимморфных структурах, например в алмазе O_h^7 .

Рассмотрим теперь следствия этого результата прежде всего для динамики решетки в классическом описании. В обозначениях т. 1, § 79, имеем [см. (т. 1, 79.7)]

$$[\mathbf{D}(\mathbf{k})] \cdot e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} \\ j_\lambda \end{array} \right) = \omega^2(\mathbf{k} | j) e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} \\ j_\lambda \end{array} \right). \quad (18.13)$$

Следует напомнить, что зависимость динамической матрицы $[\mathbf{D}(\mathbf{k})]$ от \mathbf{k} входит через проекционный оператор $P^{(\mathbf{k})}$ [см. (т. 1, 81.20) и (т. 1, 81.21)]. Из (т. 1, 81.21) немедленно следует

$$[\mathbf{D}(\mathbf{k})] = [\mathbf{D}(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H)]. \quad (18.14)$$

Соответственно наборы собственных векторов динамических матриц $[\mathbf{D}(\mathbf{k})]$ и $[\mathbf{D}(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H)]$ должны быть одинаковыми (за исключением, возможно, знака или в общем случае фазового множителя с равным единице модулем). Следовательно, набор

$$\left\{ e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} \\ 1 \end{array} \right), \dots, e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} \\ l_m \end{array} \right) \right\} \quad (18.15)$$

можно считать тождественным набору

$$\left\{ e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H \\ 1 \end{array} \right), \dots, e \left(\begin{array}{c} \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H \\ l_m \end{array} \right) \right\}. \quad (18.16)$$

Аналогично набор собственных значений

$$\{\omega^2(\mathbf{k} | 1), \dots, \omega^2(\mathbf{k} | l_m)\} \quad (18.17)$$

соответствует набору

$$\{\omega^2(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H | 1), \dots, \omega^2(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H | l_m)\}. \quad (18.18)$$

Однако тождественность между наборами (18.15) и (18.16), а также (18.17) и (18.18) следует понимать в более общем смысле:

$$\omega^2(\mathbf{k} | j) = \omega^2(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}_H | j'), \quad (18.19)$$

где j' не обязательно совпадает с j . Каждый случай должен рассматриваться отдельно. Ситуация здесь напоминает ту, с которой мы столкнулись в т. 1, § 94, при изучении влияния операции обращения времени на собственные векторы. Из (18.19) и (18.9) имеем, в частности, для решетки алмаза

$$\omega^2(\Delta_1 | 1) = \omega^2(\Delta_1 + 2\pi\mathbf{B}_H | 2'), \quad (18.20)$$

$$\omega^2(\Delta_1 | 2) = \omega^2(\Delta_1 + 2\pi\mathbf{B}_H | 1'). \quad (18.21)$$

Важность соотношений (18.20) и (18.21) можно уяснить при рассмотрении правил отбора для процессов с участием фонона с энергией $\omega(\mathbf{k} | j)$, например для рассеяния электронов. Практически важный недавно изученный пример — правила отбора для рассеяния электрона между различными эквивалентными минимумами зоны проводимости в Si [79]. Этот g -процесс определяется коэффициентом приведения (в формализме подгруппы)

$$([\Delta_1 1]_2 | 2\Delta_1 j), \quad (18.22)$$

где Δ_1 — волновой вектор, соответствующий минимуму зоны проводимости в кремнии:

$$\Delta_1 = 0,83(2\pi/a, 0, 0). \quad (18.23)$$

Обращаясь к табл. БЗ, находим

$$([\Delta_1 1]_2 | 2\Delta_1 1) = 1, \quad (18.24)$$

т. е. фонон должен иметь волновой вектор $2\Delta_1$ и принадлежать представлению $j = 1$. Но

$$2\Delta_1 = 1,66(2\pi/a, 0, 0) = -0,34(2\pi/a, 0, 0) + (4\pi/a, 0, 0). \quad (18.25)$$

Значит, вектор $2\Delta_1$ больше X_1 , так что мы можем непосредственно, используя (18.20), записать

$$\omega^2(2\Delta_1 | 1) = \omega^2(-0,34X_1 | 2'). \quad (18.26)$$

Мы видим, что фонон, участвующий в процессе, определяемом (18.24), имеет в *первой зоне Бриллюэна* симметрию $\Delta_1 2'$. Обращаясь к табл. 23, находим, что этот фонон принадлежит к типу LO . Правила отбора [например, (18.22)] требуют корректной интерпретации в свете требований совместности и непрерывности. Сами по себе правила отбора непротиворечивы и не содержат неоднозначности. Однако при их использовании следует обращать внимание на непрерывность, особенно в тех случаях,

когда имеет место передача импульса, выводящая его за пределы зоны, как это происходит в разобранным примере¹⁾).

Подобных же эффектов можно ожидать и для других несимморфных кристаллов, хотя в период написания данной книги другие примеры не были нам известны. Представления Σ_{1j} , а также Δ_{1j} для алмаза связаны тривиально.

В случае симморфных пространственных групп эти проблемы не возникают.

¹⁾ Штрайтвольф [80] обсуждает этот случай. Он получил правильные выводы, однако его утверждение о противоречивости более ранних работ Лэкса и Хопфильда [81] и Бирмана [21] ошибочно, см. [82].

Симметрия фононов,
инфракрасное поглощение
и комбинационное рассеяние света
в кристаллах типа алмаза
и каменной соли

§ 19. Введение

Определив коэффициенты приведения для неприводимых представлений рассматриваемых групп, продолжим теперь нашу программу и свяжем для обеих структур эти результаты с физическими процессами с участием фононов. В первую очередь мы определим типы симметрии фононов, т. е. решим вопрос о том, базисы каких неприводимых представлений они образуют. Эти вычисления будут проделаны для обеих решеток.

Затем мы дадим перечень тех критических точек, которые могут быть предсказаны из свойств симметрии. Непосредственно может быть определен симметрический набор критических точек и дана их классификация в соответствии с теорией Морзе. Кроме того, будет дан обзор проведенного анализа критических точек в нескольких кристаллах со структурой алмаза (в германии, кремнии и алмазе), основанного на дополнительной информации о дисперсии фононов, полученной комбинированием детальных расчетов и измерений неупругого рассеяния нейтронов. Вслед за изучением роли критических точек в дисперсии фононов (т. е. в однофононных состояниях) полезно привести результаты подобного же анализа для объединенной, т. е. двухфононной, функции распределения частот в различных кристаллах типа алмаза и сравнить их с имеющимися оптическими исследованиями в двухфононной области энергий.

Эта информация используется далее для анализа или интерпретации спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в кристаллах типа алмаза. Приводимые результаты отражают состояние знаний в период написания книги; следует ожидать, что количественная интерпретация будет улучшаться, хотя уже сейчас для структуры алмаза достигнуты значительные успехи в понимании спектров.

Затем приводится та же информация для ряда кристаллов типа каменной соли. Мы увидим, что детальная интерпретация проводилась здесь в несколько ином аспекте, чем для решеток алмаза, и является в настоящее время, по-видимому, не столь точной.

Напомним, что в § 5, в рассмотрено влияние макроскопического электрического поля на расщепление вырожденных оптических колебаний в кубических кристаллах с центром инверсии; этот длинноволновый (для конечных волновых векторов) эффект вызывает также изменения в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Проведенное в § 5, в рассмотрении полностью применимо к кристаллам типа каменной соли. Поперечное оптическое (TO) колебание (компонента расщепленного оптического колебания) активно в инфракрасном поглощении [см. (5.56)], тогда как продольное оптическое (LO) колебание неактивно. В комбинационном рассеянии оба колебания запрещены. Хотя мы не будем обсуждать в явном виде эти свойства, связанные с макроскопическим полем, и соответствующий анализ спектров, результаты, приводимые в § 22—26, на самом деле получены с учетом эффектов макроскопического поля при определении энергетического расщепления $TO-LO$ в фононном спектре. Наиболее яркие эффекты, например аномальная угловая зависимость комбинационного рассеяния, обсуждавшаяся в § 5 [формулы (5.57)—(5.67)], появляются только в кубических кристаллах без центра инверсии (например, со структурой цинковой обманки) и не имеют места в решетках каменной соли и алмаза. Однако эффекты нарушения симметрии, подобные рассмотренным в § 6, ж могут приводить при наличии резонанса к весьма существенному изменению правил отбора и к анизотропному рассеянию даже в кристаллах кубической симметрии O_h .

§ 20. Симметрия фононов в решетках каменной соли и алмаза

В соответствии с результатами т. 1, § 104, мы начнем обсуждение симметрии фононов с построения колебательного, или Δ -представления, порождаемого смещениями (описываемыми в декартовых координатах) каждого из атомов кристалла. Затем мы осуществим приведение этого представления и определим тем самым типы фононов, т. е. содержащиеся в нем неприводимые (физические неприводимые) представления. Мы рассмотрим примеры вычислений типов симметрии нормальных колебаний для звезд Γ , $*X$ и $*L$ в случаях каменной соли и алмаза. Вначале исследуется группа канонического волнового вектора звезды, например $\mathcal{G}(\Gamma)$, $\mathcal{G}(X_1)$, $\mathcal{G}(L_1)$, а затем строится полное представление.

Рассмотрим сначала решетку каменной соли. Так как группа O_h^5 является симморфной, то каждый узел, занятый атомом, обладает полной симметрией O_h . Для точки Γ смещения всех элементарных ячеек происходят в фазе. Тогда ясно, что харак-

тер элемента $\{\varphi_p | 0\}$ в представлении, порождаемом смещениями, для точки Γ есть просто

$$\chi^{(\Gamma)(\Delta)}(\{\varphi_p | 0\}) = \pm n(\varphi_p)(1 + 2 \cos \varphi_p), \quad (20.1)$$

где, как обычно, $n(\varphi_p)$ — число атомов, не затрагиваемых операцией $\{\varphi_p | 0\}$ (остающихся на месте); φ_p — угол поворота в операции $\{\varphi_p | 0\}$, а знаки \pm относятся соответственно к обычным и зеркальным поворотам. В табл. 20 столбец Γ дает систему характеров представления (20.1); в последней строке указано приведение этого представления.

Таблица 20

Приведение колебательного представления для группы O_h^5 (кристаллы типа NaCl) в точках Γ , X_1 , L_1 . Каждый столбец содержит поворотные элементы симметрии φ_p группы $\mathcal{G}(k)$ и характеры колебательного представления, соответствующего волновому вектору k

| Γ | | X_1 | | L_1 | |
|-------------------------|----|------------------------------------|----|--|---|
| $\{e 0\}$ | 6 | $\{e 0\}$ | 6 | $\{e 0\}$ | 6 |
| $\{\delta_{3xyz} 0\}$ | 0 | δ_{2x} | -2 | $\{\delta_{3xyz} 0\}, \{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}$ | 0 |
| $\{\delta_{2x} 0\}$ | -2 | δ_{2y}, δ_{2z} | -2 | $\{\delta_{2x\bar{y}} 0\}, \{\delta_{2x\bar{z}} 0\}, \{\delta_{2y\bar{z}} 0\}$ | 0 |
| $\{\delta_{4x} 0\}$ | 2 | $\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1}$ | 2 | i | 0 |
| $\{\delta_{2xy} 0\}$ | -2 | $\delta_{2yz}, \delta_{2y\bar{z}}$ | -2 | $\sigma_{6xyz}, \sigma_{6xyz}^{-1}$ | 0 |
| $\{i 0\}$ | -6 | i | -6 | $\rho_{x\bar{y}}, \rho_{x\bar{z}}, \rho_{y\bar{z}}$ | 2 |
| $\{\sigma_{6xyz} 0\}$ | 0 | ρ_x | 2 | | |
| $\{\rho_x 0\}$ | 2 | ρ_y, ρ_z | 2 | | |
| $\{\delta_{ix} 0\}$ | -2 | $\sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1}$ | -2 | | |
| $\{\rho_{xy} 0\}$ | -2 | $\rho_{yz}, \rho_{y\bar{z}}$ | 2 | | |

Приведение представления:

$$2D^{(\Gamma)}(15-) \quad 2D^{(X_1)}(4-) \oplus 2D^{(X_1)}(5-) \quad D^{(L_1)}(1+) \oplus D^{(L_1)}(3+) \oplus \oplus D^{(L_1)}(2-) \oplus D^{(L_1)}(3-)$$

Ганезан и др. [83] ошибочно считают все представления в точке L_1 четными; правильный результат приведен в работе Бурштейна, Джонсона и Лаудона [84].

Рассмотрим теперь ситуацию в точке X_1 . Нам нужно найти характеры $\chi^{(X_1)(\Delta)}$ для элементов группы $\mathcal{G}(X_1)$, перечисленных в табл. 8. Результат можно получить прямыми расчетами и при $k \neq \Gamma$, если применять операции симметрии к полной сумме типа (т. 1, 104.2) декартовых смещений с фазовыми множителями. Следовательно, если операция симметрии $\{\varphi_p | 0\}$ или

$\{\varphi_p | \tau_p\}$ переводит атом в эквивалентное положение, могут возникнуть два случая: атомы могут принадлежать либо различным подрешеткам Браве, либо одной и той же подрешетке. Первый случай может реализоваться для алмаза (см. ниже), но не для каменной соли. Во втором случае мы должны рассмотреть трансляцию $\{\varepsilon | \mathbf{R}_L\}$, переводящую атомы одной решетки Браве обратно в свои начальные положения. При вычислении характеров это приводит к необходимости учета фазового множителя $\exp(-ik \cdot \mathbf{R}_L)$. Поясним сказанное на примере точки X_1 в решетке каменной соли. Рассмотрим характер элемента $\{\delta_{2y} | 0\}$. Характер содержит сумму вкладов от векторов смещений атомов с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$. Поскольку операция $\{\delta_{2y} | 0\}$ не затрагивает атом в начале координат и является собственным поворотом, вклад от атома $(0, 0, 0)$ равен

$$(1 + 2 \cos \pi) = -1. \quad (20.2)$$

Атом $(1/2, 1/2, 1/2)a$ переводится в положение $(-1/2, 1/2, -1/2)a$, так что необходимо совершить трансляцию $\mathbf{R}_L = (1, 0, 1)a = 2t_2$, чтобы перевести его обратно. Следовательно, фазовый множитель есть $\exp(-iX_1 \cdot \mathbf{R}_L) = 1$, так что вклад от атома $(1/2, 1/2, 1/2)a$ равен

$$(1 + 2 \cos \pi) = -1. \quad (20.3)$$

Следовательно,

$$\chi^{(X_1)(\Delta)}(\{\delta_{2y} | 0\}) = -2. \quad (20.4)$$

Тем же способом находятся характеры всех остальных элементов группы $\mathcal{G}(X_1)$. Они даны в табл. 20; в последней строке указан результат приведения.

Подобным же образом можно найти и осуществить приведение колебательного представления для точки L_1 . Рассмотрим вычисление характеров элемента $\{\delta_{2xy} | 0\}$. Вклад от атома $(0, 0, 0)$, который остается на месте, равен -1 . Атом $(1/2, 1/2, 1/2)a$ переводится в положение $(-1/2, -1/2, -1/2)a$. Соответствующая трансляция $\mathbf{R}_L = t_1 + t_2 + t_3$ дает фазу

$$\exp(-iL_1 \cdot \mathbf{R}_L) = -1.$$

Следовательно, вклад от этого атома равен $(-1) \cdot (-1) = +1$. Тогда

$$\chi^{(L_1)(\Delta)}(\{\delta_{2xy} | 0\}) = 0. \quad (20.5)$$

Точно так же получаются все остальные данные табл. 20.

Результаты подобных вычислений приведения представления, порождаемого декартовыми смещениями, даны в табл. 21 для всех точек, линий и плоскостей высокой симметрии.

В табл. 21 указана также классификация фононов по типу поляризации и ветви (поперечные оптические и т. д.). В некоторых

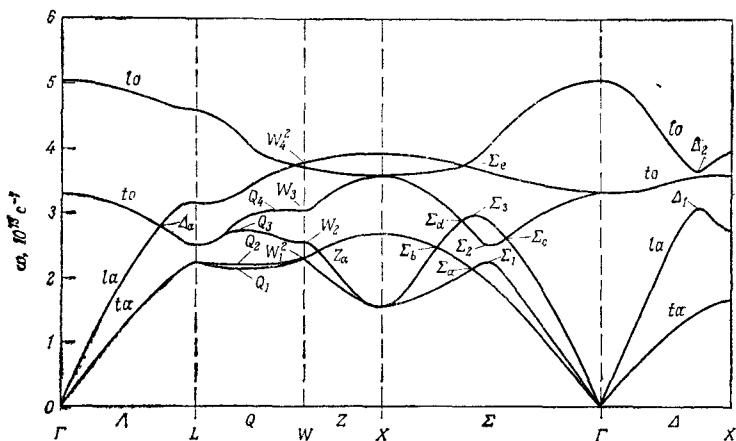
Таблица 21

Симметрия фононов в кристаллах типа каменной соли

| Звезда | Неприводимое представление | Ветвь ¹⁾ |
|-----------------------------|--|----------------------------|
| Γ | $D^{(\Gamma)}(15-)$ $D^{(\Gamma)}(15-)$ | Акустическая Оптическая |
| $*X$ | $D^{(*X)}(4-)$ $D^{(*X)}(5-)$ $D^{(*X)}(4-)$ $D^{(*X)}(5-)$ | LA TA LO TO |
| $*L$ | $D^{(*L)}(1+)$ $D^{(*L)}(3+)$ $D^{(*L)}(2-)$ $D^{(*L)}(3-)$ | LA TA LO TO |
| $*W$ | $2D^{(*W)}(3)$ $D^{(*W)}(1)$ $D^{(*W)}(2')$ | |
| $*\Delta$ | $D^{(*\Delta)}(1)$ $D^{(*\Delta)}(5)$ $D^{(*\Delta)}(1)$ $D^{(*\Delta)}(5)$ | LA TA LO TO |
| $*\Lambda$ | $D^{(*\Lambda)}(1)$ $D^{(*\Lambda)}(3)$ $D^{(*\Lambda)}(1)$ $D^{(*\Lambda)}(3)$ | LA TA LO TO |
| $*Z$ | $2D^{(*Z)}(1)$ $2D^{(*Z)}(3)$ $2D^{(*Z)}(4)$ | |
| $*S, *U$ $*\Sigma, *K$ } | (то же, что и для $*Z$) | |
| $*\Pi$ | $4D^{(*\Pi)}(1)$ $2D^{(*\Pi)}(2)$ | |
| $*Q$ | $3D^{(*Q)}(1)$ $3D^{(*Q)}(2)$ | |

¹⁾ Классификация ветвей следует работе Бурштейна, Джонсона и Лаудона [84].

случаях такая классификация не следует из теории групп, т. е. не может быть получена за счет только свойств симметрии. Классификация по типу поляризации и ветви требует в действительности знания собственных векторов динамической матрицы и определяется трансформационными свойствами собственных векторов. Были выполнены расчеты фононных спектров некоторых кристаллов типа каменной соли [85, 86]; полученные результаты приведены на фиг. 4. Использование этих



Фиг. 4. Дисперсия фононов в NaCl. Модель деформируемых диполей с подобранным значением ϵ_0 [85].

результатов позволяет провести классификацию, указанную в последнем столбце табл. 21. Хотя эта классификация не является абсолютной, поскольку она зависит до некоторой степени от силовой матрицы и выбранных силовых постоянных, мы будем использовать ее для всех обсуждаемых ниже щелочно-галогидных кристаллов. Дальнейшее обсуждение этих вопросов можно найти в работе Кохрана и Каули [11].

Рассмотрим теперь симметрию фононов в кристаллах алмаза O_h^7 . Мы снова воспользуемся базисом декартовых смещений для получения и приведения колебательного представления и определения типов симметрии нормальных колебаний для Γ , $*X$ и $*L$. Наличие нетривиальной трансляции приводит к некоторым трудностям практического, но не принципиального порядка. Мы повторим вычисления того же типа, что и для каменной соли. Характеристики для точки Γ приведены в табл. 22. Отметим, что в этой точке все элементы пространственной группы, содержащие нетривиальную трансляцию τ_1 , имеют характеристики, равные нулю. Далее, сравнивая с табл. 20, мы замечаем, что трех-

кратно вырожденные оптические колебания имеют противоположную четность по сравнению с акустическими колебаниями и принадлежат к иному типу симметрии. Отметим также, что для кристаллов каменной соли в отличие от алмаза оптические и акустические колебания обладают одинаковыми трансформационными свойствами и принадлежат одному представлению $D^{(\Gamma)(15-)}$.

Таблица 22

Приведение колебательного представления для группы алмаза O_h^7 ; волновые векторы Γ , X_1 , L_1

| Γ | | X_1 | | L_1 | |
|--|----|--|----|--|---|
| $\{\varepsilon 0\}$ | 6 | $\{\varepsilon 0\}$ | 6 | $\{\varepsilon 0\}$ | 6 |
| $\{\delta_{3xyz} 0\}$ | 0 | $\{\delta_{2x} 0\}$ | -2 | $\{\delta_{3xyz} 0\}$ | 0 |
| $\{\delta_{2x} 0\}$ | -2 | $\{\delta_{2x} t_{xy}\}$ | 2 | $\{\delta_{2x\bar{y}} \tau_1\}$ | 0 |
| $\{\delta_{ix} \tau_1\}$ | 0 | $\{\delta_{2yz} \tau_1\}$ | 0 | $\{i \tau_1\}$ | 0 |
| $\{\delta_{2xy} \tau_1\}$ | 0 | $\{\delta_{2y\bar{z}} \tau_1\}$ | 0 | $\{\sigma_{6xyz} \tau_1\}$ | 0 |
| $\{i \tau_1\}$ | 0 | $\{\rho_{yz} 0\}$ | 2 | $\{\rho_{x\bar{y}} 0\}$ | 2 |
| $\{\sigma_{6xyz} \tau_1\}$ | 0 | $\{\rho_{y\bar{z}} t_{xy}\}$ | -2 | | |
| $\{\rho_x \tau_1\}$ | 0 | | | | |
| $\{\sigma_{ix} 0\}$ | -2 | | | | |
| $\{\rho_{xy} 0\}$ | 2 | | | | |
| Приведение | | | | | |
| $D^{(\Gamma)(15-)} \oplus D^{(\Gamma)(26+)}$ | | $D^{(X_1)(1)} \oplus D^{(X_1)(3)} \oplus$ $\oplus D^{(X_1)(4)}$ | | $D^{(L_1)(1+)} \oplus D^{(L_1)(3+)} \oplus$ $\oplus D^{(L_1)(2-)} \oplus D^{(L_1)(3-)}$ | |

Характеры для точки X_1 приведены в табл. 22. Как и выше, при вычислении этих характеров следует учитывать изменение фазы, обусловленное перестановкой атомов в пределах одной подрешетки Браве. В табл. 22 дается также приведение представления. Отметим отсутствие определенной четности для фононов в этой точке, несмотря на то, что операция $\{i | \tau_1\}$ является элементом группы $\mathcal{G}(X_1)/\mathcal{I}(X_1)$; тем не менее колебания *не являются* просто четными или нечетными.

Наконец, мы получим систему характеров колебательного представления в точке L_1 , которая дана вместе с результатом приведения в табл. 22. Интересно отметить, что, как видно из сравнения табл. 20 и 22, результат приведения в точке L_1 оказывается одинаковым для решеток алмаза и каменной соли.

Как и в случае каменной соли, однозначная классификация по типу поляризации и ветви на основании одних только теоре-

тико-групповых соображений оказывается невозможной. Необходимо дополнить теорию групп исследованием трансформационных свойств собственных векторов динамической матрицы. Это в свою очередь требует решения динамических уравнений с некоторыми заданными (предполагаемыми известными) силовыми постоянными. В настоящее время осуществлен ряд таких расчетов с различными моделями силовых постоянных. В табл. 23 дана классификация, полученная комбинированием результатов теории групп, описанных выше, и решений динамической задачи [87].

Пожалуй, следует подчеркнуть, что независимо от порядка, в котором фононы распределяются по типам (LO , TO и т. д.) и который может зависеть от модели, характер и число различных типов симметрии для каждой звезды фиксированы совершенно определенно. Так, для алмаза фононы в $\star X$ принадлежат несомненно к типам (неприводимым представлениям) $D(\star x)^{(1)}$, $D(\star x)^{(3)}$, $D(\star x)^{(4)}$. Какие из них следует классифицировать как $LO + LA$, можно сказать точно, изучив свойства векторов декартовых смещений, образующих базисы представлений $D(\star x)^{(1)}$ и т. д. Однако поперечные колебания TO и TA не могут быть указаны так же просто; это отнесение может оказаться зависящим от модели. Важно также ясно представлять себе, что разделение по поляризации (т. е. на продольные и поперечные колебания) в общем случае невозможно. Только в точках и на линиях высокой симметрии колебания поляризованы. Единственная точная классификация в общем случае — это классификация по симметрии (т. е. по неприводимым представлениям).

Правильность классификации в некоторых случаях может быть выяснена при рассмотрении соотношений совместности для точек высокой симметрии и примыкающих к ним линий и плоскостей. Поэтому описанное выше отнесение частот в кристаллах алмаза и каменной соли следует считать до некоторой степени условным, учитывая указанные трудности при классификации по типу поляризации и т. п.

§ 21. Совместность и симметрия фононов в алмазе и каменной соли

Проблема определения совместных симметрий фононов, возникающая при переходе в k -пространстве от точек, линий или плоскостей с высокой симметрией к более низкой симметрии, обсуждалась в т. 1, § 51 и 108. В принципе не представляет труда связать группу $\mathcal{G}(k)$ точки высокой симметрии с группой $\mathcal{G}(k')$ точки более низкой симметрии и определить представле-

Таблица 23

Симметрия фононов в кристаллах типа алмаза

| Звезда | Неприводимое представление | Ветвь ¹⁾ |
|------------|----------------------------|---------------------|
| Γ | $D(\Gamma) (15-)$ | Акустическая |
| | $D(\Gamma) (25+)$ | Оптическая |
| $*X$ | $D(*X) (3)$ | TA |
| | $D(*X) (4)$ | TO |
| | $D(*X) (1)$ | LA = LO |
| $*L$ | $D(*L) (3+)$ | TA |
| | $D(*L) (1+)$ | LA |
| | $D(*L) (3-)$ | TO |
| | $D(*L) (2-)$ | LO |
| $*\Lambda$ | $D(*\Lambda) (3)$ | TA |
| | $D(*\Lambda) (1)$ | LA |
| | $D(*\Lambda) (3)$ | TO |
| | $D(*\Lambda) (1)$ | LO |
| $*\Sigma$ | $D(*\Sigma) (4)$ | A |
| | $D(*\Sigma) (3)$ | A |
| | $D(*\Sigma) (1)$ | A |
| | $D(*\Sigma) (3)$ | |
| | $D(*\Sigma) (2)$ | |
| | $D(*\Sigma) (1)$ | |
| $*W$ | $D(*W) (2)$ | |
| | $D(*W) (1)$ | |
| | $D(*W) (2)$ | |
| $*\Delta$ | $D(*\Delta) (5)$ | TA |
| | $D(*\Delta) (1)$ | LA |
| | $D(*\Delta) (5)$ | TO |
| | $D(*\Delta) (2')$ | LO |

¹⁾ Согласно работе [87].

ния $D^{(k')}(m)$, содержащиеся в разрешенном представлении $D^{(k)}(m)$, которое определяет симметрию фононов. Поскольку решение этой задачи очевидно, мы просто приводим в табл. 24—29

Таблица 24

Совместность для решеток алмаза и каменной соли: $\Gamma \rightarrow *A, *E, *A$

| Γ | $*A$ | $*E$ | $*A$ |
|---------------------|---|---|---|
| $D^{(\Gamma)(1+)}$ | $D^{(*A)(1)}$ | $D^{(*E)(1)}$ | $D^{(*A)(1)}$ |
| $D^{(\Gamma)(1-)}$ | $D^{(*A)(1')}$ | $D^{(*E)(2)}$ | $D^{(*A)(2)}$ |
| $D^{(\Gamma)(2+)}$ | $D^{(*A)(2)}$ | $D^{(*E)(4)}$ | $D^{(*A)(2)}$ |
| $D^{(\Gamma)(2-)}$ | $D^{(*A)(2')}$ | $D^{(*E)(3)}$ | $D^{(*A)(1)}$ |
| $D^{(\Gamma)(12+)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(1)} \\ D^{(*A)(2)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(1)} \\ D^{(*E)(4)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |
| $D^{(\Gamma)(12-)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(1')} \\ D^{(*A)(2')} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(2)} \\ D^{(*E)(3)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |
| $D^{(\Gamma)(15+)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(1'')} \\ D^{(*A)(5)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(2)} \\ D^{(*E)(3)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(2)} \\ D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |
| $D^{(\Gamma)(15-)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(1)} \\ D^{(*A)(5)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(1)} \\ D^{(*E)(3)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(1)} \\ D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |
| $D^{(\Gamma)(25+)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(1')} \\ D^{(*A)(5)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(1)} \\ D^{(*E)(2)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(1)} \\ D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |
| $D^{(\Gamma)(25-)}$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*A)(2)} \\ D^{(*A)(5)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D^{(*E)(1)} \\ D^{(*E)(2)} \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} D^{(*A)(2)} \\ D^{(*A)(3)} \end{array} \right\}$ |

Таблица 25

Совместность для решетки каменной соли: $*X \rightarrow *A, *Z, *S$

| $*X$ | $*A$ | $*Z$ | $*S$ |
|----------------|---|--|--|
| $D^{(*X)(1)}$ | $D^{(*A)(1)}$ | $D^{(*Z)(1)}$ | $D^{(*S)(1)}$ |
| $D^{(*X)(2)}$ | $D^{(*A)(2)}$ | $D^{(*Z)(1)}$ | $D^{(*S)(4)}$ |
| $D^{(*X)(3)}$ | $D^{(*A)(2')}$ | $D^{(*Z)(4)}$ | $D^{(*S)(1)}$ |
| $D^{(*X)(4)}$ | $D^{(*A)(1')}$ | $D^{(*Z)(4)}$ | $D^{(*S)(4)}$ |
| $D^{(*X)(5)}$ | $D^{(*A)(5)}$ | $D^{(*Z)(1)}$ | $D^{(*S)(1)}$ |
| | | $D^{(*Z)(4)}$ | $D^{(*S)(4)}$ |
| $D^{(*X)(m-)}$ | Заменить $(*A)(n')$ на $(*A)(n)$ и наоборот, $n = 1, 2$ | Заменить $(*Z)(1) \rightleftharpoons (2)$ $(3) \rightleftharpoons (4)$ | Заменить $1 \rightleftharpoons 2$ $4 \rightleftharpoons 3$ |

Таблица 26

Совместность для решетки алмаза: $*X \rightarrow *Δ, *Z, *S$

| $*X$ | $*Δ$ | $*Z$ | $*S$ |
|-------------|--------------|-------------|-------------|
| $D(*X)$ (1) | $D(*Δ)$ (1) | $D(*Z)$ (1) | $D(*S)$ (1) |
| | $D(*Δ)$ (2') | | $D(*S)$ (3) |
| $D(*X)$ (2) | $D(*Δ)$ (1') | $D(*Z)$ (1) | $D(*S)$ (2) |
| | $D(*Δ)$ (2) | | $D(*S)$ (4) |
| $D(*X)$ (3) | $D(*Δ)$ (5) | $D(*Z)$ (1) | $D(*S)$ (3) |
| | | | $D(*S)$ (4) |
| $D(*X)$ (4) | $D(*Δ)$ (5) | $D(*Z)$ (1) | $D(*S)$ (1) |
| | | | $D(*S)$ (2) |

Таблица 27

Совместность для решеток алмаза и каменной соли:

 $*L \rightarrow *Λ, *Q$

| $*L$ | $*Λ$ | $*Q$ |
|--------------|-------------|-------------|
| $D(*L)$ (1±) | $D(*Λ)$ (1) | $D(*Q)$ (1) |
| $D(*L)$ (2±) | $D(*Λ)$ (2) | $D(*Q)$ (2) |
| $D(*L)$ (3±) | $D(*Λ)$ (3) | $D(*Q)$ (3) |

Таблица 28

Совместность для решетки каменной соли: $*W \rightarrow *Z, *Q$

| $*W$ | $*Z$ | $*Q$ |
|--------------|---|-------------|
| $D(*W)$ (1) | $D(*Z)$ (1) | $D(*Q)$ (1) |
| $D(*W)$ (2) | $D(*Z)$ (2) | $D(*Q)$ (2) |
| $D(*W)$ (3) | $\left\{ \begin{array}{l} D(*Z)$ (3) \\ $D(*Z)$ (4) \end{array} \right. | $D(*Q)$ (1) |
| | | $D(*Q)$ (2) |
| $D(*W)$ (1') | $D(*Z)$ (2) | $D(*Q)$ (1) |
| $D(*W)$ (2') | $D(*Z)$ (1) | $D(*Q)$ (2) |

результаты вычислений [88]. Эти условия совместности используются ниже на фигурах, иллюстрирующих дисперсию фононов в кристаллах типа алмаза и каменной соли, когда указываются типы фононов в той или иной точке.

Таблица 29

Совместность для решетки алмаза: $*W \rightarrow *Z, *Q$

| $*W$ | $*Z$ | $*Q$ |
|-------------|-------------|-------------|
| $D(*W) (1)$ | $D(*Z) (1)$ | $D(*Q) (1)$ |
| | | $D(*Q) (2)$ |
| $D(*W) (2)$ | $D(*Z) (1)$ | $D(*Q) (1)$ |
| | | $D(*Q) (2)$ |

§ 22. Критические точки для фононов в кристаллах типа алмаза (германий, кремний, алмаз)

Здесь мы рассмотрим применение изложенной в т. 1, § 107, теории критических точек в колебательных спектрах к кристаллам с пространственной группой алмаза. Систематически исследуя этот вопрос, мы прежде всего установим и классифицируем симметрический набор критических точек, определяемых только из свойств симметрии. После этого можно использовать несколько подходов. Если имеются точные данные по неупругому рассеянию нейтронов, то из них можно определить дополнительные критические точки. Эти динамические критические точки необходимо классифицировать в соответствии с общей теорией. Если экспериментальные данные по неупругому рассеянию нейтронов отсутствуют, но имеются рассчитанные дисперсионные кривые, то дополнительные критические точки можно установить на основании этих расчетов. Наконец, можно использовать теорию Морзе, чтобы определить, выполнены ли топологические условия, связывающие число и тип критических точек на каждой ветви. Если условия Морзе не выполнены, то данная ветвь должна содержать дополнительные критические точки. Однако их положение остается при этом неопределенным. Теорию Морзе можно использовать скорее как ориентир для поиска таких точек, чем для установления их точного положения, которое следует искать путем интерполяции или экстраполяции имеющихся результатов. Насколько известно автору, за исключением нескольких модельных расчетов с произвольными силовыми постоянными [89—90], теория Морзе до сих пор не нашла

серьезного применения в практических расчетах как метод предсказания новых критических точек, а использовалась лишь для проверки того, что имеющийся набор критических точек согласуется с топологическими требованиями и, следовательно, является полным в этом ограниченном смысле.

Сингулярные критические точки были идентифицированы как в измеренных, так и в рассчитанных дисперсионных кривых для различных кристаллов со структурой алмаза. Ранее мы видели, что сингулярные критические точки, характеризующиеся разрывной первой производной только в одном направлении, вносят разрыв в первую производную функции распределения частот $dg(\omega)/d\omega$, если критическая точка является максимумом или минимумом (см. [91, в частности фиг. 2] и [92, табл. VI]). Другие сингулярные случаи, например разрывы в более чем одной первой производной для максимума P_3 или минимума P_0 или случаи седловых точек P_1 , P_2 или F_1 , F_2 с одной или более разрывными производными, вносят разрывы в производные более высокого порядка функции $g(\omega)$. Более детально обозначения поясняются ниже.

При анализе оптических спектров мы ограничимся изучением следующих типов критических точек: обычные максимумы и минимумы, обозначаемые P_3 и P_0 ; сингулярные максимумы и минимумы с одной разрывной первой производной, обозначаемые $P_3(1)$ и $P_0(1)$; обычные седловые точки P_1 и P_2 и несингулярные седловые точки F_1 и F_2 без разрывных первых производных¹⁾. Для полноты мы укажем все критические точки, которые до сих пор были обнаружены в кристаллах типа алмаза и каменной соли, однако анализ оптических спектров мы проведем только с учетом указанных выше точек.

Важно лишний раз подчеркнуть, что объект нашего анализа — экспериментальные данные по инфракрасному оптическому поглощению и комбинационному рассеянию света. Следовательно, в инфракрасном поглощении, например, мы имеем данные не в виде точной аналитической функции $\alpha(\omega)$, а в виде записи измеренного спектра, основные изучаемые особенности которого характеризуются изменением наклона, максимумами и минимумами. При современном состоянии теории имеются две возможности. Мы можем попытаться вычислить многофононные функции распределения частот, например двухфононную суммарную (комбинации и составные тона) плотность состояний, и прямо сравнить их с измеренными спектрами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. При этом предполагается постоянство матричных элементов, определяющих

¹⁾ Термин «несингулярные критические точки» используется для перевода английского термина «fluted critical points». — *Прим. перев.*

связь функции распределения частот и спектра поглощения. Таким образом мы пытаемся экспериментально определить детальную частотную зависимость функции распределения многофононных состояний, в частности разрывы производной и другие особенности, и установить корреляцию с рассчитанными особенностями, стремясь добиться детального соответствия в предположении, что известные критические точки ответственны за все особенности. При другом подходе предполагается, что поведение вблизи любой критической точки проявляется как ступенька или даже как « δ -образная» особенность; затем делается попытка скоррелировать пики, изменения наклона и другие особенности (включая резкие провалы интенсивности поглощения или рассеяния) с положением критических точек, не особенно заботясь о детальном количественном согласии (или игнорируя отсутствие согласия) для относительных интенсивностей.

Первая задача нахождения критических точек — построение их набора, определяемого симметрией, т. е. набора волновых векторов \mathbf{k}_0 , удовлетворяющих условию [см. (т. 1, 107.47) — (т. 1, 107.49)]

$$\nabla_{\omega}(\mathbf{k}_0 | j) = 0. \quad (22.1)$$

В соответствии с результатами [11, 34], согласно которым критическими следует считать и те точки, в которых n компонент первой производной разрывно меняют знак, а остальные ($3 - n$) производных обращаются в нуль, мы должны исследовать все компоненты $\nabla_{\omega}(\mathbf{k}_0 | j)$ во всех направлениях. Значит, если $\hat{\mathbf{e}}$ — единичный вектор поляризации, то мы должны исследовать для всех существенных $\hat{\mathbf{e}}$ вокруг \mathbf{k}_0 поведение величины

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_{\omega}(\mathbf{k}_0 | j). \quad (22.2)$$

Как и в случае правил отбора, мы дадим подробный вывод для точек Γ , X , L , рассматривая наиболее важные направления.

Согласно обсуждению, проведенному в т. 1, § 107, мы должны изучить произведение представлений $D^{(\mathbf{k}_0 | j)^*} \otimes D^{(\nabla)} \otimes D^{(\mathbf{k}_0 | j)}$. Нас интересует ограниченная задача об обращении в нуль градиента $\omega(\mathbf{k} | j)$ в некоторой точке зоны Бриллюэна. Для решения такой ограниченной задачи целесообразно работать «в малом», т. е. использовать метод подгрупп для изучения соответствующих матричных элементов. Но так как $D^{(\mathbf{k}_0 | j)^*} = D^{(-\mathbf{k}_0 | j)}$ (см. т. 1, § 92), мы имеем две возможности. Мы можем использовать преимущества, следующие из того, что $D^{(\nabla)}$ принадлежит представлению $D^{(T)}$, так что произведение

$$D^{(\nabla)} \otimes D^{(\mathbf{k}_0 | j)} = \sum_{j'} c_{j'} D^{(\mathbf{k}_0 | j')} \quad (22.3)$$

может быть приведено к сумме представлений $D^{(k_0)}(j')$ группы волнового вектора k_0 . После этого мы должны выполнить приведение представления

$$D^{(-k_0)}(j) \otimes D^{(k_0)}(j'). \quad (22.4)$$

Если (22.4) содержит $D^{(\Gamma)}(1^+)$, то градиент в общем случае не обращается в нуль. Поскольку нас интересует только ограниченная задача (относящаяся к одной точке), мы можем использовать в (22.3) и (22.4) групповые операции и характеры точечной группы $\mathfrak{G}(k_0)/\mathfrak{I}(k_0)$. Действительно, поскольку оператор ∇ преобразуется по представлению $D^{(\Gamma)}$, любая операция, не принадлежащая этой точечной группе, просто переводит вектор k_0 в другой вектор той же звезды.

В некоторых случаях более удобен иной подход, заключающийся в разложении

$$D^{(-k_0)}(j) \otimes D^{(k_0)}(j) = \sum_{j'} c_{j'} D^{(\Gamma)}(j') \quad (22.5)$$

на сумму неприводимых представлений в точке Γ . Тогда, если среди $D^{(\Gamma)}(j')$ встречаются представления, по которым преобразуется ∇ , то градиент не равен нулю. Подчеркнем снова, что, работая в малом, мы здесь должны рассматривать только операции группы

$$\mathfrak{G}(k_0)/\mathfrak{I}(k_0) = \mathfrak{F}(k_0), \quad (22.6)$$

но не группы $\mathfrak{G}/\mathfrak{I} = \mathfrak{F}$. Напомним, что \mathfrak{F} есть полная точечная группа, а $\mathfrak{F}(k_0)$ — ее подгруппа. Как обычно, унитарность оператора $\mathfrak{F}_{\{\Phi\}}$ позволяет заключить, что если $\{\Phi\}$ принадлежит $\mathfrak{F}(k_0)$, то [см. (т. 1, 81.33) и (т. 1, 107.42)]

$$[e]^+ [\xi \cdot \nabla D] [e] = [e_{\{\Phi\}}]^+ [\xi \cdot \nabla_{\{\Phi\}} D] [e_{\{\Phi\}}], \quad (22.7)$$

так что только в том случае, если (22.7) не изменяется под действием всех операций группы $\mathfrak{F}(k_0)$, «матричный элемент» будет отличен от нуля, и поэтому $\nabla_{\omega}(k_0|j) \neq 0$.

Структура алмаза: точка Γ . Рассмотрим теперь набор критических точек для структуры алмаза. Даже для этой структуры, о которой имеется очень много данных, остаются все же некоторые неясности в деталях; они будут указаны по ходу изложения. В точке Γ имеются два трехкратно вырожденных колебания: акустическое $D^{(\Gamma)}(15^-)$ и оптическое $D^{(\Gamma)}(25^+)$. Для акустической ветви $D^{(\Gamma)}(15^-)$ мы имеем неаналитический минимум, для которого неприменима теория возмущений, описанная в т. 1, § 107. Градиент ∇_{ω} не определен при $k = 0$. Следовательно, мы имеем дело с особой точкой, поскольку $\omega(\Gamma|A) = 0$, и динамическая матрица — особенная; обозначим эту точку P_0 (т. е. P_j с $j = 0$). В дальнейшем мы используем обозначения Джонсона

и Лаудона [91]: $P_f(\mu)$ означает критическую точку индекса j , а μ — число главных направлений, для которых фононная ветвь имеет разрывную первую производную. Обобщенный акустический минимум есть тогда точка $P_0(3)$ и, поскольку функция распределения частот $g(\omega) \sim \omega^2$, в первой производной $dg(\omega)/d\omega|_{\hbar=\Gamma}$ разрыва или другой особенности не возникает.

Оптическое колебание $D^{(F)(25+)}$ допускает использование теории возмущений. Тогда поскольку

$$D^{(F)(25+)} \otimes D^{(F)(25+)} \quad (22.8)$$

содержит только четные представления, а $D^{(V)} = D^{(F)(15-)}$, ясно, что в этой точке градиент обращается в нуль для всех трех оптических ветвей. Насколько известно в настоящее время, наибольшей частотой во всех кристаллах типа алмаза обладают оптические колебания в точке Γ . Следовательно, эта точка есть P_3 для каждой из трех оптических ветвей.

Структура алмаза: точка X_1 . Далее рассмотрим точку зоны X_1 . Здесь все представления двукратно вырождены, причем фононы принадлежат к следующим неприводимым представлениям (табл. 22): $D^{(X)(4)}$, $D^{(X)(3)}$, $D^{(X)(1)}$. Как указывалось выше, во всех случаях нужная нам группа представляет собой расширение точечной группы D_{4h} , или, другими словами, допустимые неприводимые представления являются проективными представлениями точечной группы D_{4h} . Рассмотрим теперь колебание $D^{(X)(4)}$. В табл. 30 мы воспроизводим необходимую

Таблица 30

Таблица характеров для определения критических точек в окрестности X_1 в алмазе

| Класс ¹ | $X^{(1)}$ | $X^{(2)}$ | $X^{(3)}$ | $X^{(4)}$ | $1\pm$ | $2\pm$ | $3\pm$ | $4\pm$ | $5\pm$ | x | y, z |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|--------|
| $C_1 \{s 0\}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| $C_2 \{s t_{xy}\}$ | -2 | -2 | -2 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| $C_3 \{\delta_{2y}, \delta_{2z} 0, t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| $C_4 \{\delta_{2x} 0\}$ | 2 | 2 | -2 | -2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | 1 | -2 |
| $C_5 \{\delta_{2x} t_{xy}\}$ | -2 | -2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 | 1 | -2 |
| $C_6 \{\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1} \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| $C_7 \{\delta_{2y} \tau_1\}, \{\delta_{2yz} \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 2 | -2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| $C_8 \{\delta_{2yz} \tau_1\}, \{\delta_{2yz} \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | -2 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| $C_9 \{i \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 2 | -1 | -2 |
| $C_{10} \{\rho_y, \rho_z \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | 0 | 1 | 0 |
| $C_{11} \{\rho_x \tau_1, \tau_1 + t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ∓ 2 | -1 | 2 |
| $C_{12} \{\sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1} 0, t_{xy}\}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | ± 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ± 1 | 0 | -1 | 0 |
| $C_{13} \{\rho_{yz} 0\}, \{\rho_{yz} 0\}$ | 2 | -2 | 0 | 0 | ± 1 | ∓ 1 | ± 1 | ∓ 1 | 0 | 1 | 0 |
| $C_{14} \{\rho_{yz} t_{xy}\}, \{\rho_{yz} t_{xy}\}$ | -2 | +2 | 0 | 0 | ± 1 | ∓ 1 | ± 1 | ∓ 1 | 0 | 1 | 0 |
| | | | | | | | | | | 4- | 5- |

¹ Классы те же, что в табл. 18а.

для разложения информацию о характерах этого и двух других представлений. Мы видим, что $D^{(\nabla)}$ преобразуется по сумме представлений $D^{(\bar{\Gamma}) (4-)} \oplus D^{(\bar{\Gamma}) (5-)}$, где используется обозначение $\bar{\Gamma}$, чтобы учесть то обстоятельство, что мы имеем здесь дело не с полной группой \mathfrak{F}_0 , а с подгруппой $\mathfrak{F}(\mathbf{k}) = \mathfrak{F}(D_{4h})$. Мы используем также естественное разбиение $D^{(\nabla)}$ в группе D_{4h} на $D^{(\nabla_x)}$ и $D^{(\nabla_{zy})}$, где $D^{(\nabla_x)}$ относится, очевидно, к x -компоненте вектора градиента, параллельной линии Δ . Из табл. 30 находим

$$D^{(\nabla_x)} \otimes D^{(X_1) (4)} = D^{(X_1) (3)}, \quad (22.9)$$

$$D^{(\nabla_{zy})} \otimes D^{(X_1) (4)} = D^{(X_1) (1)} \oplus D^{(X_1) (2)}, \quad (22.10)$$

где ∇_{zy} относится к перпендикулярной компоненте градиента. Но тогда

$$\begin{aligned} D^{(X_1) (4)} \otimes D^{(\nabla_x)} \otimes D^{(X_1) (4)} = \\ = 2[D^{(\bar{\Gamma}) (2+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma}) (2-)} \oplus D^{(\bar{\Gamma}) (4+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma}) (4-)}], \end{aligned} \quad (22.11)$$

т. е. не содержит $D^{(\bar{\Gamma}) (1+)}$; точно так же произведение

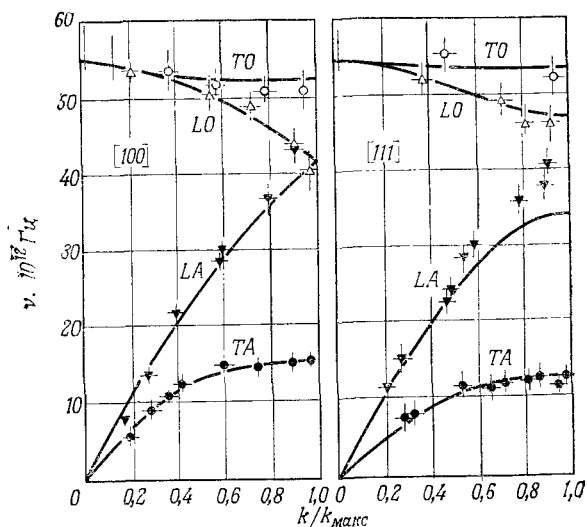
$$\begin{aligned} D^{(X_1) (4)} \otimes D^{(\nabla_{zy})} \otimes D^{(X_1) (4)} = \\ = 2D^{(X_1) (4)} \otimes D^{(X_1) (1)} = 2D^{(\bar{\Gamma}) (5+)} \oplus 2D^{(\bar{\Gamma}) (5-)} \end{aligned} \quad (22.12)$$

не содержит $D^{(\bar{\Gamma}) (1+)}$.

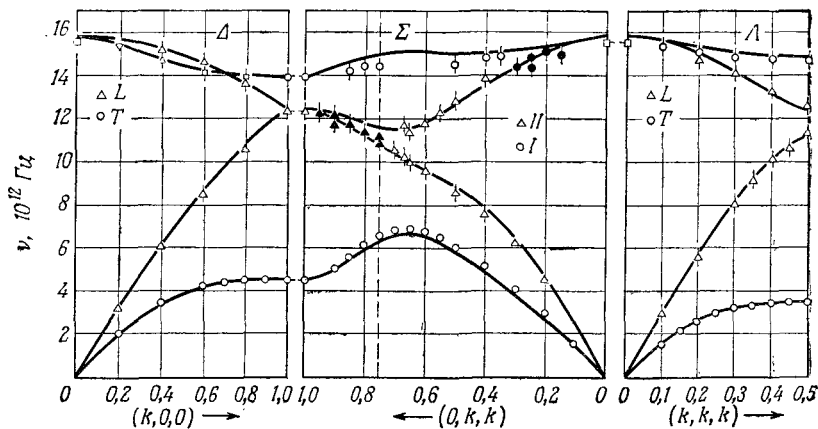
Итак, все три составляющие градиента обращаются в нуль, и, следовательно, ветвь с симметрией $D^{(X_1) (4)}$ имеет нулевую производную по всем направлениям. Ясно, что мы имеем здесь критическую точку P_j . Чтобы установить индекс критической точки, необходимо знать в деталях поведение энергетических поверхностей в окрестности X_1 .

На фиг. 5—8 приведены последние данные по дисперсии фононов в кристаллах со структурой алмаза: германии (фиг. 5 [11] и фиг. 8 [91]), кремнии (фиг. 6 [11]) и алмазе (фиг. 7, а и 7, б [87, 93]). На всех фигурах сплошными кривыми показаны результаты расчетов, выполненных в оболочечной модели, а точками — результаты экспериментов. Анализируя эти данные, мы замечаем прежде всего, что для алмаза дисперсионные кривые на фиг. 7, а и 7, б существенно отличаются от кривых для других кристаллов, в частности порядком состояний в точке X ; для Ge и Si (фиг. 5, 6, 8) дисперсионные кривые подобны друг другу.

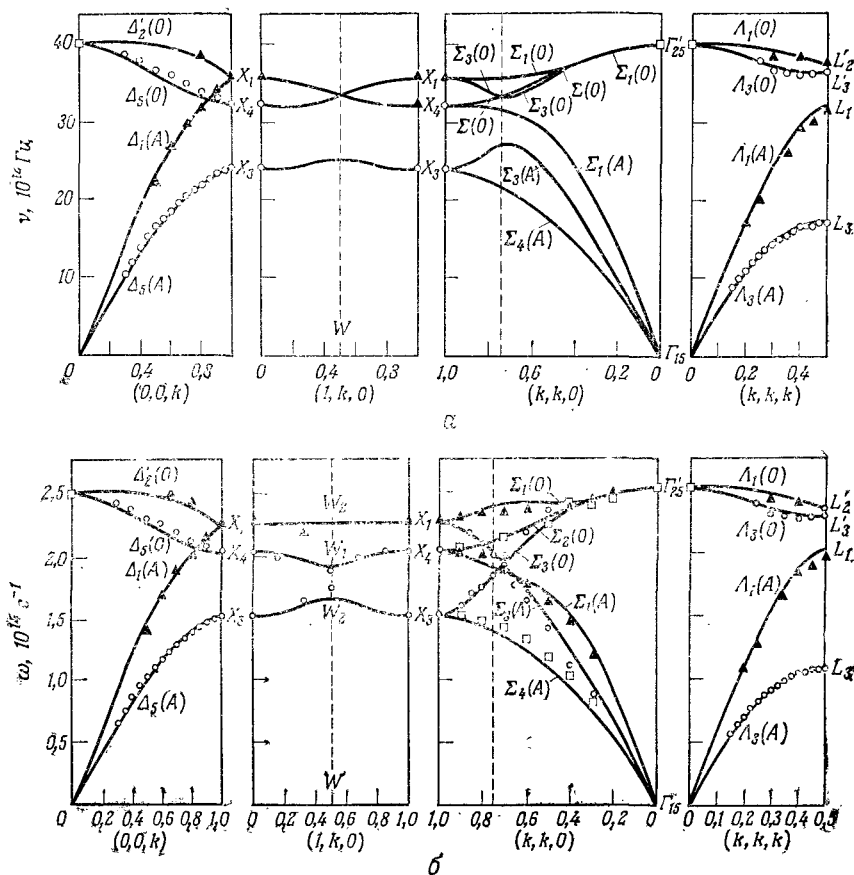
Из фиг. 5, 6, 8 мы видим, что поперечное оптическое колебание $D^{(X_1) (4)}$ для Si и Ge является аналитическим минимумом и, следовательно, имеет индекс $j = 0$. Действительно, выбирая в качестве главных осей, проходящих через X , одну ось в направлении Δ , а две другие по перпендикулярным ей направлениям Z



Фиг 5 Дисперсия фононов в германии. Кривые — расчет; точки — эксперимент [11].



Фиг. 6. Дисперсия фононов в кремнии. Кривые — расчет; точки — эксперимент [11].



Фиг. 7. Дисперсия фононов в алмазе при 296 К. Кривые — расчет; точки — эксперимент [87].

на квадратной грани зоны, мы убеждаемся, что ветвь возрастает по всем направлениям. Однако впоследствии нам понадобится изучить вопрос о возможности появления несингулярных критических точек в X . Для этого нужно изучить поведение дисперсионных кривых на всей квадратной грани зоны вокруг точки X , т. е. в направлении $X-\Sigma-K'(U)$. Тогда мы имеем несингулярную точку, если знак $\omega(\mathbf{k}|j) - \omega(X|j)$ для j -й ветви имеет вблизи X следующие свойства:

$$\text{sgn} [\omega(\mathbf{Z}|j) - \omega(\mathbf{X}|j)] = -\text{sgn} [\omega(\Sigma|j) - \omega(\mathbf{X}|j)]. \quad (22.13)$$

В этом случае на квадратной грани имеются четыре области с $[\omega - \omega(\mathbf{X}|j)] > 0$ и четыре с $[\omega - \omega(\mathbf{X}|j)] < 0$.

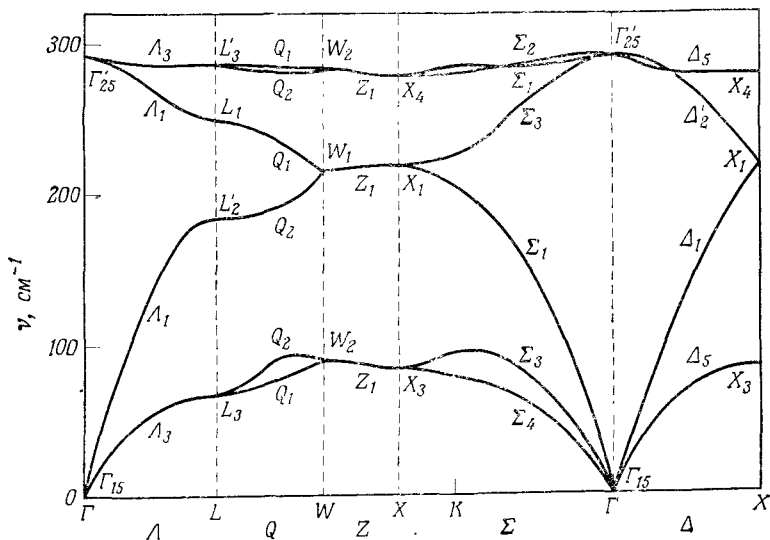
Если

$$\omega(\Delta | j) - \omega(\mathbf{X} | j) > 0, \text{ то } D^{(X_1)(j)} \text{ имеет точку } F_1; \quad (22.14)$$

если же

$$\omega(\Delta | j) - \omega(\mathbf{X} | j) < 0, \text{ то } D^{(X_1)(j)} \text{ имеет точку } F_2. \quad (22.15)$$

Точки F_j должны учитываться как точки P_j с весом 3 [91, 92]. Колебание симметрии $D^{(X_1)(4)}$ для алмаза (фиг. 7) следует считать несингулярной точкой в отношении ветви $\Sigma_2(O)$. Мы классифицируем колебание $D^{(X_1)(4)}$ в верхней ветви в алмазе как



Фиг. 8. Рассчитанная дисперсия в германии [91].

точку F_1 . Нижняя из двух ветвей, вырожденных в X_1 , относится к типу P_2 . Эти результаты суммируются в табл. 31.

Рассмотрим далее колебание симметрии $D^{(X_1)(1)}$, представляющее собой совокупность вырожденных продольных колебаний $LO + LA$. Проводя анализ точно так же, как для $D^{(X_1)(4)}$, получаем

$$\begin{aligned} D^{(X_1)(1)} \otimes D^{(\nabla_x)} \otimes D^{(X_1)(1)} &= D^{(X_1)(1)} \otimes D^{(X_1)(1)} = \\ &= D^{(\bar{\Gamma})(1+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(2-)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(3+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(4-)}, \end{aligned} \quad (22.16)$$

$$\begin{aligned} D^{(X_1)(1)} \otimes D^{(\nabla_{zy})} \otimes D^{(X_1)(1)} &= D^{(X_1)(1)} \otimes [D^{(X_1)(3)} \oplus D^{(X_1)(4)}] = \\ &= 2[D^{(\bar{\Gamma})(2+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(2-)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(4+)} \oplus D^{(\bar{\Gamma})(4-)}]. \end{aligned} \quad (22.17)$$

Таблица 31

Однофононные критические точки и их индексы в кристаллах типа алмаза ¹⁾

| | | $\Gamma^{(1)}$ | $X^{(3)}$ | $L^{(4)}$ | $W^{(6)}$ | $\Sigma^{(12)}$ | $Q^{(24)}$ | $S^{(24)}$ |
|-----|----|----------------|-----------------|-----------|-----------|------------------------|------------|------------|
| TO1 | C | P_3 | F_1 | $P_2?$ | $P_1(2)?$ | P_j | | |
| | Si | P_3 | P_0 | P_2 | $P_1(2)$ | $P_2 P_1(1)$ | | |
| | Ge | P_3 | P_0 | P_2 | $P_1(2)$ | $P_2 P_1(1)$ | | |
| TO2 | C | P_3 | P_2 | $P_2?$ | $P_3(2)?$ | $P_j(1)$ | $P_1?$ | $P_2?$ |
| | Si | P_3 | P_0 | P_2 | $P_3(2)$ | $P_2 P_1(1)$ | P_1 | P_2 |
| | Ge | P_3 | P_0 | P_2 | $P_3(2)$ | $P_2 P_1(1)$ | P_1 | P_2 |
| LO | C | P_3 | $F_1(1)/P_0(1)$ | P_2 | $P_0(2)?$ | $P_j, P_j(1)$ | | |
| | Si | P_3 | $P_2(1)$ | P_2 | $P_0(2)$ | P_1 | | |
| | Ge | P_3 | $F_1(1)$ | P_2 | $P_0(2)$ | — | | |
| LA | C | $P_0(3)$ | $P_3(1)/F_2(1)$ | $P_1?$ | $P_2(2)?$ | $P_j(1), P_j(1), P_j'$ | | |
| | Si | $P_0(3)$ | $P_3(1)$ | P_1 | $P_2(2)$ | — | | |
| | Ge | $P_0(3)$ | $P_3(1)$ | P_1 | $P_2(2)$ | — | | |
| TA1 | C | $P_0(3)$ | P_1 | P_1 | $P_1(2)?$ | $P_j(1), P_j(1)$ | $P_2?$ | |
| | Si | $P_0(3)$ | P_1 | P_1 | $P_1(2)$ | P_3 | P_2 | |
| | Ge | $P_0(3)$ | P_1 | P_1 | $P_1(2)$ | P_3 | P_2 | |
| TA2 | C | $P_0(3)$ | F_2 | P_1 | $P_3(2)?$ | — | | |
| | Si | $P_0(3)$ | F_2 | P_1 | $P_3(2)$ | — | | |
| | Ge | $P_0(3)$ | F_2 | P_1 | $P_3(2)$ | — | | |

¹⁾ Знаки вопроса указывают на неопределенность интерпретации (см. текст). Числа в скобках в головке таблицы дают число векторов звезды. Методика определения индексов описана в тексте.

В этих формулах все представления $D^{(\bar{\Gamma})}(l)$ относятся к точечной группе D_{4h} . Поскольку (22.16) содержит $D^{(\bar{\Gamma})}(l+1)$, по крайней мере одна компонента $\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})$ не равна нулю по соображениям симметрии. Но поскольку колебание $D^{(X_1)}(1)$ является двукратно вырожденным и в соответствии с условиями совместности в направлении Δ расщепляется $D^{(X_1)}(1) \rightarrow D^{(\Delta)}(2') \oplus D^{(\Delta)}(1)$, то из сказанного выше следует, что обе ветви имеют в точке X_1 конечную производную. С другой стороны, из (22.17) мы видим, что величина $\nabla\omega$ для обеих ветвей $D^{(\Delta)}(2')$ и $D^{(\Delta)}(1)$ обращается в точке X_1 в нуль в плоскости, перпендикулярной Δ (т. е. в плоскости $k_y k_z$). Следовательно, ветви, вырожденные в X_1 , имеют две равные нулю производные и одну разрывную производную. Иными словами для этих колебаний $\mu = 1$ и индекс точки есть $P_j(1)$ или $F_j(1)$.

Чтобы дальше рассмотреть эти ветви, обратимся к дисперсионным кривым. Для кремния ветвь LO имеет минимум в направлении Σ (ветвь $\Sigma_3(O)$ на фиг. 6). Следовательно, точка X_1

имеет индекс 2, поскольку эта дисперсионная кривая убывает в направлениях Σ и Z . Далее, поскольку

$$\text{sgn}[\omega(Z|LO) - \omega(X_1|LO)] = \text{sgn}[\omega(\Sigma|LO) - \omega(X_1|LO)], \quad (22.18)$$

ветвь LO имеет в X_1 аналитическую седловую точку $P_2(1)$. Для Ge ветвь LO может не иметь минимума вдоль Σ , так что может оказаться необходимой иная классификация. Предполагая, что ветвь LO растет в направлении Σ , мы имеем снова ситуацию типа той, которая описывается формулами (22.13)—(22.15) (фиг. 5 и 8). Следовательно, ветвь LO в германии имеет в X_1 точку типа $F_1(1)$. Для алмаза детальная информация о дисперсии ветви $D^{(X_1)}(1)$ в направлении Z отсутствует, поэтому мы не можем проверить выполнимость (22.18). В случае отрицательной кривизны в направлении Z мы должны приписать этому колебанию индекс $F_1(1)$, а в случае положительной — индекс $P_0(1)$. Все эти результаты включены в табл. 31.

Для ветви LA в кремнии мы имеем поведение типа $P_3(1)$, так как эта фононная ветвь растет во всех направлениях; то же относится и к германию. Для алмаза при условии отрицательной кривизны вдоль Z получим $P_3(1)$, а при положительной $F_2(1)$ (табл. 31).

Наконец, рассмотрим колебания симметрии $D^{(X_1)}(3)$. Повторяя тот же анализ, что и при выводе (22.11) и (22.12), получаем нулевой градиент во всех направлениях. Мы снова рассматриваем отдельно ветви $TA1$ и $TA2$. Во всех трех кристаллах ветвь $TA1$ имеет в X_1 точку P_1 , а ветвь $TA2$ — несингулярную точку F_2 .

Точка L_1 . Обратимся теперь к точке L_1 . Соответствующая точечная группа $\mathfrak{F}(\bar{\Gamma})$ есть D_{3h} . В табл. 32 приведены необходимые для анализа характеры. Можно непосредственно показать, используя свойства точечных групп и матричных элементов, что все ветви в L_1 имеют нулевую производную во всех направлениях. Для анализа ветвей мы можем использовать систему ортогональных осей вдоль направлений L , $Q(L-W)$ и $M(L-K')$ [или $(L-U)$]. Дисперсионные кривые в направлении M от точки L_1 , как правило, неизвестны, но их можно грубо оценить.

Рассмотрим прежде всего кремний. Следуя в порядке убывания частот, остановимся вначале на ветви $TO D^{(L_1)}(3^-)$. Эта ветвь весьма плоская (фиг. 6), но все же может быть отнесена к типу P_2 . То же самое справедливо и для германия (фиг. 8). Для алмаза (фиг. 7), где ветвь TO в L_1 лежит ниже ветви LO , мы не располагаем достаточной информацией. Автору представляется, что здесь можно ожидать несингулярного поведения в соответствии с критерием Филлипса, но ввиду отсутствия точной теории или эксперимента мы будем просто следовать

результатам для Si и Ge и обозначим ветвь $TO1$ в L_1 индексом $P_2(?)$; ветвь $TO2$ также отнесена к типу P_2 для всех трех веществ.

Таблица 32

Критические точки в алмазе в окрестности L_1

| Класс ¹⁾ | $L_1^{(1\pm)}$ | $L_1^{(2\pm)}$ | $L_1^{(3\pm)}$ | Z' | (X', Y') ²⁾ |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|------|--------------------------|
| $\{\varepsilon 0\}$ | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| $\{\delta_{xyz} 0\}$ | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $\{\delta_{2xy} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | -1 | 0 |
| $\{i \tau_1\}$ | ± 1 | ± 1 | ± 2 | -1 | -2 |
| $\{\sigma_{xyz} \tau_1\}$ | ± 1 | ± 1 | ∓ 1 | -1 | 1 |
| $\{\psi_{xy} \tau_1\}$ | ± 1 | ∓ 1 | 0 | 1 | 0 |
| | | | | 2- | 3- |

¹⁾ См. табл. В1 и 22.

²⁾ Компоненты Z' и (X', Y') выбраны соответственно параллельно и перпендикулярно направлению $[111]$.

Рассмотрим далее колебание симметрии $D^{(L)}(1^+)$. В германии и кремнии этому представлению отвечает ветвь LO , и критическая точка явно принадлежит к типу P_2 . В алмазе это ветвь LA , и мы условно отнесем критическую точку к типу P_1 . Для колебания $D^{(L)}(2^-)$, которое принадлежит ветви LA в Si и Ge, отнесение к типу P_1 очевидно. Для алмаза этому представлению отвечает колебание LO , и мы отнесем его к P_2 . Колебаниям $D^{(L)}(3^+)$, принадлежащим к типу TA во всех веществах, мы приписываем индекс P_1 . Вопрос о возможности несингулярного поведения в гексагональной плоскости около L в настоящее время остается, по-видимому, открытым.

Точка W_1 . Для изучения наклона дисперсионных кривых в точке W_1 мы выбираем три ортогональных направления, а именно Z и два направления Q , проходящие через W_1 в плоскости, перпендикулярной Z , и строим соответствующую таблицу характеров. В табл. 33 приведены все необходимые данные. Разрешенные неприводимые представления в этой таблице есть проективные представления с определенной фактор-системой точечной группы $\mathfrak{F}(W_1)$, которая изоморфна группе D_{2d} . Мы выбираем три единичных вектора поляризации $\hat{\varepsilon}_Z$, $\hat{\varepsilon}_{Q_1}$ и $\hat{\varepsilon}_{Q_2}$, направленных вдоль трех указанных ортогональных направлений. Тогда из табл. 33 следует, что под действием поворотов из

Критические точки в решетках алмаза в окрестности $W_1 = (2\pi, 0, -\pi) (1/a)$

| Элемент | Класс ¹⁾ | $w_1^{(1)}$ | $w_1^{(2)}$ | $(\hat{\epsilon}_Z \cdot \nabla k \equiv \nabla Z)^2$ | $(\hat{\epsilon}_{Q_1} \cdot \nabla k, \hat{\epsilon}_{Q_2} \cdot \nabla k)^2$ |
|--|---------------------|-------------|------------------------|---|--|
| $\{\epsilon 0\}$ | C_1 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| $\{\epsilon t_{xy}\}$ | C_2 | -2 | -2 | 1 | 2 |
| $\{\epsilon t_{yz}\}$ | C_3 | -2i | -2i | 1 | 2 |
| $\{\epsilon t_{zx}\}$ | C_4 | 2i | 2i | 1 | 2 |
| $\{\phi_{2z} 0\}, \{\phi_{2z} t_{xy}\}$ | C_5 | 0 | 0 | 1 | -2 |
| $\{\phi_{2z} t_{yz}\}, \{\phi_{2z} t_{zx}\}$ | C_6 | 0 | 0 | 1 | -2 |
| $\{\phi_{2xy} \tau, \tau + t_{xy}\} \{\phi_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$ | C_7 | 0 | 0 | -1 | 2 |
| $\{\phi_{2xy} \tau, \tau + t_{xy}\} \{\phi_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$ | C_8 | 0 | 0 | -1 | 2 |
| $\{\sigma_{4z}^{-1} 0\} \{\sigma_{4z}^{-1} t_{yz}\}$ | C_9 | (1-i) | -(1-i) | -1 | 0 |
| $\{\sigma_{4z} t_{xy}\} \{\sigma_{4z}^{-1} t_{zx}\}$ | C_{10} | -(1-i) | (1-i) | -1 | 0 |
| $\{\sigma_{4z} t_{yz}\} \{\sigma_{4z}^{-1} t_{xy}\}$ | C_{11} | -(1+i) | (1+i) | -1 | 0 |
| $\{\sigma_{4z} t_{zx}\} \{\sigma_{4z}^{-1} 0\}$ | C_{12} | (1+i) | -(1+i) | -1 | 0 |
| $\{\rho_x \tau, \tau + t_{xy}\} \{\rho_y \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$ | C_{13} | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $\{\rho_y \tau, \tau + t_{xy}\} \{\rho_x \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$ | C_{14} | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | | | $\bar{\Gamma}^{(B_2)}$ | | $\bar{\Gamma}^{(E)}$ |

1) См. работу [71].

2) $\hat{\epsilon}_Z = (0, 0, 1)$, $\hat{\epsilon}_{Q_1} = (1, 1, 0)$, $\hat{\epsilon}_{Q_2} = (1, -1, 0)$. Эти векторы образуют ортогональную триаду.

группы D_{2d} операторы $\hat{\epsilon}_Z \cdot \nabla_k$ преобразуются по одномерному представлению B_2 группы D_{2d} (в стандартных обозначениях, см. [68]), а совокупность $(\hat{\epsilon}_{Q_1} \cdot \nabla_k, \hat{\epsilon}_{Q_2} \cdot \nabla_k)$ — по двумерному представлению E . Как указывалось выше при изучении точки X_1 , для этих представлений можно использовать псевдо- $\bar{\Gamma}$ -обозначения, что и сделано в нижней части соответствующих столбцов табл. 33, где они обозначены $\bar{\Gamma}^{(B)}$ и $\bar{\Gamma}^{(E)}$. Перемножая представления и вычисляя результат, мы находим, что как для представления $W_1^{(1)}$, так и для $W_1^{(2)}$ градиент обращается в нуль в направлении, параллельном Z , но отличен от нуля для двух ортогональных направлений Q . Так как колебания $D^{(W_1)^{(1)}}$ и $D^{(W_1)^{(2)}}$ двукратно вырождены в точке W_1 и вдоль Z , но расщеплены вдоль Q , то ясно, что все ветви имеют в двух направлениях разрыв первой производной, т. е. $\mu = 2$. Предполагая, что все ветви ведут себя аналитически (в отличие от точки X), мы находим с помощью фиг. 5—8 тип точки; результаты помещены в табл. 31.

Линия Σ . Рассмотрим далее линию Σ . Из табл. 34 мы устанавливаем, что в направлениях, перпендикулярных Σ , все ветви имеют нулевой наклон. Хотя приведен только случай $\Sigma = (\pi, \pi, 0)1/a$, результат остается в силе для всех точек на линии Σ . Изучая далее поведение дисперсионных кривых вдоль Σ , мы можем установить наличие дополнительных критических точек в каждой ветви. Другое дело — определение индексов этих точек; для этого требуется детальная топологическая информация, которую можно получить только численными расчетами.

Таблица 34

Критические точки в алмазе в окрестности $\Sigma_1 = (\pi, \pi, 0) (1/a)^1$

| Класс | | $\Sigma_1^{(1)}$ | $\Sigma_1^{(2)}$ | $\Sigma_1^{(3)}$ | $\Sigma_1^{(4)}$ | $\hat{\epsilon}_{\Sigma} \cdot \nabla$ | $\hat{\epsilon}_{\Sigma'} \cdot \nabla$ | $\hat{\epsilon}_Z \cdot \nabla$ |
|-------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|---|---------------------------------|
| C_1 | $\{\epsilon 0\}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| C_2 | $\{\rho_{xy} 0\}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| C_3 | $\{\rho_z \tau_1\}$ | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| C_4 | $\{\delta_{2xy} \tau_1\}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |

Все ветви имеют нулевой наклон в направлениях, перпендикулярных линии Σ . Ортогональная триада выбрана в виде $\epsilon_{\Sigma}, \epsilon_{\Sigma'}, \epsilon_Z$, где $\Sigma = (\pi, \pi, 0)$, $\Sigma' = (\pi, -\pi, 0)$, $Z = (0, 0, 1)$.

¹⁾ Представления обозначаются согласно работам Бирмана [22] и Костера [94].

Для Si и Ge (фиг. 6 и 8) мы следуем Джонсону и Лаудону [91] и воспроизводим здесь их результаты. Ветвь $TO1$ в Si имеет одну критическую точку вблизи X и вторую (сингулярную?) критическую точку, обусловленную пересечением (случайное вырождение). Следуя работе [91], мы интерпретируем эти точки как P_2 и $P_1(1)$ соответственно, хотя вторая точка, возможно, принадлежит к типу $F_1(1)$. Вторая ветвь $TO2$ также содержит критическую точку, обусловленную пересечением, и, кроме того, минимум. Эти точки суть $P_2(1)$ и P_1 ; как и раньше, остается открытым вопрос о сингулярности в области пересечения. Продольная оптическая ветвь (Σ_3) в Si имеет глубокий минимум (фиг. 6), классифицируемый как P_1 , но в Ge не содержит критических точек (фиг. 5, 8). Следующая ветвь $LA(\Sigma_1)$ не содержит критических точек для Si и Ge. Из поперечных акустических ветвей первая $TA1(\Sigma_3)$ имеет для Si максимум типа P_3 (то же предполагается и для Ge), тогда как вторая ветвь $TA2(\Sigma_4)$ не содержит критических точек.

Дисперсия в алмазе вдоль линии Σ существенно иная, что обусловлено главным образом другим порядком состояний в точке X . Информация, приведенная на фиг. 7, недостаточна для определения индексов критических точек; поэтому мы просто перечислим сами критические точки на каждой ветви. Ветвь $TO1(\Sigma_1(O))$ имеет максимум P_j , а ветвь $TO2(\Sigma_2(O))$ — сингулярную точку пересечения $P_j(1)$. Ветвь $LO(\Sigma_3(O))$ имеет резко выраженный минимум P_j плюс пересечение $P_j(1)$. Следующая ветвь $LA(\Sigma_1(A))$ имеет две точки пересечения $P_j(1)$ и $P_{j'}(1)$ и максимум $P_{j''}$. Ветвь $TA1(\Sigma_3(A))$ содержит точки $P_j(1)$, $P_{j'}(1)$; наконец, самая нижняя ветвь $TA2$ не содержит критических точек.

Линия Q. Можно показать (табл. 35), что компоненты градиента обращаются в нуль в направлениях, перпендикулярных линии Q , однако для определения дополнительных критических

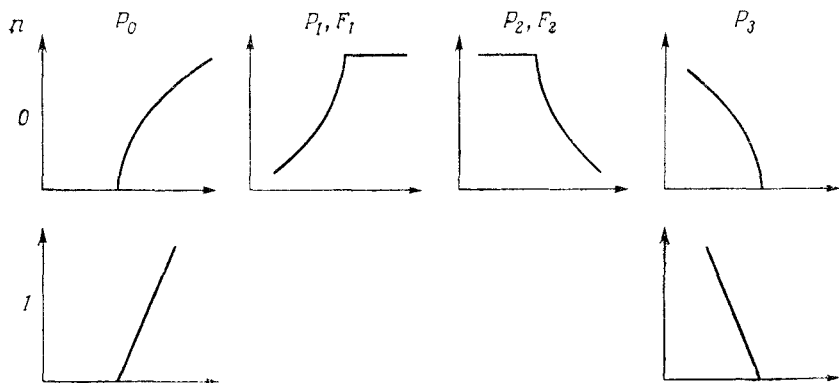
Таблица 35

Критические точки в алмазе в окрестности $Q_1 = (\kappa, \pi, 2\pi - \kappa) / a$

| Класс | $Q_1^{(1)}$ | $Q_1^{(2)}$ | $\hat{\varepsilon}_Q \cdot \nabla_k^{(a)}$ | $\hat{\varepsilon}_1 \cdot \nabla_k^{(a)}$ |
|-----------------------------|-------------|-------------|--|--|
| $\{\varepsilon 0\}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\{\delta_{2xz} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 1 | -1 |

Производная отлична от нуля только для продольной компоненты градиента вдоль линии, проходящей через Q_1 ; все другие компоненты обращаются в нуль.

точек снова необходимо обратиться к анализу дисперсионных кривых. Даже при отсутствии случайного вырождения для ветвей Q_1 и Q_2 вдоль всей линии Q , должно быть по крайней мере несколько критических точек на кривых, соединяющих $TO(L)$ и $TO(W)$, а также $TA(L)$ и $TA(W)$. Для Si и Ge мы снова следуем Джонсону и Лаудону [91]. В случае алмаза возникает дополнительная неопределенность из-за отсутствия вычисленных или измеренных частот на линии Q . Мы просто повторяем здесь условно ту же интерпретацию (подлежащую



Фиг. 9. Типы особенностей функции распределения частот, обусловленных критическими точками $P_j(n)$, $j = 1, 2, 3$; $n = 0, 1$ [91].

проверке на выполнимость соотношений Морзе), что и для Ge и Si.

Подобными же методами можно получить типы критических точек для ветви TO_2 на плоскостях S .

Следует отметить, что ранее предлагалась [95] иная классификация однофононных критических точек для структуры алмаза, однако в то время эксперимент и теория находились еще на начальной стадии развития. Несмотря на это, результаты Бильца и др. [95] довольно близки к более поздним результатам Джонсона и Лаудона [91]. Мы обсудим работу [95] позднее при сравнении теории и эксперимента. В настоящее время наиболее точной представляется интерпретация Джонсона и Лаудона.

Следует напомнить, что критическая точка каждого типа приводит к различным типам особенностей в функции распределения частот. Сводка результатов, подробно обсуждаемых в работах [11, 34], приведена на фиг. 9.

§ 23. Двухфононная функция распределения частот и критические точки для решеток типа алмаза

Теперь мы можем построить таблицу, аналогичную табл. 31, для критических точек на двухфононных дисперсионных кривых. Как и раньше, рассмотрение может быть выполнено частично чисто аналитически с использованием только теоретико-группового анализа, а частично с привлечением детальной информации о дисперсионных кривых. В принципе, однако, процедура остается той же, что и для однофононной функции распределения частот. Мы будем различать случаи, когда два фонона комбинируются из одной и той же ветви и, следовательно, являются вырожденными (*обертоны*), и случай, когда фононы возникают из разных ветвей (*комбинированные тона*) [3]. Напомним здесь обсуждение, проведенное в т. 1, § 117, 118. Во всех случаях правила отбора для коэффициентов приведения должны сопоставляться процессу, который мы намерены анализировать, т. е. инфракрасному поглощению либо комбинационному рассеянию света.

Рассмотрим сначала следствия, вытекающие только из свойств симметрии. Ясно, что для двухфононных обертонов дисперсионные поверхности просто повторяют свои однофононные прототипы, за исключением изменения (удвоения) шкалы частот. Следовательно, положение критических точек на ветвях обертонов тождественно их положению на соответствующих однофононных ветвях, приведенному выше в табл. 31. Таким образом, результаты этой таблицы можно просто перенести на случай обертонов для каждого из рассматриваемых кристаллов.

Для комбинированных ветвей мы должны рассмотреть дисперсию суммы $\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(-\mathbf{k}|j')$, и критические точки на них возникают для \mathbf{k}_0 , удовлетворяющих условию

$$\nabla_{\mathbf{k}} [\omega(\mathbf{k}|j) + \omega(-\mathbf{k}|j')]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0. \quad (23.1)$$

Очевидно, критическая точка на комбинированной ветви возникает в том случае, если ветви j и j' содержат критические точки соответственно в \mathbf{k}_0 и $-\mathbf{k}_0$, и (или) также в том случае, если

$$\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}|j)_{\mathbf{k}_0} = -\nabla_{\mathbf{k}} \omega(-\mathbf{k}|j')_{\mathbf{k}_0}. \quad (23.2)$$

В первом случае

$$\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}|j)_{\mathbf{k}_0} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(-\mathbf{k}|j')_{\mathbf{k}_0} = 0, \quad (23.3)$$

но так как набор критических точек для каждой ветви уже известен (табл. 31), то набор точек, возникающих в случае (23.3), легко определить. Проблема определения индексов критических точек на двухфононных ветвях вновь требует детального знания

Таблица 36

Двухфононные процессы в кристаллах типа алмаза: кремний и германий

| Точка | Представление | Тип | Индекс ¹⁾ | Оптическая активность ²⁾ |
|-------------------|---|-----------------|--|-------------------------------------|
| <i>Обертоны</i> | | | | |
| Γ | $[\Gamma^{(25+)}]_{(2)}$ | 2O | P_3 | КР |
| *X | $[\star X^{(4)}]_{(2)}$ | 2TO | P_0 | КР |
| | $[\star X^{(1)}]_{(2)}$ | 2L | $P_2(1) + P_3(1)$ | КР |
| | $[\star X^{(3)}]_{(2)}$ | 2TA | $P_1 + F_2$ | КР |
| *L | $[\star L^{(3-)}]_{(2)}$ | 2TO | P_2 | КР |
| | $[\star L^{(1+)}]_{(2)}$ | 2LO | P_2 | КР |
| | $[\star L^{(2-)}]_{(2)}$ | 2LA | P_1 | КР |
| | $[\star L^{(3+)}]_{(2)}$ | 2TA | P_1 | КР |
| *Σ | $[\star \Sigma^{(2)}]_{(2)}$ | 2TO1 | $P_2 + P_1(1)$ | КР |
| | $[\star \Sigma^{(1)}]_{(2)}$ | 2TO2 | $P_2(1) + P_1$ | КР |
| | $[\star \Sigma^{(3)}]_{(2)}$ | 2LO | P_1 | КР |
| | $[\star \Sigma^{(3)}]_{(2)}$ | 2TA1 | P_3 | КР |
| *Q | $[\star Q^{(2)}]_{(2)}$ | 2TO2 | P_1 | КР |
| | $[\star Q^{(2)}]_{(2)}$ | 2TA1 | P_2 | КР |
| *S | $[\star S^{(2)}]_{(2)}$ | 2TO2 | P_2 | КР |
| <i>Комбинации</i> | | | | |
| *X | $\star X^{(4)} \otimes \star X^{(1)}$ | TO1, 2 + LO, LA | $P_3(1) +$ $+ (P_2(1) \text{ или } F_1(1))$ | КР; ИК |
| | $\star X^{(4)} \otimes \star X^{(3)}$ | TO1, 2 + TA1, 2 | $P_1 + F_2$ | КР; ИК |
| | $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(3)}$ | L + TA1, 2 | $P_0(1) + F_2(1)$ | КР; ИК |
| *L | $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(1+)}$ | TO + LO | P_2 | ИК |
| | $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(2-)}$ | TO + LA | P_1 | КР |
| | $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(3+)}$ | TO + TA | P_1 | ИК |
| | $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(2-)}$ | LO + LA | P_3 | ИК |
| | $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(3+)}$ | LO + TA | $P_0 + P_2$ | КР |
| | $\star L^{(2-)} \otimes \star L^{(3+)}$ | LA + TA | P_1 | ИК |

¹⁾ См. обсуждение в тексте.

²⁾ Обозначения: КР — данная комбинация активна в комбинационном рассеянии (т. е. имеется по крайней мере одно разрешенное представление); ИК — соответственно в спектре инфракрасного поглощения (содержится представление $\Gamma^{(15-)}$) [22].

| Точка | Представление | Тип | Индекс ¹⁾ | Оптическая активность ²⁾ |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|
| *W | $*W^{(2)} \otimes *W^{(2)}$ | TO (1) + TO (2) | P_1 | КР |
| | $*W^{(1)} \otimes *W^{(1)}$ | LO + LA | P_3 | КР |
| | $*W^{(2)} \otimes *W^{(2)}$ | TA (1) + TA (2) | P_2 | КР |
| *Δ | $*\Delta^{(1)} \otimes *\Delta^{(5)}$ | LO + TA1, 2 | P_3 | КР; ИК |
| *Σ | $*\Sigma^{(1)} \otimes *\Sigma^{(3)}$ | TO1, 2 + LO | P_1 | КР; ИК |
| | $*\Sigma^{(1)} \otimes *\Sigma^{(3)}$ | TO1, 2 + TA1 | P_3 | КР; ИК |
| | $*\Sigma^{(3)} \otimes *\Sigma^{(3)}$ | LO + TA1 | P_2 | КР; ИК |
| *Q | | TO1, 2 + TA2 | P_2 | КР; ИК |
| | | LO + LA | P_1 | КР; ИК |
| | | LO + TA1 | P_2 | КР; ИК (15КР) |
| *S_I | | TA1 + TA2 | P_1 | КР; ИК |
| *S_{II} | | LO + LA | P_2 | КР; ИК |
| | | LO + TA1 | P_1 | КР; ИК |
| | | LO + TA2 | P_2 | КР; ИК |
| | | TA1 + TA2 | P_2 | КР; ИК |

характеристик дисперсии вблизи рассматриваемой точки. Совершенно очевидно также, что определение точек k_0 , удовлетворяющих (23.2), требует точного знания дисперсионных кривых, так как эти точки могут возникать в общей точке зоны, если в ней градиенты составляющих ветвей равны по величине и обратны по знаку. В табл. 36 приведен список двухфононных критических точек для Si и Ge, взятый из работы Джонсона и Лаудона [91]. Для алмаза подобной таблицы в период написания книги не существовало; см., однако, обсуждение для алмаза в § 24 и 28.

§ 24. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения для структуры алмаза

Результаты, полученные в предыдущих параграфах, позволяют перейти теперь к интерпретации многофононных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах типа алмаза в предположении, что эти спектры определяются функцией распределения частот и правилами отбора. Другими словами, мы не рассматриваем зависимость мат-

ричного элемента от характеристик перехода (предположение о постоянстве матричного элемента). Следовательно, интенсивность каждого из обсуждаемых процессов на частоте ω пропорциональна произведению зависящей от частоты функции распределения частот $\rho_L(\omega)$ и квадрату постоянного матричного элемента \mathcal{M} [см. формулы (3.68)—(3.70)].

Далее имеются две возможности. Первая из них заключается в допущении, что интенсивность разрешенного перехода действительно во всех деталях пропорциональна $\rho_L(\omega)$. В этом случае мы ожидаем, что измеренный спектр $I(\omega)$ есть точная копия $\rho_L(\omega)$. В частности, должны воспроизводиться разрывы производной функции распределения частот (фиг. 9), связанные со всеми критическими точками в каждой ветви. Следовательно, при изучении двухфононного инфракрасного поглощения мы должны найти особенности, отвечающие всем критическим точкам для разрешенных обертонов и комбинированных ветвей. Для обертонов тип и положение критической точки те же, что и для соответствующих однофононных ветвей; для определения индексов критических точек на комбинированных ветвях мы используем табл. 36. Перечень разрешенных двухфононных процессов для структуры алмаза приведен в табл. 37.

Если мы пытаемся провести такой детальный анализ критических точек спектра, то нам необходимо знать с достаточной точностью положение ожидаемых разрывов производной. Если имеются хорошие данные нейтронографических измерений и точные расчеты дисперсии фононов, то можно найти частоты, соответствующие основным критическим точкам. Используя затем правила отбора и анализируя критические точки, можно найти точное энергетическое положение разрыва производной, а затем из частотной зависимости спектра поглощения или комбинационного рассеяния в окрестности этого разрыва найти истинный индекс критической точки, ответственной за эту особенность. В табл. 36 приведены необходимые для такого анализа данные, включающие тип двухфононного процесса, активность в спектрах инфракрасного поглощения или комбинационного рассеяния и природу ожидаемой особенности. В этой таблице мы используем двойные обозначения: по типу симметрии, а также, согласно Джонсону и Лаудону, по типу ветви (см. табл. 31). Приводятся только те точки, которые могут давать разрывы производной в соответствии с обсуждавшимся выше критерием, т. е. точки $P_j(\mu)$ с $\mu < 2$ для $j = 0, 3$ и $\mu < 1$ для $j = 1, 2$.

Из табл. 36 мы заключаем, что в спектре двухфононного инфракрасного поглощения должно возникать 19 разрывов производной, а в спектре двухфононного комбинационного рассеяния — 37 разрывов,

Следует заметить, что не все особенности, предсказываемые табл. 36, должны быть обязательно наблюдаемы, но этой таблицы должно быть достаточно для интерпретации тех особенностей, которые присутствуют в реальных спектрах. Отсутствие некоторых особенностей может быть обусловлено неточностями эксперимента, а также неучтенными в теории факторами, в частности ангармонизмом, который приводит к уширению спектральных особенностей и тем самым может маскировать разрывы производной. В табл. 37 и 38 мы суммируем правила отбора для двух- и трехфононных процессов в кристаллах типа алмаза.

Анализ критических точек в трехфононных ветвях не был проведен из-за практических трудностей, обусловленных большим числом возможностей, а также большей ролью ангармонических процессов, затрудняющих использование концепции критических точек. В спектрах снова наблюдаются только некоторые из разрешенных трехфононных процессов, приводящие к разрывам в трехфононной функции распределения частот. Мы укажем эти особенности в дальнейшем.

Другая возможность интерпретации спектров основана на использовании гипотезы о критических точках в более общем виде, т. е. на предположении, что интенсивность разрешенных процессов определяется только объединенной функцией распределения частот без детального анализа разрывов производной. В этом случае требуется знание графика объединенной функции распределения частот, которая непосредственно сопоставляется с распределением относительных интенсивностей в наблюдаемых спектрах; правила отбора учитываются тем, что вклад от запрещенных ветвей исключается. Например, поскольку обертоны неактивны в инфракрасном поглощении, т. е. не могут давать вклада ни в какой процесс инфракрасного поглощения (см. § 4), при сравнении с экспериментом их следует исключить из рассчитанной функции распределения частот. Этот подход к анализу спектров также будет использован ниже при обсуждении инфракрасных спектров кристаллов типа алмаза и каменной соли.

Теперь мы рассмотрим более подробно спектры алмаза, кремния и германия.

Алмаз. Дисперсия фононов в алмазе недавно была измерена методом неупругого рассеяния нейтронов [87]; результаты приведены на фиг. 7, б. До сих пор эти результаты не были использованы для детального анализа критических точек в двухфононных спектрах. Выше мы видели, что фононные дисперсионные кривые расположены в алмазе в существенно ином порядке, чем в двух других рассматриваемых кристаллах той же

Таблица 37

Коэффициенты приведения для представлений обертонов
и комбинированных тонов, активных в комбинационном рассеянии
и инфракрасном поглощении (структура алмаза O_h^7)

| Комбинация или обертон | Комбинационное рассеяние | | | Инфракрасное поглощение $\Gamma(15^-)$ |
|---|--------------------------|----------------|----------------|--|
| | $\Gamma(1^+)$ | $\Gamma(12^+)$ | $\Gamma(25^+)$ | |
| $[\Gamma(25^+)]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star X^{(2)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star X^{(4)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(2)}$ | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(3)}$ | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(4)}$ | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\star X^{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\star X^{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\star X^{(3)} \otimes \star X^{(4)}$ | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $[\star L^{(1^+)}]_{(2)}$ | 1 | 0 | 1 | 0 |
| $[\star L^{(2^-)}]_{(2)}$ | 1 | 0 | 1 | 0 |
| $[\star L^{(3^+)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 2 | 0 |
| $[\star L^{(3^-)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 2 | 0 |
| $\star L^{(1^+)} \otimes \star L^{(2^-)}$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $\star L^{(1)} \otimes \star L^{(3^+)}$ | 0 | 1 | 1 | 0 |
| $\star L^{(1^+)} \otimes \star L^{(3^-)}$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $\star L^{(2^-)} \otimes \star L^{(3^+)}$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $\star L^{(2^-)} \otimes \star L^{(3^-)}$ | 0 | 1 | 1 | 0 |
| $\star L^{(3^+)} \otimes \star L^{(3^-)}$ | 0 | 0 | 0 | 2 |
| $[\star W^{(1)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star W^{(2)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(2)}$ | 0 | 1 | 2 | 2 |
| $\star W^{(2)} \otimes \star W^{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $[\star \Sigma^{(1)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $[\star \Sigma^{(2)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |

Продолжение табл. 37

| Комбинация или обертоны | Комбинационное рассеяние | | | Инфракрасное поглощение $\Gamma(15-)$ |
|---|--------------------------|---------------|---------------|--|
| | $\Gamma(1+)$ | $\Gamma(12+)$ | $\Gamma(25+)$ | |
| $[\star\Sigma^{(3)}]_{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $\star\Sigma^{(1)} \otimes \star\Sigma^{(2)}$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $\star\Sigma^{(1)} \otimes \star\Sigma^{(3)}$ | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\star\Sigma^{(1)} \otimes \star\Sigma^{(4)}$ | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $\star\Sigma^{(2)} \otimes \star\Sigma^{(3)}$ | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $\star\Sigma^{(1)} \otimes \star\Sigma^{(1)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\star\Sigma^{(2)} \otimes \star\Sigma^{(2)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\star\Sigma^{(3)} \otimes \star\Sigma^{(3)}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |

Эта таблица представляет собой несколько расширенный вариант табл. 36; все результаты можно найти в табл. Б2 и Б4. Здесь эти результаты представлены для удобства сравнения с экспериментом.

Таблица 38

Трехфононные процессы в кристаллах типа алмаза¹⁾

| Симметрия | Оптическая активность ²⁾ | Тип ³⁾ |
|--|-------------------------------------|--|
| <i>Обертоны</i> | | |
| $[\Gamma^{(25+)}]_{(3)}$ | КР | 3O (Γ) |
| $[\star X^{(4)}]_{(3)}$ | КР | 3TO (X) |
| $[\star X^{(1)}]_{(3)}$ | Д; КР | 3L (X) |
| $[\star X^{(3)}]_{(3)}$ | Д | 3TA (X) |
| $[\star L^{(m)}]_{(3)}$ | Неактивно | |
| $[\star W^{(m)}]_{(3)}$ | Неактивно | |
| <i>Простые комбинации</i> | | |
| $\star X^{(4)} \otimes \star X^{(1)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | TO (X) + L (X) + O (Γ) |
| $\star X^{(4)} \otimes \star X^{(3)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (3); КР | TO (X) + TA (X) + O (Γ) |
| $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(3)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | L (X) + TA (X) + O (Γ) |
| $\star X^{(4)} \otimes \star X^{(1)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | TO (X) + L (X) + TA (X) |

¹⁾ Правила отбора для трехфононных процессов получены Бирманом [22].

²⁾ КР означает, что данный процесс разрешен в комбинационном рассеянии (см. примечание к табл. 36); Д(n) означает, что представление $\Gamma(15-)$ встречается n раз в приведенном представлении, т. е. имеется n -кратная дипольная активность.

³⁾ Мы следуем по возможности обозначениям Лэкса и Хоффилда [81].

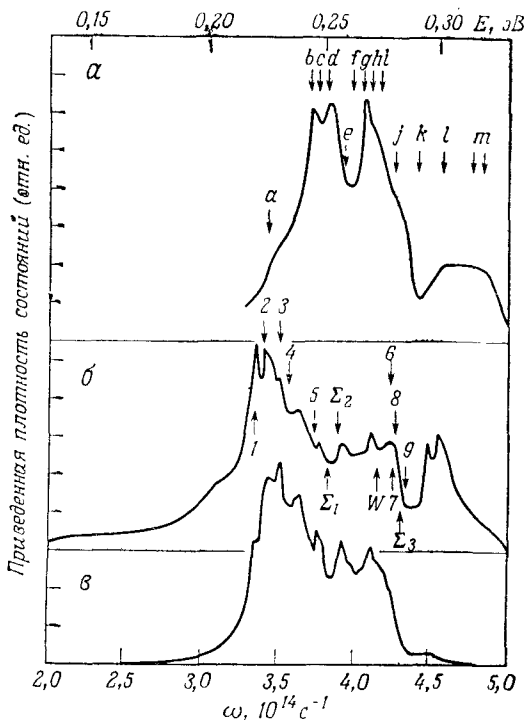
| Симметрия | Оптическая активность ²⁾ | Тип ³⁾ |
|--|--|---|
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(1+)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (3) | $TO(L) + LO(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(2-)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $TO(L) + LA(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (6) | $TO(L) + TA(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(2-)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2) | $LO(L) + LA(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $LO(L) + TA(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(2-)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (3) | $LA(L) + TA(L) + O(\Gamma)$ |
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(1+)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $TO(L) + LO(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | + $TA(X)$ |
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(2-)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $TO(L) + LA(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | + $TA(X)$ |
| $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (6); КР | $TO(L) + TA(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (6); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (6); КР | + $TA(X)$ |
| $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(2-)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д; КР | $LO(L) + LA(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (2); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (2); КР | + $TA(X)$ |
| $\star L^{(1+)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $LO(L) + TA(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | + $TA(X)$ |
| $\star L^{(2-)} \otimes \star L^{(3+)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $LA(L) + TA(L) + TO(X)$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | + $L(X)$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | + $TA(X)$ |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(1)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (5); КР | $O(\Gamma) + \left\{ \begin{array}{l} O_1(W) + O_2(W) \\ O_1(W) + A_1(W) \\ A_1(W) + A_2(W) \end{array} \right\}^4$ |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (5); КР | |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(1)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $TO(X) + \left. \begin{array}{l} L(X) + \\ TA(X) + \end{array} \right\}^5$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $TO(X) + \left. \begin{array}{l} L(X) + \\ TA(X) + \end{array} \right\}^4$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | |

| Симметрия | Оптическая активность ²⁾ | Тип ³⁾ |
|---|-------------------------------------|--|
| <i>Общие комбинации</i> | | |
| $[\star X^{(4)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д; КР | $2TO(X) + O(\Gamma)$ |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | $2L(X) + O(\Gamma)$ |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | $2TA(X) + O(\Gamma)$ |
| $[\star X^{(4)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д (2); КР | $2TO(X) + L(X)$ |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (2); КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д; КР | $2L(X) + TO(X)$ |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (2); КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д; КР | $2TA(X) + TO(X)$ |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д (2); КР | $+ L(X)$ |
| $[\star L^{(3-)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $2TO(L) + O(\Gamma)$ |
| $[\star L^{(1+)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $2LO(L) + O(\Gamma)$ |
| $[\star L^{(2-)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $2LA(L) + O(\Gamma)$ |
| $[\star L^{(3+)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | КР | $2TA(L) + O(\Gamma)$ |
| $[\star L^{(3-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $2TO(L) + TO(X)$ |
| $[\star L^{(3-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | $+ L(X)$ |
| $[\star L^{(3-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star L^{(1+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д; КР | $2LO(L) + TO(X)$ |
| $[\star L^{(1+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР | $+ L(X)$ |
| $[\star L^{(1+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д; КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star L^{(2-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д; КР | $2LA(L) + TO(X)$ |
| $[\star L^{(2-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР | $+ L(X)$ |
| $[\star L^{(2-)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д; КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star L^{(3+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (3); КР | $2TA(L) + TO(X)$ |
| $[\star L^{(3+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | $+ L(X)$ |
| $[\star L^{(3+)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | $+ TA(X)$ |
| $[\star W^{(1)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | $O(\Gamma) + \left. \vphantom{O(\Gamma)} \right\}^4$ |
| $[\star W^{(2)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(25+)}$ | Д (2); КР | |
| $[\star W^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(4)}$ | Д (2); КР | $TO(X) + \left. \vphantom{TO(X)} \right\}^6$ |
| $[\star W^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д (2); КР | |
| $[\star W^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | |

⁴⁾ Типы ветвей в точке W см. в табл. 36.

⁵⁾ Два фонона одинаковой симметрии должны принадлежать разным ветвям. То же правило отбора получается, если разные ветви имеют одинаковую симметрию $\star W^{(1)}$.

⁶⁾ См. примечание 4. Заметим также, что то же правило отбора имеет место для $\star W^{(2)}$. Таким образом, каждый из трех фононов симметрии $\star X^{(m)}$ может комбинировать с первым обертоном каждого из трех фононов типа $\star W^{(m)}$.



Фиг. 10. Спектр двухфононного инфракрасного поглощения алмаза. *a* — экспериментальный спектр; *б* — объединенная функция распределения частот; *в* — инфракрасный спектр, рассчитанный с учетом взаимодействия следующих за ближайшими соседями.

структуры — кремнии и германии. Отметим, в частности, порядок состояний в *X и пересечения на линии Σ .

Были проведены расчеты дисперсионных кривых в рамках оболочечной модели с использованием результатов этих измерений (результаты также даны на фиг. 7), с помощью которых были вычислены однофононная функция распределения частот и объединенная функция для двухфононных процессов¹⁾. Детали этих расчетов нам неизвестны, поэтому мы будем ссылаться только на опубликованные результаты [87].

На фиг. 10, кривая *a*, приведен измеренный спектр инфракрасного поглощения алмаза [96]. Особенности, обозначенные буквами *a* — *m*, характеризуются различными разрывами производной. Следует заметить, что особенности *b*, *d*, *g* выглядят как

¹⁾ J. L. Wagren, неопубликованная работа.

максимумы, но в действительности они могут соответствовать критическим точкам разных типов (P_0 или P_1). На фиг. 10, б и в показана рассчитанная функция распределения частот и дано сравнение с экспериментом. Видно, что в области двухфононного поглощения достигнуто вполне приемлемое согласие формы рассчитанной и измеренной кривых. В табл. 39 воспроизводится анализ критических точек [87]. При сравнении с табл. 36 выясняется, что все наблюдаемые особенности спектра соответствуют разрешенным двухфононным процессам. Обратное, однако, несправедливо: некоторые разрешенные процессы не удается обнаружить в спектре.

Таблица 39

Проявление критических точек в спектре инфракрасного поглощения алмаза [87]. (Положения особенностей ($a - m$) из работы Харди и Смита [96]. Частоты в 10^{14} рад/с. Обозначения соответствуют фиг. 10, а и б.)

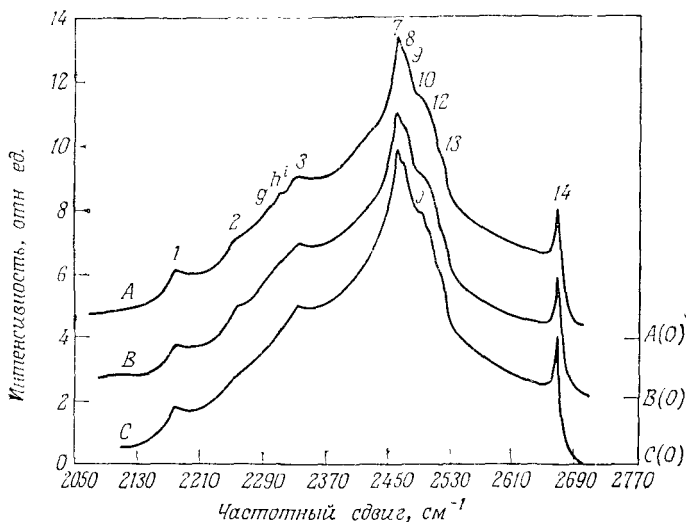
| Особенность (фиг. 10, а) | Частота | Интерпретация (фиг. 10, б) | Колебания | Модельные расчеты | Данные рассеяния нейтронов |
|--------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|
| <i>a</i> | 3,42 | 2 | $LOTA(L)$ | 3,40 | 3,38 |
| <i>b</i> | 3,71 | 4 | $ML(W)$ | 3,55 | 3,60 |
| <i>c</i> | 3,75 | 5 | $LTA(X)$ | 3,74 | 3,75 |
| <i>d</i> | 3,81 | Σ_1 | $\Sigma_3 O \Sigma_3 A$ | 3,81 | 3,83 |
| <i>e</i> | 3,92 | Σ_2 | $UL(W)$ | 3,88 | (3,92) ¹⁾ |
| <i>f</i> | 3,98 | ... | | | |
| <i>g</i> | 4,06 | W | $UM(W)$ | 4,14 | (4,07) |
| <i>h</i> | 4,10 | ... | | 4,11 ²⁾ | |
| <i>i</i> | 4,16 | 6 | $\Sigma_1 O \Sigma_3 A$ | 4,24 | 4,19 |
| <i>j</i> | 4,27 | 7 | $LTO(X)$ | 4,26 | 4,26 |
| | | или 8 | $TOLA(L)$ | 4,27 | 4,23 |
| <i>k</i> | 4,42 | 9 | $LOLA(L)$ | 4,34 | 4,29 |
| | | или Σ_3 | $\Sigma_1 O \Sigma_3 O$ | 4,31 | 4,29 |
| <i>l</i> | 4,59 | ... | | | |
| <i>m</i> | 4,81 ³⁾ | ... | | 4,83 | 4,84 |
| | | 1 | $TOTA(L)$ | 3,34 | 3,32 |
| | | 3 | $TOTA(X)$ | 3,51 | 3,54 |

¹⁾ Числа в скобках в последнем столбце представляют собой оценку «экспериментальных» значений.

²⁾ Комбинации фононов, принадлежащих в основном несимметричным точкам зоны. (Интерпретацию особенностей *g* и *h* можно, очевидно, поменять местами без заметного ухудшения согласия с экспериментом.)

³⁾ Вероятно, трехфононная комбинация $TA(X) + TA(L) + TO(L)$; некоторые другие особенности могут также иметь подобную природу.

Недавно Солин и Рамдас [97] провели тщательное изучение комбинационного рассеяния света в алмазе¹⁾, исследовав одно- и двухфононные процессы и их температурные и поляризационные характеристики. Пример измеренных двухфононных спектров приведен на фиг. 10а. Следует отметить значительную



Фиг. 10а. Комбинационное рассеяние света в алмазе. Температурная зависимость двухфононного спектра с поляризацией Z' ($X'X'$) Y' в области 2050—2770 см^{-1} . Температура: A — 300 К; B — 84,4 К; C — 20,2 К. Для наглядности спектры смещены друг относительно друга по вертикали. Шкала относительных интенсивностей одинакова для всех кривых; $A(0)$, $B(0)$, $C(0)$ указывают уровни отсчета для спектров A , B , и C . Рассеяние возбуждалось линией 4880 \AA аргонового лазера [97].

структурированность спектра (большинство особенностей указано цифрами и буквами). Для этой поляризации вклад в спектр рассеяния дают все активные представления, так что разделить их оказывается невозможным. Указанные на фиг. 10а особенности были интерпретированы в терминах различных двухфононных стоксовых процессов (т. е. процессов с рождением двух фононов). Температурная зависимость спектра рассеяния указывает на отсутствие вкладов антистоксовых (или смешанных стоксовых — антистоксовых) процессов.

В табл. 40а приведены определенные в работе [97] энергии фононов, а в табл. 40б дан полный перечень всех особенностей спектров второго порядка и их интерпретация. В табл. 40б зна-

1) Ранее этот вопрос изучал Кришнан [98].

чок + (—) в столбце Т (теория) означает, что процесс (при данной поляризации) теоретически разрешен (запрещен). Значок + (—) в столбце Э (эксперимент) означает, что процесс наблюдался (не наблюдался). Приведенные значения энергий относятся к комнатной температуре. Данные, приведенные на фиг. 10а, не были интерпретированы с помощью теории критических точек, позволяющей установить действительные разрывы производной (как предсказано в табл. 36 для Si и Ge).

Таблица 40а

Энергия фононов в критических точках в кристалле алмаза [97]

| Точка зоны | Фонон | Энергия, см ⁻¹ | | «Сумма Браута» (из оптических данных), 10 ⁶ см ⁻² |
|---|-------------------|---------------------------|------------------------------------|--|
| | | рассеяние нейтронов | оптические ¹⁾ данные | |
| Г | O | | 1332±0,5 | 5,322 |
| X | TO | 1072±26 | 1069 | 6,396 |
| | L | 1184±21 | 1185 | |
| | TA | 807±32 | 807 | |
| L | TO | 1210±37 | 1206 | 6,122 |
| | LO | 1242±37 | 1252 | |
| | TA | 552±16 | 563 | |
| | LA | 1035±32 | 1006 | |
| W | TO | 993±53 | 999 | 6,426 |
| | L | 1168±53 | 1179 | |
| | TA | 918±11 | 908 | |
| $\Sigma_{(k/k_{\text{макс}} \sim 0,7)}^2$ | $\Sigma^{(1)}(O)$ | 1231±32 | 1230 | 6,331±0,024 |
| | $\Sigma^{(2)}(O)$ | 1120±21 | 1109 | |
| | $\Sigma^{(3)}(O)$ | 1046±21 | 1045 | |
| | $\Sigma^{(1)}(A)$ | 982±11 | 988 | |
| | $\Sigma^{(3)}(A)$ | 993±16 | 980 | |
| | $\Sigma^{(4)}(A)$ | 748±16 | | |

¹⁾ Точность оптических данных составляет ± 5 см⁻¹, исключая отмеченный особо случай.

²⁾ В однофононных дисперсионных кривых критические точки содержат только ветви $\Sigma^{(1)}(O)$, $\Sigma^{(3)}(O)$ и $\Sigma^{(3)}(A)$. Значение $\Sigma^{(4)}(A)$ не было определено по оптическим данным.

Если оставить в стороне вопрос об определении индексов критических точек, мы можем констатировать на основании данных табл. 40а и 40б прекрасное согласие теории и эксперимента. В частности, основные экспериментально наблюдаемые

Интерпретация двухфононных спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения кристалла алмаза [97] (энергия фононов — в см⁻¹)

| Номер ¹⁾ КР | ИК ²⁾ | Интерпретация ³⁾ | Расчет ⁴⁾ | | Комбинационное рассеяние | | | | | | | | | | |
|------------------------|------------------|---|----------------------|----------------------|--------------------------|---|-----------|---|-------------|---|-----------|---|----|---|---|
| | | | нейтронные данные | оптические данные | Z'(X'X')Y' | | Y'(Z'Z')X | | Z'(X'Z')Y'' | | Z(Y'X')Y' | | IK | | |
| | | | | | + | — | + | — | + | — | + | — | | + | — |
| | 1815 | LO(L ⁽²⁻⁾) + TA(L ⁽³⁺⁾) | 1799±56 | 1815 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | + | + |
| I | 1817 | 2TA(W ⁽²⁾) | 1836±22 | 1816 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | — |
| II | 1864 | TA(X ⁽³⁾) + TO(X ⁽⁴⁾) | 1879±58 | 1876 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | 1968 | Σ ⁽¹⁾ (A) + Σ ⁽³⁾ (A) | 1975±40 | 1976 | + | — | — | — | + | + | + | + | + | + | + |
| | 1992 | L(X ⁽¹⁾) + TA(X ⁽³⁾) | 1991±53 | 1992 | + | — | — | — | + | + | + | + | + | + | + |
| III | 1998 | 2TO(W ⁽¹⁾) | 1986±106 | 1998 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | — |
| IV | 2011 | 2LA(L ⁽¹⁺⁾) | 2070±64 | 2012 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | — |
| V | 2025 | Σ ⁽³⁾ (O) + Σ ⁽³⁾ (A) | 2039±37 | 2025 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | 2041 | Σ ⁽³⁾ (O) + Σ ⁽¹⁾ (A) | 2028±32 | 2041 | + | — | — | — | + | + | + | + | + | + | + |
| | 2081 | Σ ⁽²⁾ (O) + Σ ⁽³⁾ (A) | 2113±56 | 2089 | + | — | — | — | + | — | — | — | + | + | + |
| | 2113 | Σ ⁽³⁾ (O) + Σ ⁽¹⁾ (A) ⁵⁾ | 2086±88 | | + | — | — | — | + | — | — | — | + | — | + |
| | 2154 | Σ ⁽²⁾ (O) + Σ ⁽³⁾ (O) | 2166±48 | 2154 | + | — | — | — | + | — | — | — | + | — | + |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-------------------------------------|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2177 | $L(W^{(2)}) + TO(W^{(1)})$ | 2161 ± 106 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | 2210 | $\Sigma^{(1)}(O) + \Sigma^{(3)}(A)$ | 2224 ± 48 | + | — | — | + | + | + | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 2254 | $L(X^{(1)}) + TO(X^{(4)})$ | 2256 ± 47 | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| | 2267 | $LA(L^{(1+)}) + LO(L^{(2-)})$ | 2275 ± 72 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | 2333 | 2331 | | + | + | — | + | + | + | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 2355 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | 2370 | $2L(X^{(1)})$ | 2371 ± 40 | + | — | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 5 | 2422 | $2TO(L^{(3-)})$ | 2420 ± 74 | + | — | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| | 2436 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7 | 2458 | $TO(L^{(3-)}) + LO(L^{(2-)})$ | 2452 ± 72 | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 8 | 2461 | $2\Sigma^{(1)}(O)$ | 2461 ± 64 | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 9 | 2467 | | | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 2485 | | | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 12 | 2504 | $2LO(L^{(2-)})$ | 2484 ± 72 | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 13 | 2519 | | | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |
| 14 | 2667 | $2O(\Gamma^{(25+)})$ | 2665 ± 1 | + | + | — | + | + | + | + | + | — | — | — | — | — | — |

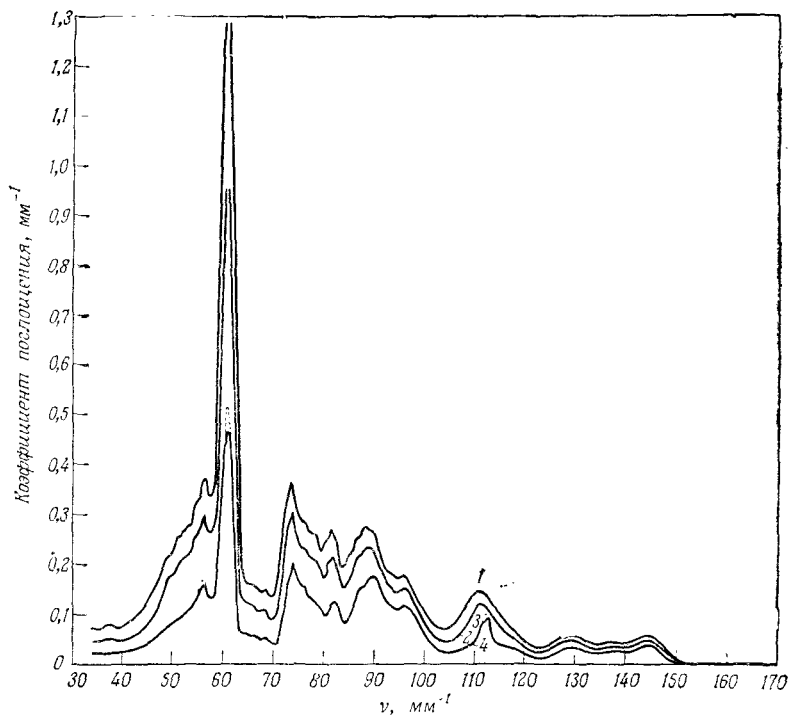
1) Номера соответствуют особенностям спектров на фиг. 30, а, б и в и на фиг. 10а.

2) Особенности при 1871, 2331 и 2355 см⁻¹ в этом столбце — из работы Венера и др. [99]; все остальные — из работы Харди и Смита [96].

3) Здесь указывается тип фонона и соответствующее ему неприводимое представление (аналогично фиг. 7).

4) Энергии фононов вычислены из данных по рассеянию нейтронов и оптических спектров, приведенных в табл. 40а.

5) Эта точка соответствует $k/k_{\max} \approx 0,5$ (k — волновой вектор фонона).



Фиг. 11. Спектр инфракрасного поглощения кремния в двухфононной области энергий. Температура: кривая 1 — 365 К, 2 — 290 К; 3 — 77 К; 4 — 20 К [100].

особенности спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения могут быть хорошо описаны с помощью набора однофононных энергий, которые согласуются также с данными нейтронных экспериментов. Каких-либо отклонений от правил отбора не было обнаружено (т. е. запрещенные переходы не наблюдались), хотя некоторые разрешенные процессы не проявляются в спектрах. Последнее может быть связано с нарушением условий, при которых применимы приближения, лежащие в основе метода критических точек, в частности с аномально малой интенсивностью, ангармонизмом и т. д.

Типичная погрешность в энергиях фононов, определенных из оптических данных, составляет 0,5%, тогда как нейтронная спектроскопия дает точность порядка 3%. Эти цифры хорошо иллюстрируют возможности оптических методов.

В § 28 мы обсудим результаты поляризационных исследований спектров комбинационного рассеяния алмаза.

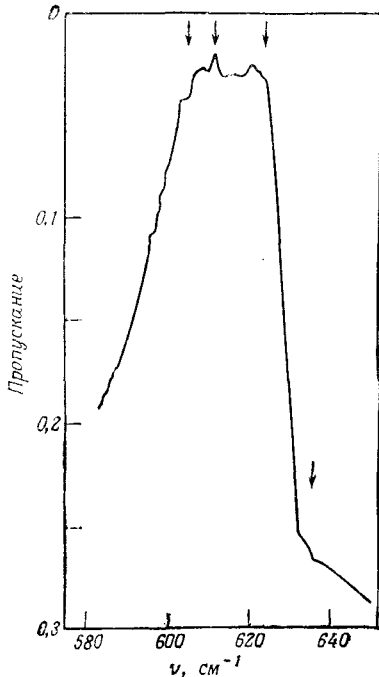
Кремний. Спектры решеточного инфракрасного поглощения кремния измерены в работе [100]; результат показан на фиг. 11. Спектр имеет богатую структуру, характеризуемую изменением производной и несколькими сильными резкими пиками.

Эти данные были интерпретированы Джонсоном и Лаудоном [91] как результат проявления двухфононных критических точек, приведенных в табл. 36.

В табл. 41а мы приводим по данным работы [91] перечень двухфононных особенностей и их интерпретацию. Отличительная особенность этого сравнения теории и эксперимента заключается в установлении типа критической точки для всех 11 указанных случаев. Иначе говоря, критические точки, предсказываемые динамикой решетки, согласуются с наблюдаемыми в оптических спектрах. В качестве примера имеющих здесь возможностей на фиг. 12 мы приводим более детальное измерение пропускания в области $580\text{--}640\text{ см}^{-1}$ [91]. Каждый из разрывов производной, показанный стрелкой, соответствует своему типу критической точки, и из табл. 41а можно видеть, что предсказанная и измеренная формы особенности хорошо согласуются между собой. Спектр на фиг. 12 содержит также дополнительную структуру, которая не интерпретируется в работе [91].

Интерпретированные трехфононные инфракрасные переходы приведены в табл. 41б. Отметим снова, что все эти переходы соответствуют разрешенным процессам, но обратное не имеет места, как можно видеть из сравнения с табл. 38. Сводка энергий фононов дана в табл. 42.

Многофононные спектры комбинационного рассеяния кремния и их поляризационные характеристики были недавно подробно изучены Темплом и Хатэвеем [101]. Эти авторы наблюдали двухфононные пики, которые они приписали различным обертонам и комбинациям, возникающим из фононов, принадлежащих звездам Γ , $*X$, $*L$, $*W$ и $*\Sigma$. Из этих данных они



Фиг. 12. Детальная структура участка спектра инфракрасного поглощения кремния в двухфононной области [91]

Таблица 41а

Сравнение теории и эксперимента для двухфононного инфракрасного поглощения в кремнии [91]

| Точка | Комбинация | Частота, см ⁻¹ | | Тип | |
|----------|------------------|---------------------------|-----|-------------|-------------|
| | | нейтроны | ИК | расчет | эксперимент |
| X | <i>TO + L</i> | 874 | 875 | $P_3(1)$ | $P_3(1)$ |
| | <i>TO + TA</i> | 613 | 612 | $P_1 + F_2$ | $P_1 + F_2$ |
| | <i>L + TA</i> | 561 | — | $P_0(1)$ | — |
| L | <i>TO + LO</i> | 909 | 917 | P_2 | P_2 |
| | <i>TO + TA</i> | 603 | 605 | P_1 | P_1 |
| | <i>LO + LA</i> | 798 | 800 | P_3 | P_3 |
| | <i>LA + TA</i> | 492 | 488 | P_1 | P_1 |
| Δ | <i>LO + TA</i> | 630 | 636 | P_3 | P_3 |
| Σ | <i>TO1 + TA1</i> | 705 | 700 | P_3 | P_3 |
| | <i>TO1 + LO</i> | 850 | 860 | P_1 | P_1 |
| | <i>LO + TA1</i> | 630 | 624 | P_2 | P_2 |

Таблица 41б

Трехфононные комбинации для кремния [91]

| Комбинация | Частота, см ⁻¹ | |
|---------------------------------|---------------------------|-------|
| | нейтроны | ИК |
| <i>3TA (X)</i> | 450 | 447 |
| <i>2L (X) + TA (X)</i> | 972 | 972 |
| <i>2TA (X) + TO (X)</i> | 763 | 763 |
| <i>2TA (X) + O (Γ)</i> | 818 | 820 |
| <i>LA (L) + TA (L) + O (Γ)</i> | 1010 | 1011 |
| <i>TO (L) + TA (L) + TA (X)</i> | 753 | 752 |
| <i>2LO (L) + TA (X)</i> | 990 | 1002? |
| <i>LO (L) + TA (L) + TO (X)</i> | 997 | 1002? |
| <i>LO (L) + LA (L) + TA (X)</i> | 948 | 948 |
| <i>LO (L) + TA (L) + TA (X)</i> | 684 | 690? |
| <i>2TA (L) + TO (X)</i> | 691 | 690? |

смогли определить однофононные частоты в различных критических точках; краткая сводка их результатов дана в табл. 41в.

Таблица 41в

Частоты фононов в кремнии (комбинационное рассеяние)

| Звезда | Γ | *X | | *L | | *W | Литература |
|---------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|------------|
| | | TO | TA | TO | TA | | |
| Частота, см ⁻¹ | 519±1 | 460±2 | 151±2 | 490±2 | 113±2 | 470±2 | [101] |
| | 517±2 | 449±3 | 155±5 | 493±2 | 113±2 | 478±13 | [102] |

Сравнение табл. 41а, 41б и 41в показывает весьма хорошее общее согласие между результатами комбинационного рассеяния, обработанными с помощью концепции критических точек плюс теоретико-групповой анализ, и данными, полученными по рассеянию нейтронов. Хорошее согласие имеется также с результатами, полученными из инфракрасных спектров как на совершенных [91], так и на несовершенных кристаллах [102], где благодаря нарушению симметрии становятся активными однофононные процессы в критических точках на границе зоны, запрещенные в идеальной решетке. Темпл и Хатэвей [101] обнаружили также интересное свойство комбинационного рассеяния, заключающееся в том, что компонента ($\Gamma 1+$) рассеянного света оказывается существенно интенсивнее, чем компоненты ($\Gamma 12+$) и ($\Gamma 25+$). Следует напомнить (см. правила отбора в табл. 37), что в обертонах могут быть активными все три представления.

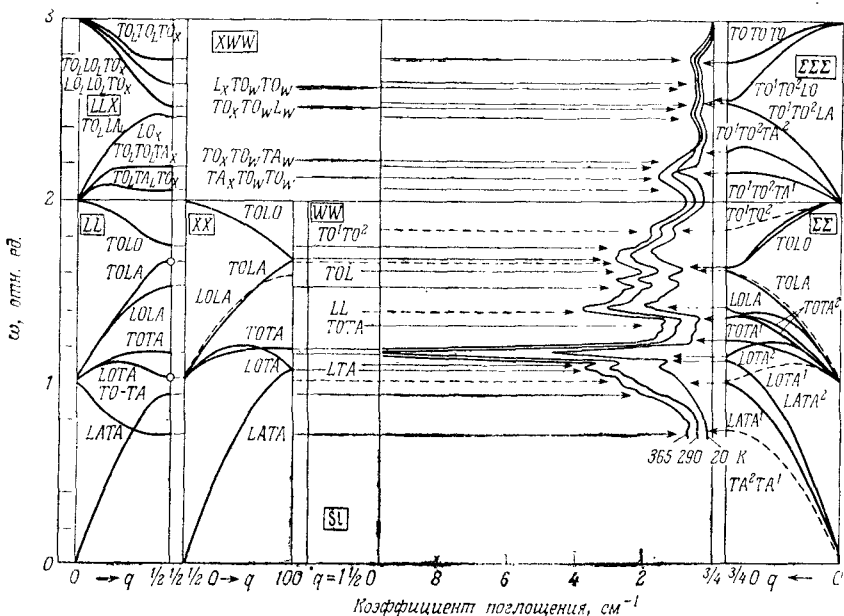
Таблица 42

Сравнение частот фононов в кремнии [91]

| Точка | Ветвь | Нейтроны | ИК |
|----------|-------|----------|-----|
| Γ | O | 528±8 | 522 |
| X | TO | 463±10 | 463 |
| | L | 411±7 | 412 |
| | TA | 150±2 | 149 |
| L | TO | 489±10 | 491 |
| | LO | 420±11 | 426 |
| | LA | 378±10 | 374 |
| | TA | 114±2 | 114 |

Двухфонное комбинационное рассеяние для кремния изучали также Вейнштейн и Кардона [103], которые получили сходные результаты.

Более ранний анализ инфракрасного поглощения в кремнии проведен Бильцом и др. [95] (фиг. 13). Можно видеть, что су-

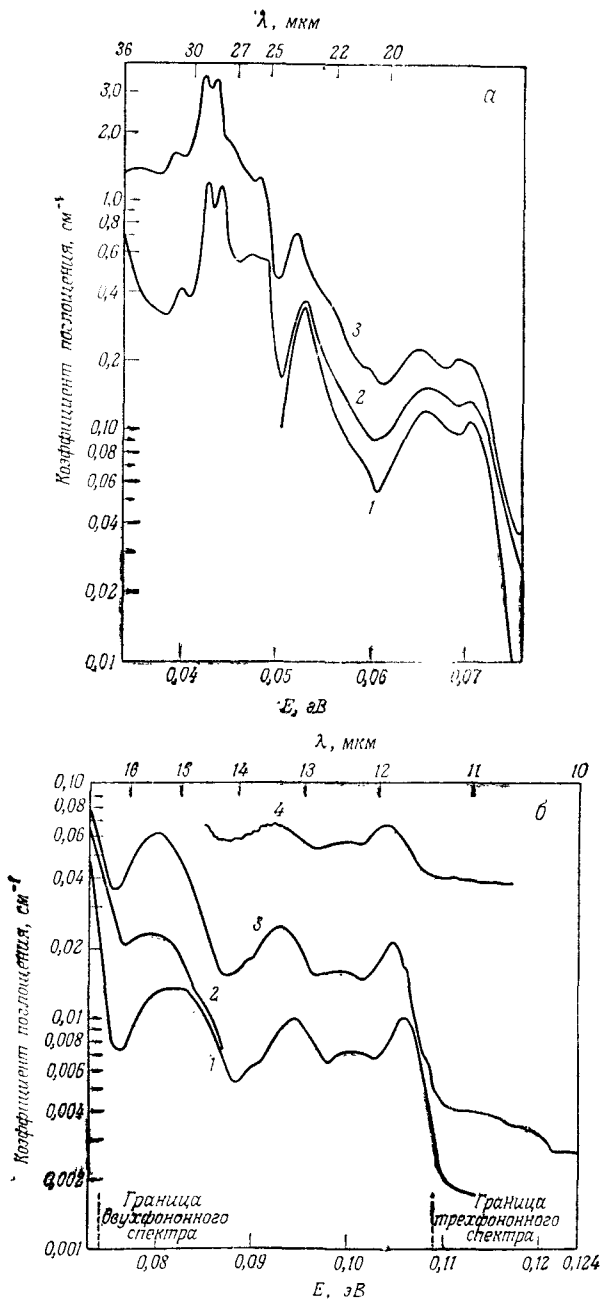


Фиг. 13. Сравнение измеренного спектра инфракрасного поглощения кремния с вычисленными двух- и трехфонными комбинационными ветвями. Сплошные кривые — разрешенные комбинации, штриховые — запрещенные; кружки указывают комбинации, запрещенные в граничной точке данного направления [95].

ществует корреляция между особенностями измеренного двухфонного спектра и критическими точками двухфонных и даже трехфонных дисперсионных кривых, соответствующих разрешенным процессам. Из этого согласия можно заключить, что основные спектральные особенности обусловлены симметрией и поведением функции распределения частот.

Германий. Инфракрасное решеточное поглощение в германии измерялось несколькими группами исследователей [104, 105]. Результаты показаны на фиг. 14, а и б.

Эти данные были интерпретированы Джонсоном и Лаудоном [91]; в табл. 43а воспроизведены их результаты, устанавливаю-



Фиг. 14. Спектр инфракрасного поглощения германия. Температура: кривая 1 — 20 К; 2 — 77 К; 3 — 293 К; 4 — 363 К [105]

шие соответствие между рассчитанными и измеренными энергетическими положениями и типами разрывов производной. Как мы видим, идентифицированы семь таких разрывов, точно согласующихся с расчетами. Остальные особенности двухфонового спектра не обсуждались. Эти же авторы интерпретировали несколько разрешенных трехфононных особенностей, которые указаны в табл. 43б. В итоге были получены частоты фононов в критических точках высокой симметрии, описывающие данные по инфракрасному поглощению; в табл. 44 эти частоты сравниваются со значениями, полученными при исследовании неупругого рассеяния нейтронов.

Таблица 43а

Сравнение теории с экспериментом для кристалла германия

| Точка | Комбинация | Частота, см ⁻¹ | | Тип | |
|----------|----------------|---------------------------|------|-------------|-------------|
| | | нейтроны | ИК | расчет | эксперимент |
| X | <i>TO + L</i> | 505 | 496 | $P_3(1)$ | $P_3(1)$ |
| | <i>TO + TA</i> | 357 | 352 | $P_1 + F_2$ | $P_1 + F_2$ |
| | <i>L + TA</i> | 312 | 310? | $P_0(1)$ | $P_0(1)$ |
| L | <i>TO + LO</i> | 527 | 527 | P_2 | P_2 |
| | <i>TO + TA</i> | 345 | 343 | P_1 | P_1 |
| | <i>LO + LA</i> | 462 | 460 | P_3 | P_3 |
| | <i>LA + TA</i> | 280 | — | P_1 | — |
| Δ | <i>LO + TA</i> | 350 | 350 | P_3 | P_3 |

Таблица 43б

Трехфононные комбинации в кристалле германия [91]

| Комбинация | Частота, см ⁻¹ | |
|------------------------------|---------------------------|-----|
| | нейтроны | ИК |
| <i>2L(X) + TA(X)</i> | 542 | 536 |
| <i>2TA(X) + TO(X)</i> | 439 | 435 |
| <i>2TA(X) + O(Γ)</i> | 464 | 464 |
| <i>TO(L) + TA(L) + TA(X)</i> | 427 | 425 |
| <i>LO(L) + TA(L) + TA(X)</i> | 394 | 394 |
| <i>2LA(L) + TA(X)</i> | 512 | 508 |
| <i>LA(L) + TA(L) + TO(X)</i> | 555 | 545 |
| <i>LA(L) + TA(γ) + TA(X)</i> | 362 | 358 |

Таблица 44

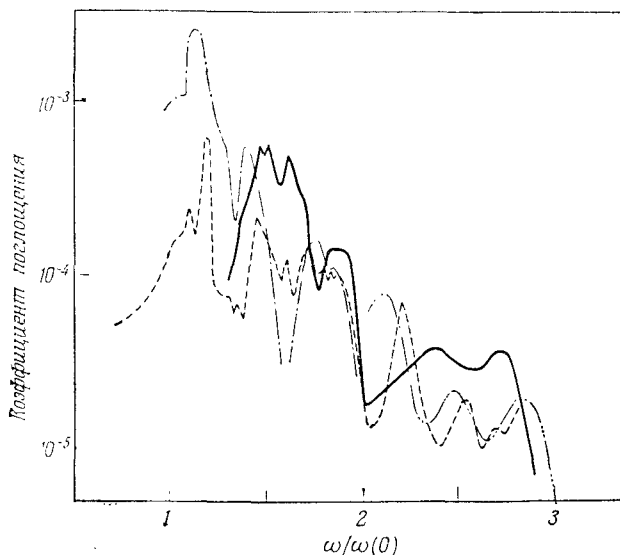
Сравнение частот фононов для кристалла германия [91]

| Точка | Ветвь | Нейтроны | ИК |
|----------|-------|--------------|-----|
| Γ | O | 300 ± 10 | 298 |
| X | TO | 275 ± 10 | 269 |
| | L | 230 ± 13 | 227 |
| | TA | 82 ± 5 | 83 |
| L | TO | 280 ± 10 | 279 |
| | LO | 247 ± 10 | 248 |
| | LA | 215 ± 10 | 212 |
| | TA | 65 ± 3 | 61 |

Недавно Вейнштейн и Кардона [106] измерили для Ge спектры комбинационного рассеяния второго порядка. Их спектры оказались в очень хорошем согласии с результатами анализа в модели критических точек, основанного на данных по рассеянию нейтронов [107], [108]. Они наблюдали также (см. выше замечание относительно кремния), что компонента ($\Gamma 1+$) для двухфононных обертонов была наиболее интенсивной, тогда как две другие компоненты ($\Gamma 12+$) и ($\Gamma 25+$) оказались слабыми. Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов представляют большой интерес в связи с тем, что Нелин и Нильсон [107, 108] сумели получить однофононную функцию распределения частот прямо из измеренных сечений рассеяния нейтронов. Этот метод представляется весьма перспективным, так как в тех случаях, когда он может быть использован, открываются богатые возможности для детальной проверки расчетов динамики решетки, которые до сих пор сопоставлялись лишь с дисперсионными кривыми в основных направлениях зоны Бриллюэна. Очевидно, новый метод дает возможность сравнения как для основных направлений, так и для всей функции распределения частот в данной ветви.

C, Si, Ge. Бильц, Гейк и Ренк [95] провели интересное сравнение, совместив на общей шкале нормированный коэффициент инфракрасного поглощения для всех трех кристаллов со структурой алмаза (фиг. 15). Спектры инфракрасного поглощения германия и кремния имеют явное сходство, тогда как спектр алмаза (сплошная кривая) существенно от них отличается. Это свидетельствует о тесном подобии дисперсии фононов в Ge и Si. Это подобие использовалось для гомологического

сопоставления фононов в этих двух веществах [109]. В свою очередь это свидетельствует о близком соответствии типа связи, что позволяет, например, использовать для расчетов в обоих случаях сходные оболочечные модели. В противоположность этому в алмазе силы связи имеют существенно иной характер, типичный для ковалентной связи [110]¹⁾; соответственно отличается дисперсия фононов, что обуславливает качественные и количественные различия в оптических спектрах.



Фиг. 15 Полосы инфракрасного поглощения в двух- и трехфононной области германия, кремния и алмаза. Штрихпунктирные кривые — Ge ($T = 78$ К и 300 К); штриховая — Si ($T = 20$ К); сплошная — C ($T = 300$ К). Следует обратить внимание на схожесть спектров кремния и германия и отличие от них спектра алмаза, что является следствием совершенно иной дисперсии фононов в алмазе по сравнению с двумя другими кристаллами [95].

В заключение можно констатировать, что теория критических точек позволяет дать детальную интерпретацию оптических спектров таких кристаллов. Однако необходимо решить еще целый ряд вопросов. Например, одна из важнейших проблем количественного анализа, подлежащая изучению, — зависимость матричного элемента \mathcal{M} от частоты. Действительно, в двухфононных инфракрасных спектрах относительные интенсивности разных участков спектра не всегда согласуются по ве-

¹⁾ См. основополагающую работу Борна [111]; недавно подобная модель была использована в работе [112].

личине с поведением функции распределения частот, даже если все переходы разрешены. Это можно видеть на фиг. 10, где сравниваются экспериментальная кривая многофононного поглощения (а) и объединенная функция распределения частот (б). В этом случае для количественного согласия необходимо ввести поправку, понижающую относительную интенсивность высоко-частотного участка спектра. Такую поправку может обеспечить монотонная (бесструктурная) зависимость матричного элемента при условии, что M уменьшается с ростом энергии многофононных переходов.

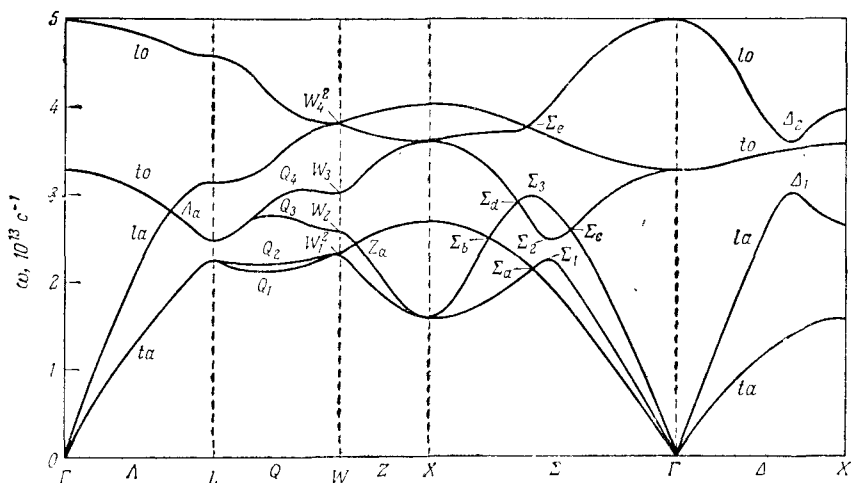
Исследования в этом направлении проводились в рамках подхода, который можно назвать теорией поляризуемости [42, 43, 93, 113, 114]. Это направление продолжает развиваться, и здесь следует ожидать определенной активности.

§ 25. Симметрический набор критических точек для структуры каменной соли

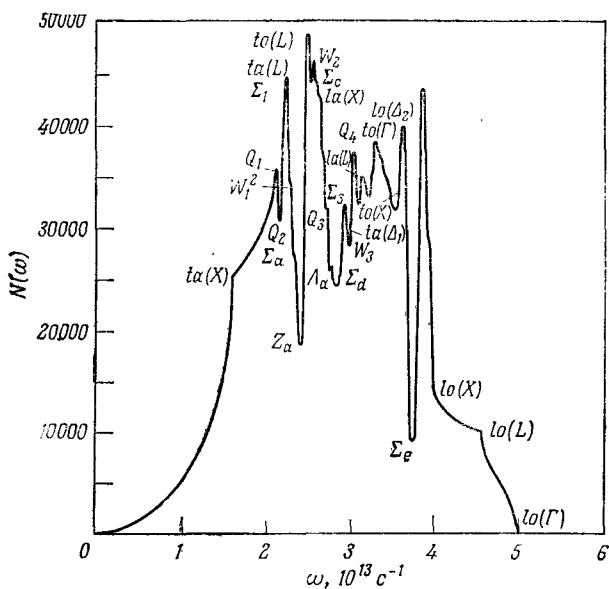
Теория критических точек не применялась в явном виде для интерпретации тонких деталей спектров кристаллов типа каменной соли (в отличие от кристаллов типа алмаза), хотя работа в этом направлении сейчас проводится. Здесь мы даем краткий обзор выполненных исследований.

Поскольку проблема критических точек относится к типу локальных задач, мы можем, как и в случае алмаза, ограничиться рассмотрением только фактор-групп. Далее, группа симметрии каменной соли является симморфной, поэтому в реальных расчетах достаточно использовать только точечные группы, поскольку фактор-группа является либо точечной группой, либо прямым произведением точечной группы на простую абелеву группу. Проводя те же расчеты, что и ранее, можно убедиться, что точки зоны Γ , X_1 , L_1 , W_1 являются критическими точками для всех ветвей, а на линиях Σ и Q обращаются в нуль перпендикулярные этим линиям компоненты градиента $\nabla\omega$. Следовательно, если фононные ветви имеют максимум или минимум где-либо вдоль направлений Σ или Q , то возникают дополнительные критические точки. Сводка этих результатов дана в табл. 45.

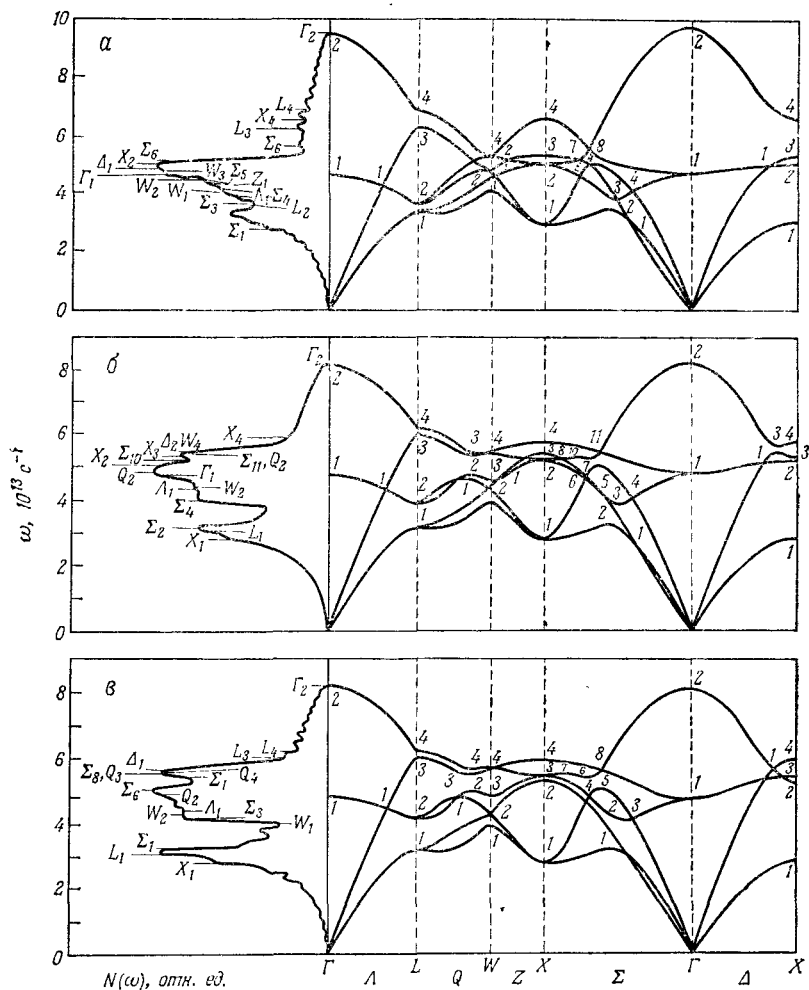
На фиг. 16 приведены результаты детальных модельных расчетов дисперсии фононов в NaCl [85]. На фигуре показаны положения критических точек и их обозначения по Каро и Харди [85]. Хотя информации, приведенной на фиг. 16, почти достаточно для определения дисперсии фононов в различных направлениях и, следовательно, классификации критических точек по их индексам $P_j(\mu)$, такой классификации проведено не было, и мы не будем пытаться это делать. Вместо этого мы воспроизводим на фиг. 17 функцию распределения частот, вычисленную



Фиг. 16. Модельные расчеты дисперсии фононов в NaCl. Модель деформируемых диполей; короткодействующие силы до следующих за ближайшими соседями включительно [85]



Фиг. 17. Рассчитанная однофононная функция распределения частот в NaCl. Модель соответствует дисперсии, показанной на фиг. 16 [85].



Фиг. 18. Рассчитанные дисперсионные кривые, функция распределения частот и критические точки в NaF [116].

с помощью сетки в k -пространстве, достаточно мелкой для однозначного выявления деталей структуры. Следует обратить внимание на обозначения критических точек на фиг. 16 и 17.

Каро и Харди [115] использовали также ряд моделей, включающих модель жестких ионов и определенные модели деформируемых ионов, для вычисления дисперсии фононов во фторидах щелочных металлов NaF, KF, RbF и CsF (все эти кри-

Симметрический набор критических точек для структуры
каменной соли O_h^5 (см. табл. 21)

| k | $\mathfrak{F}(k)$ | Представление | P_j | Обращение в нуль компонент $\nabla\omega$ ¹⁾ |
|-------------------|-------------------|--|-------------------------|--|
| Γ | O_h | O (Γ_{15^-}) или $(LO + TO)^2$ A (Γ_{15^-}) | P_3 P_3 P_0 | Все Все (максимум) Неаналитическая критическая точка (—) |
| X_1 | D_{4h} | LA (X_{14^-}) TA (X_{15^-}) LO (X_{14^-}) TO (X_{15^-}) | | Все » » » |
| L_1 | D_{3h} | LA (L_{1+}) TA (L_{13+}) LO (L_{12^-}) TO (L_{13^-}) | | » $\nabla\omega \parallel L_1$ Все $\nabla\omega \parallel L_1$ |
| W_1 | D_{2d} | (W_{13}) (W_{11}) $(W_{12'})$ | | $\nabla\omega \perp W_1$ Все » |
| Δ_1 | C_{4v} | LA (Δ_{11}) TA (Δ_{15}) LO (Δ_{11}) TO (Δ_{15}) | | $\nabla\omega \perp \Delta_1$ $\nabla\omega \perp \Delta_1$ $\nabla\omega \perp \Delta_1$ $\nabla\omega \perp \Delta_1$ |
| Λ_1 | C_{3v} | LA (Λ_{11}) TA (Λ_{13}) LO (Λ_{11}) TO (Λ_{13}) | | $\nabla\omega \perp \Lambda_1$ — $\nabla\omega \perp \Lambda_1$ — |
| Z | C_{2v} | Z_{11} Z_{13} Z_{14} | | $\nabla\omega \perp Z_1$ $\nabla\omega \perp Z_1$ $\nabla\omega \perp Z_1$ |
| $S_1U_1\Sigma_1K$ | | то же, что и для Z | | |
| Q | C_2 | Q_{11} Q_{12} | | $\nabla\omega \perp Q_1$ $\nabla\omega \perp Q_1$ |

¹⁾ В случаях когда в нуль обращаются одна или две компоненты градиента, указывается линия, параллельно или перпендикулярно которой компоненты градиента равны нулю. Прочерк означает, что ни одна из компонент $\nabla\omega$ не равна нулю.

²⁾ С учетом влияния макроскопического электрического поля. При этом по-прежнему все компоненты $\nabla\omega$ обращаются в нуль.

сталлы имеют структуру каменной соли). Во время написания данной книги наиболее подробно изучен NaF. На фиг. 18 приведены примеры этих расчетов, показывающие также критические точки, определенные из детальных расчетов дисперсии фононов. Истинные индексы критических точек пока не определены (ср. со случаем алмаза, § 24).

§ 26. Двухфононные функции распределения частот и критические точки в NaCl

Двухфононные дисперсионные кривые для нескольких щелочногалогенидных кристаллов вычислены в работе [85] с использованием тех же моделей, что и для однофононной дисперсии. Они приведены для NaCl на фиг. 19; соответствующая двухфононная функция распределения частот показана на фиг. 20. Отметим снова соответствие в обозначениях критических точек на этих двух фигурах.

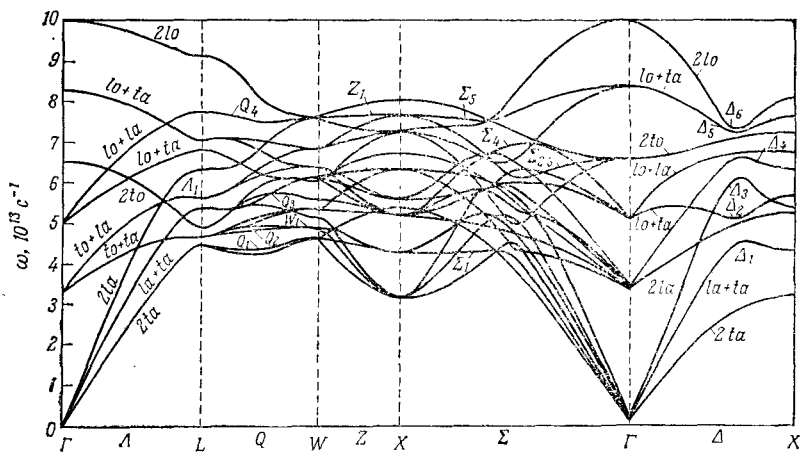
Таблица 46а

Симметрии фононов в кристаллах типа каменной соли

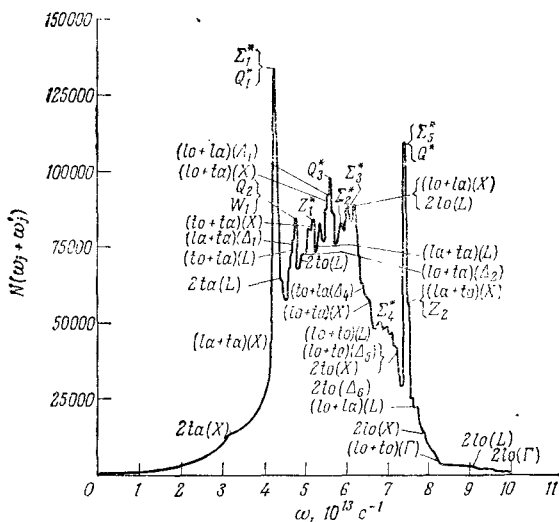
| Точка зоны | Типы фононов |
|------------|---|
| Γ | $\Gamma_{15}(O) + \Gamma_{15}(A)$ |
| X | $X'_4(LO) + X'_5(TO) + X'_4(LA) + X'_5(TA)$ |
| L | $L'_2(LO) + L'_3(TO) + L_1(LA) + L_3(TA)$ |
| W | $W_1 + W'_2 + 2W_3$ |
| Δ | $\Delta_1(LO) + \Delta_5(TO) + \Delta_1(LA) + \Delta_5(TA)$ |
| Λ | $\Lambda_1(LO) + \Lambda_3(TO) + \Lambda_1(LA) + \Lambda_3(TA)$ |
| Σ | $2\Sigma_1 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$ |
| Z | $2Z_1 + 2Z_3 + 2Z_4$ |
| Q | $3Q_1 + 3Q_2$ |

Используются обозначения Бурстейна и др. [84], которые в свою очередь следуют работе [66]. Связь с нашими обозначениями: $L'_2 \equiv L^{(2-)}$, $L'_3 \equiv L^{(3-)}$, $L_1 \equiv L^{(1+)}$, $L_3 \equiv L^{(3+)}$.

Используя таблицы коэффициентов приведения для структуры каменной соли (табл. A1—A11) и данные о симметрии фононов в точках и на линиях высокой симметрии (табл. 21), мы можем построить таблицу активных двухфононных процессов в критических точках для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения [84] (табл. 46а, 46б). Сравнивая с табл. 37 для алмаза, мы замечаем, что в обоих случаях обер-



Фиг. 19. Рассчитанные двухфононные дисперсионные кривые в NaCl [85].



Фиг. 20. Рассчитанная двухфононная функция распределения частот в NaCl и двухфононные критические точки. Модель соответствует дисперсии, показанной на фиг. 19 [85].

Двухфононные комбинации, активные в инфракрасном поглощении [84]

| Точка зоны | Активные комбинации |
|------------|--|
| Γ | Отсутствуют |
| X | » |
| L | $TO + LA, TO + TA, LO + LA, LO + TA$ |
| W | $W_1 + W'_2, W_1 + W_3, W'_2 + W_3$ |
| Δ | Все комбинации |
| Λ | |
| Q | |
| Σ | Все комбинации, исключая $\Sigma_3 + \Sigma_4$ |
| Z | Все комбинации, исключая $Z_3 + Z_4$ |

Все обертоны неактивны в инфракрасном поглощении

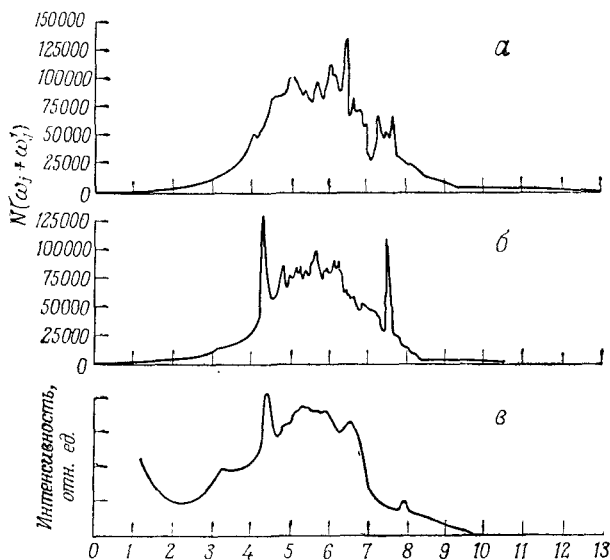
тоны запрещены в инфракрасных спектрах. Этот результат является прямым следствием правил отбора в пространственных группах; четкая формулировка этих правил, в частности для пространственных групп, содержащих инверсию, дана в § 4. Отметим также отсутствие (в отличие от алмаза) разрешенных в инфракрасном спектре комбинаций в $*X$; другие аналогии и различия легко усмотреть из таблиц.

§ 27. Интерпретация спектров решеточного инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в кристаллах типа каменной соли

$NaCl$. Наиболее тщательно изученным кристаллом в смысле сопоставления эксперимента и теории является, по-видимому, $NaCl$. Комбинационное рассеяние света в двухфононной области было изучено ранее Вельшем и др. [117], использовавшими для возбуждения ртутную лампу; результат приведен на фиг. 21 внизу. Двухфононная функция распределения частот, рассчитанная Каро и Харди [85], показана для сравнения в верхней части фигуры. Видно, что удается получить хорошее согласие. Рассчитанная функция содержит заметно более богатую структуру (изменения наклона, максимумы и минимумы), чем измеренный профиль комбинационного рассеяния, однако главные особенности и ряд более мелких деталей совпадают. Заметим, что спектр был измерен при 300 К, тогда как теорию следует сравнивать с низкотемпературными (0 К) данными. Напомним также, что при сопоставлении с функцией распределения час-

тот пренебрегается изменением матричного элемента и отклонением от гармонического приближения.

Интерпретация тех же экспериментальных данных проведена в работе [84] с использованием фононов только в точках *X, *Y, *Δ, с помощью которых объясняется положение основных особенностей спектра; конечно, такой подход менее строг, чем



Фиг. 21. Комбинационное рассеяние света второго порядка в NaCl. Сравнение эксперимента (в) с расчетами в модели жестких (а) и деформируемых (б) ионов [85].

расчет функции распределения частот, однако он подчеркивает важность фононов в критических точках. Эта интерпретация приведена в табл. 47. В табл. 48 даны значения частот фононов для NaCl в некоторых критических точках¹⁾.

Двухфононный спектр инфракрасного поглощения NaCl при комнатной температуре [118] воспроизведен на фиг. 22. Из табл. 46 видно, что правила отбора для инфракрасного погло-

¹⁾ Интерпретация, приведенная в табл. 47 и 48, основывается на моделях, разработанных до того, как колебательные спектры были измерены методом рассеяния нейтронов, и поэтому должна приниматься с известной осторожностью. Так, измеренные энергии фононов в точке X для NaCl оказались равными (в том же порядке, что и в табл. 48) 186, 173, 143, 85 см^{-1} [185], откуда видно, что возможна и иная интерпретация некоторых деталей спектра. Кроме того, следует иметь в виду, что не обязательно все максимумы в спектре должны быть связаны с критическими точками. — Прим. ред.

Таблица 47

Положения пиков (в см^{-1}) в спектре инфракрасного поглощения второго порядка в кристалле NaCl [84]

| Эксперимент | Интерпретация | Расчет |
|-------------------|--|--------|
| 31 | $TO - LA (X)$ | 30 |
| 55 | $LA - TA (X); LO - LA (\Delta); LA - TA (L)$ | 56 |
| 174 | $2TA (X)$ | 174 |
| 234 ¹⁾ | $LA + TA (X); LA + TA (\Delta); 2TA (L)$ | 230 |
| 256 | $TO + TA (X); 2TO (L)$ | 260 |
| 275 | $LA + TA (L)$ | |
| 285 | $2LA (X)$ | 286 |
| 299 | $LO + TA (X); 2LA (\Delta)$ | 299 |
| 314 | $TO + LA (X); 2LA (L)$ | 316 |
| 346 | $2TO (X); LO + LA (\Delta); LO + TO (L)$ | 346 |
| 415 (широкий) | $2LO (X)$ (наряду с другими) | 414 |

¹⁾ Наиболее интенсивный пик.

Таблица 48

Частоты фононов в NaCl (в см^{-1}) при комнатной температуре (расчеты Харди и Каро) [84]

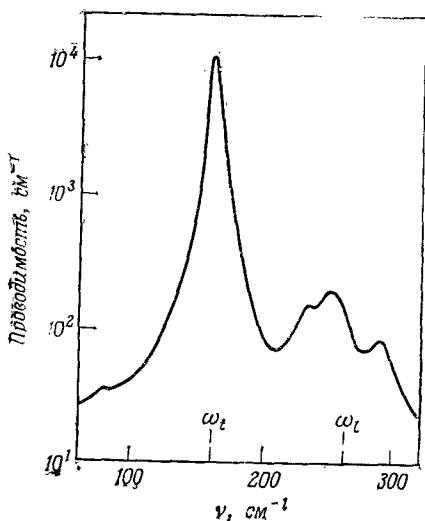
| Ветвь | L | Δ | X | Значения в X из данных КР |
|-------|-----|-------------------|-----|---------------------------|
| LO | 236 | 196 ¹⁾ | 208 | 212 |
| TO | 123 | 183 | 183 | 173 |
| LA | 160 | 151 ¹⁾ | 140 | 143 |
| TA | 112 | 75 | 83 | 87 |

¹⁾ Ветви LO (Δ) и LA (Δ) имеют экстремумы при $k/k_{\text{макс}} \approx 0,7$.

щения в решетках типа NaCl накладывают гораздо больше ограничений на разрешенные процессы, чем в решетках алмаза. Данные фиг. 22 отражают, видимо, эти ограничения в том отношении, что обнаруживаются лишь четыре дополнительных максимума. (Возможно, что при лучшем разрешении можно найти более богатую структуру.) В период, когда писалась данная книга, полного анализа этих результатов с учетом правил отбора и критических точек проведено не было. В § 28 дается дальнейшее обсуждение спектров комбинационного рассеяния.

В ранних работах [119, 120] частично учтены правила отбора, но известные в то время функции распределения частот были недостаточно точны для надежного анализа, хотя все же было получено общее согласие с экспериментом.

В последнее время спектр комбинационного рассеяния второго порядка NaCl был вновь исследован рядом авторов. Так, Крауцман [121, 122] опубликовал результаты измерений для



Фиг. 22. Спектр инфракрасного поглощения NaCl при $T = 300$ К. Следует обратить внимание на отсутствие структуры в области двухфононных энергий, наблюдаемой в комбинационном рассеянии [118].

NaCl, которые мы воспроизводим на фиг. 23 вместе с его интерпретацией. Дополнительная интерпретация различных тонких деталей, также проведенная Крауцманом, дается в табл. 49. Заслуживает внимания очень большое число деталей структуры, интерпретированных с помощью правил отбора. Примечательно, однако, что определить индексы критических точек $P_j(\mu)$ и детально связать их с формой спектров не удалось в отличие от случаев Si и Ge.

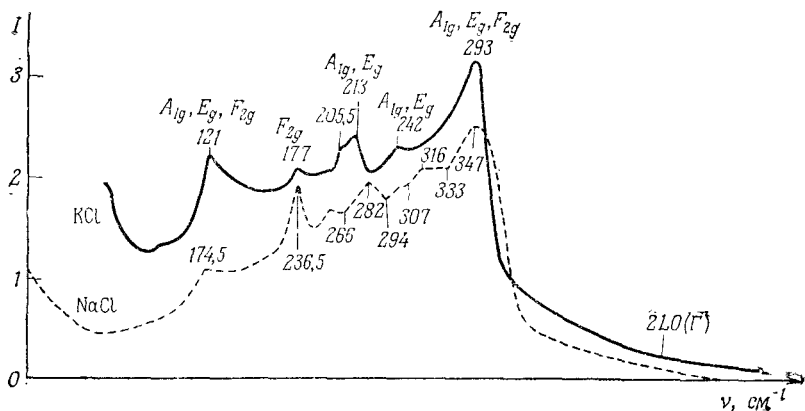
Сообщение [123] об измерении двухфононного спектра комбинационного рассеяния, якобы существенно отличающегося от только что описанного и требующего поэтому пересмотра интерпретации¹⁾, по-видимому, основано на недоразумении²⁾. Та-

¹⁾ См. особенно стр. 838 в работе [123].

²⁾ J. M. Worlock, частное сообщение.

ким образом, представляется, что изложенную интерпретацию двухфононных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния следует в настоящее время считать правильной¹⁾.

NaF. Тщательный анализ динамики решетки и спектров комбинационного рассеяния второго порядка NaF проведен в работе [123]. Измеренный спектр комбинационного рассеяния показан на фиг. 24 (отметим нелинейную шкалу). Главные осо-



Фиг. 23. Комбинационное рассеяние света в кристаллах NaCl и KCl (интенсивность в относительных единицах как функция волнового числа) [121].

бенности спектров обозначены на фигуре буквами. На фиг. 25 показан спектр инфракрасного поглощения NaF [118]; его высокочастотная часть отражает, очевидно, двухфононные процессы поглощения. Нам неизвестны какие-либо более поздние данные, хотя ясно, что здесь требуется провести более тонкие исследования.

Для интерпретации этих данных Каро и Харди [123] рассчитали одно- и двухфононную дисперсию фононов в NaF, используя ряд моделей разной степени сложности, учитывающих эффекты ионной поляризации. Как и для NaCl, для каждой модели можно вычислить одно- и двухфононные функции распределения частот и идентифицировать критические точки. На фиг. 26 даны результаты вычисления двухфононной функции распределения частот с выделением критических точек (но без классификации их по индексу) в лучшей из разработанных ав-

¹⁾ Работа Стеханова и Королькова [124], которая опубликована только в виде тезисов, также, по-видимому, согласуется с другими работами, цитированными выше,

Таблица 49

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния кристалла NaCl [121]

| Эксперимент | | Расчет | | | |
|-----------------------|-----------|---|---|-----------------------|-------|
| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Колебания | Интерпретация | Правила отбора | $\nu, \text{см}^{-1}$ | |
| 55 | F | $\left\{ \begin{array}{l} TO \{z\} - TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \\ LA - TA (X) \\ LA - TA (L) \\ Q_1 - Q_1 \end{array} \right.$ | F | 53 | |
| | | | F | 55 | |
| | | | E F | 55 | |
| | | | A E F | 57 | |
| 60,5 | F | $\left\{ \begin{array}{l} W_3^O - W_3^A \\ Q_1 - Q_2 \end{array} \right.$ | A E F | 59 | |
| | | | E F | 59 | |
| 87 | E | $\left\{ \begin{array}{l} LO - TO (L) \\ TO - TA (X) \end{array} \right.$ | E F | 86 | |
| 104 | A E F | LO - TO (Γ) | A E F | 102 | |
| 174,5 | A E F | 2TA (X) | A E F | 175 | |
| 231 | A | $\left\{ \begin{array}{l} 2W_3^A \\ 2Q_2 \\ Q_1 + Q_2 \\ LA + TA (X) \end{array} \right.$ | A E F | 230 | |
| | | | A E F | 231 | |
| | | | E F | 233 | |
| | | | F | 230 | |
| | | | A E F | 236 | |
| 233 | E | $\left. \begin{array}{l} 2Q_1 \\ Z_3 + Z_4 \\ 2TA (L) \\ TA \{z\} + TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \end{array} \right\}$ | F | 236,5 | |
| 235,5 | F | | F | 236 | |
| 239 | A E | | $\left. \begin{array}{l} Z_3 + Z_4 \\ 2TA (L) \end{array} \right\}$ | F | 236,5 |
| | | | | A E F | 236 |
| 248 | A E | | $\left\{ \begin{array}{l} TA \{z\} + TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \\ 2TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \end{array} \right.$ | F | 238 |
| 251,5 | F | $\left\{ \begin{array}{l} 2TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \\ LA + TA (\Delta) \\ W_1 + W_3 \end{array} \right.$ | A E F | 248 | |
| | | | F | 250 | |
| 258 | A | $\left\{ \begin{array}{l} LA + TA (\Delta) \\ W_1 + W_3 \end{array} \right.$ | F | 253 | |
| 259 | F | TO + TA (X) | A E F | 261,5 | |
| 266 | A | $\left\{ \begin{array}{l} LO + TA (\Delta) \\ 2TO \{x\bar{y}\} (\Sigma) \end{array} \right.$ | F | 260 | |
| | | | A E F | 266 | |
| 273,5 | F | $\left\{ \begin{array}{l} LO + TA (X) \\ TA \{x\bar{y}\} + TO \{x\bar{y}\} (\Sigma) \\ W_{2'} + W_3^A \\ Z_1 + Z_3 \end{array} \right.$ | A E F | 270 | |
| | | | F | 271 | |
| | | | F | 273,5 | |
| | | | F | 270 | |
| 276 | A E | 2TA (X) | A E | 276 | |
| 280 | F | 2TO (L) | A E F | 280 | |
| 282 | F | TA {z} + LA (Σ) | F | 282 | |
| 286 | A | 2LA (X) | A E | 285 | |
| 288 | F | $\left\{ \begin{array}{l} W_3^A + W_3^O \\ Q_1 + Q_2 \end{array} \right.$ | A E F | 289 | |
| | | | E F | 289 | |
| 294 | A | $\left\{ \begin{array}{l} Q_1 + Q_1 \\ 2Q_1 \end{array} \right.$ | A E F | 293 | |
| 300 | | $\left. \begin{array}{l} Q_1 + Q_1 \\ 2Q_1 \end{array} \right\}$ | A E F | 294 | |

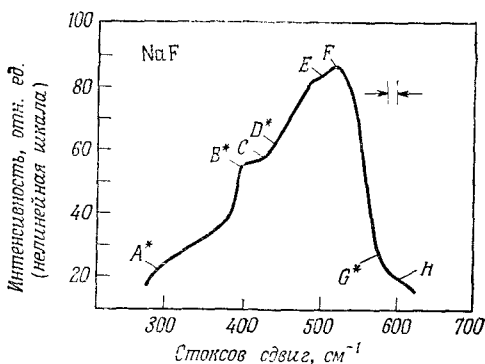
Продолжение табл. 49

| Эксперимент | | Расчет | | |
|--------------------------|-----------|---|----------------|--------------------------|
| ν , см ⁻¹ | Колебания | Интерпретация | Правила отбора | ν , см ⁻¹ |
| 300 | F | $Q_1 + Q_2$ | E F | 300 |
| 307 | A | ? | | |
| 314 | E | $\left\{ \begin{array}{l} LO + TA \{x\bar{y}\} (\Sigma) \\ LA + TO \{x\bar{y}\} (\Sigma) \end{array} \right.$ | E E | 314 314 |
| 316 | F | $TO + LA (X)$ | F | 316,5 |
| 317 | A | $2W_2'$ | A E | 317 |
| 332 | A | $2LA (\Delta)$ | A E | 331 |
| 333 | F | $\left\{ \begin{array}{l} W_2' + W_3^O \\ TO + LA (\Delta) \end{array} \right.$ | F F | 332,5 336 |
| 343 | E | $LO + LA (\Delta)$ | A E | 343 |
| 347--355 | A | $2LA (L)$ | A F | 346 |
| | | $2TO (X)$ | A E F | 348 |
| | | $2W_3^O$ | A E F | 348 |
| | | $2Q_1$ | A E F | 349 |
| | | $LO + LA (\Sigma)$ | A E F | 350 |
| | | $2LO (\Delta)$ | A E | 356 |
| 354 | F | $LO + TO (\Delta)$ | F | 350 |
| | | $LO + TO \{z\} (\Sigma)$ | F | 352 |
| | | $LO + TO (X)$ | F | 356,5 |
| 360 | E | $2LO (X)$ | A E | 365 |
| 381 | F | ? | | |
| 394 | A | ? | | |
| 524--543 | A | $2LO (T)$ | A E F | 528 |

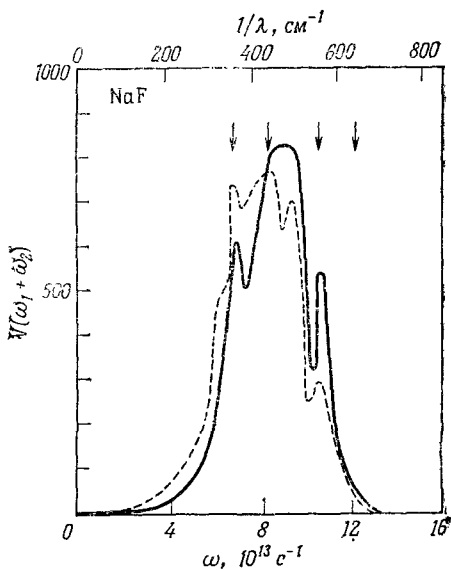
торами моделей. Значения параметров этой модели отвечают температуре 300 К, так что возможно прямое сравнение с измеренным спектром (фиг. 27). Согласие в положении измеренных и рассчитанных особенностей показывает, что модель правильно описывает основную структуру спектра. Более детальный анализ в настоящее время невозможен.

Другие щелочногалоидные кристаллы. Спектры двухфонового комбинационного рассеяния были проанализированы также для KBr, KI и NaI. Интерпретация спектров была проведена с использованием теории критических точек и правил отбора [84, 122]. В табл. 50 и 51 приведены некоторые из полученных результатов.

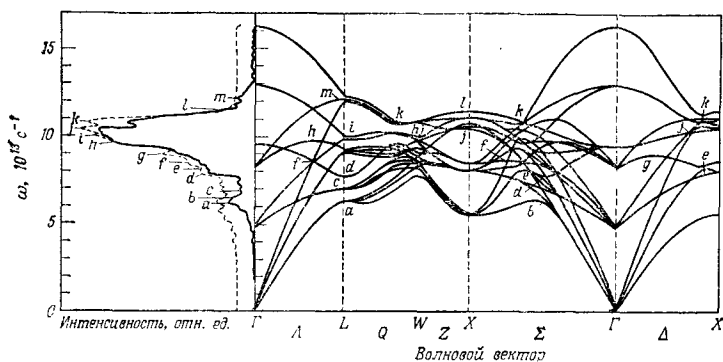
Заметный прогресс в понимании спектров этих щелочногалоидных кристаллов достигнут, очевидно, благодаря использо-



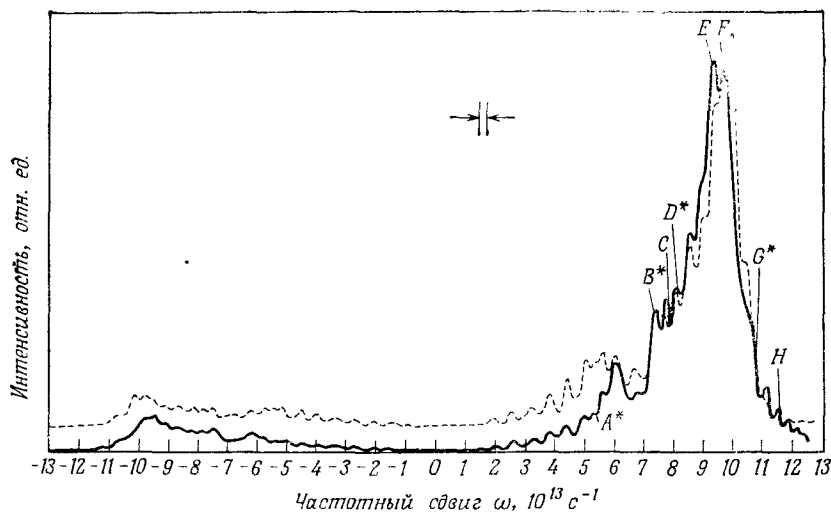
Фиг. 24. Спектр комбинационного рассеяния второго порядка в NaF. Показано разрешение установки; G^* — возможный излом кривой [123]



Фиг. 25. Двухфононная (комбинированная) функция распределения частот для NaF. Стрелки показывают положение наблюдаемых особенностей в спектрах инфракрасного поглощения при 90 К. Показаны результаты расчетов с двумя значениями эффективного заряда ионов: $e^*/e = 0,83$ (сплошная кривая) и $0,93$ (штриховая кривая) [118].



Фиг. 26. Вычисленная двухфононная функция распределения частот для NaF. Сплошная и штриховая кривые в левой части фигуры соответствуют двум наборам параметров теории [123].



Фиг. 27. Сравнение экспериментальной и теоретической двухфононных функций распределения частот для NaF. Наблюдаемые особенности указаны буквами. Сплошная и штриховая кривые соответствуют двум различным соотношениям компонент тензора поляризуемости. Показано разрешение экспериментальной установки.

Таблица 50

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния кристалла KBr [121]

| Эксперимент | | | | Расчет | | | |
|--------------------------|-----------|------|------|--|---|--------------------------|-------|
| ν , см ⁻¹ | Колебания | | | Интерпретация | Правила отбора | ν , см ⁻¹ | |
| 46,5 | A | E | F | { | TO - LA (X) | F | 45 |
| | | | | | LO - TO (Λ) | E F | 46,5 |
| | | | | | LO - TO (L) | E F | 47,5 |
| | | | | | LA - TA (Δ) | F | 47,5 |
| 61 | A | E | | LO - LA (X) | A E | 60,5 | |
| 76 | A | E | F | TO - TA (X) | A 2E F | 76 | |
| 86 | A | E | (F?) | 2TA (X) | A 2E F | 84 | |
| 116 | | | F | LA + TA (X) | F | 115 | |
| 125 | | | F | { | TA {z} + TA {x \bar{y} } (Σ) | F | 124 |
| | | | | | LA + TA (Δ) | F | 125 |
| 135 | | E | F | 2TA {x \bar{y} } (Σ) | A E F | 135 | |
| 138 | A | | | 2TA (L) | A E 2F | 140 | |
| 145 | A | | | 2LA (X) | A E | 146 | |
| 150 | | | F | W ₁ + W ₃ ^A | F | 150 | |
| 157 | | | F | LO + TA (Δ) | F | 157 | |
| 158 | A | | | { | TO {x \bar{y} } + TA {x \bar{y} } (Σ) | A E F | 157 |
| | | | | | TO + TA (X) | A 2E F | 160 |
| 165 | | E | F | LA + TA (L) | E F | 162 | |
| 178 | A | (E)? | | 2LA (Σ) | A E F | 177 | |
| 178 | | | | 2W ₁ | A E | 178 | |
| 182 | | | F | 2TO {x \bar{y} } (Σ) | A E F | 182 | |
| 184,5 | A | | | 2LA (L) | A F | 184 | |
| 193 | A | (E)? | F | { | TO + LA (X) | F | 191 |
| | | | | | W ₃ ^O + W ₃ ^A | A 2E F | 191,5 |
| | | | | | 2TO (L) | A E 2F | 193 |
| 200 | | E | F | { | W _{2'} + W ₁ | E | 200 |
| | | | | | TO + LA (Δ) | F | 200 |
| 207 | | | F | TO {z} + LA (Σ) | F | 208 | |
| 208 | A | E | | { | LO + LA (X) | A E | 206,5 |
| | | | | | LO + LA (Δ) | A E | 208 |
| 214 | A | E | F | LO + LA (Σ) | A E F | 215 | |
| 221 | | E | F | { | W ₃ ^O + W ₁ | F | 219,5 |
| | | | | | 2W _{2'} | A E | 222 |
| 231 | A | E | | 2TO (Δ) | A 2E F | 232 | |
| 235,5 | A | | F | { | 2TO (X) | A 2E F | 236 |
| | | | | | LO + TO (Δ) | F | 236 |

Продолжение табл. 50

| Эксперимент | | | Расчет | | |
|--------------------------|-----------|------|------------------------------|----------------|--------------------------|
| ν , см ⁻¹ | Колебания | | Интерпретация | Правила отбора | ν , см ⁻¹ |
| 242 | A | | 2LO (Δ) | A E | 242 |
| 246 | E | (F)? | LO + TO {z} (Σ) | F | 245 |
| 251,5 | | F | LO + TO (X) | F | 251,5 |
| 259 | A | | 2W ₃ ^O | A 2E F | 261 |
| 290 | A | F | 2LO (L) | A F | 288 |
| 316—336 | A E | F | 2LO (Γ) | A E F | 326 |

Таблица 51

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния кристалла KI [121]

| Эксперимент | | | Расчет | | |
|--------------------------|-----------|---|---|----------------|--------------------------|
| ν , см ⁻¹ | Колебания | | Интерпретация | Правила отбора | ν , см ⁻¹ |
| 62 | A E | | 2TA (X) | A 2E F | 62 |
| 70 | A E | | TO — TA (X) | A 2E F | 71,5 |
| 77 | F | | LO — TA (Δ) | F | 75 |
| | | | LO — TA (X) | F | 77 |
| | | | W ₃ ^O — W ₃ ^A | A 2E F | 77 |
| 85 | A E | | 2W ₃ ^A | A 2E F | 78 |
| | | | 2TA {xy} (Σ) | A E F | 85 |
| 90 | F | | W ₁ + W ₃ ^A | F | 90 |
| | | | LA + TA (Δ) | F | 91 |
| 97,5 | F | | LA + TA {z} (Σ) | F | 97 |
| | | | TA {z} + TO {xy} (Σ) | F | 98 |
| 102 | A E | | 2W ₁ | A E | 102 |
| | | | 2LA (X) | A E | 102 |
| | | | 2TA (L) | A E 2F | 103 |
| | | | LA + TA {xy} (Σ) | E | 103 |
| 116? | F? | | LA + TA (L) | E F | 116 |
| 122,5 | E | | 2LA (Σ) | A E F | 122 |
| 126? | E? | | ? | | |
| 129 | A | F | 2LA (L) | A F | 129 |
| 130 | E | | 2LA (Δ) | A E | 132 |
| 134,5 | A | | TA + TO (X) | A 2E F | 133,5 |
| 136,5 | E | | W ₁ + W ₂ ' | E | 137 |

Продолжение табл. 51

| Эксперимент | | | Расчет | | |
|--------------------------|-----------|--------|--|----------------|--------------------------|
| ν , см ⁻¹ | Колебания | | Интерпретация | Правила отбора | ν , см ⁻¹ |
| 139,5 | | F | TA + LO (X) | F | 139 |
| 144 | | E | TO {xȳ} + LA (Σ) | E | 144 |
| 150 | A | E | 2TO {xȳ} (Σ) | A E F | 150 |
| 153 | | F | TO + LA (X) | F | 153,5 |
| 158 | E | | { LO + TA {xȳ} (Σ) LO + LA (X) | E | 158 |
| | | | | A E | 159 |
| 162 | A | F | LA + TO {z} (Σ) | F | 163 |
| 166,5 | A | (F)? | { LA + TO (Δ) LA + LO (Δ) W ₁ + W ₃ ^O | F | 166 |
| | | | | A E | 167 |
| | | | | F | 167 |
| 173,5 | A | | 2W ₂ ' | A E | 172 |
| 178 | | E | LO + LA (Σ) | A E F | 176 |
| 182 | | E | ? | | |
| 186 | A | F | 2TO (L) | A E 2F | 186 |
| 196 | A | E | 2TO (Δ) | A 2E F | 198 |
| 199,5 | A | | 2LO (Δ) | A E | 200 |
| 205 | A | (E)? F | 2TO (X) | A 2E F | 205 |
| 213 | | E | } 2LO (X) | A E | 216 |
| 216 | A | | | | |
| 218 | | E F | TO + LO (L) | E F | 218 |
| 229—232 | A | E F | 2W ₃ ^O | A 2E F | 232 |
| 250 | A | F | 2LO (L) | A F | 250 |
| 270—305 | | | 2LO (Γ) | | 278 |

ванию теории критических точек и аппарата теории полной пространственной группы (правила отбора). Для сравнения сошлемся на работы Брюса и Каули [40, 48], рассмотревших двухфононное комбинационное рассеяние и инфракрасное поглощение с помощью многочастичной теории поляризуемости и функций отклика (§ 6, а и б).

§ 28. Поляризационные эффекты в двухфононном комбинационном рассеянии в решетках типа каменной соли и алмаза

При анализе спектров в предыдущих параграфах мы не учитывали поляризационные характеристики падающего и рассеянного излучения. Теория поляризационных эффектов в комбинационном рассеянии изложена в § 5, б.

а. Каменная соль. Недавно были получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния для NaCl, KI, KCl, RbI, TlBr, ZnS и CuCl [122]. Спектры проанализированы с помощью правил отбора и имеющихся двухфононных функций распределения частот, рассчитанных по дисперсии фононов. Мы остановимся здесь на результатах, полученных для NaCl. Полный анализ критических точек в духе рассмотрения, проведенного, например, для Ge и Si, не был выполнен, хотя результаты эксперимента определенно обладают достаточно высокой точностью для того, чтобы попытаться это сделать.

Согласно теории, изложенной в § 5, нерезонансный процесс комбинационного рассеяния характеризуется в дипольном приближении матричными элементами тензорного оператора $[P]$, представляющего собой симметричный тензор второго ранга. В кубическом кристалле этот оператор преобразуется по приводимому представлению (т. 1, § 110, и т. 2, § 5), поэтому

$$[P] \sim \Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)} \quad (28.1)$$

Каждое из трех входящих в это разложение неприводимых представлений в отдельности может проявляться в рассеянии. Как показано в § 6, стоксово комбинационное рассеяние появляется в том случае, когда кристалл, находящийся первоначально в основном колебательном состоянии, совершает переход в возбужденное состояние с рождением фононов, симметрия которых относится к одному или нескольким типам, перечисленным в (28.1). Рассмотрим каждое из неприводимых представлений (28.1) отдельно, подобно тому как это сделано в выражениях (5.14) — (5.37). При этом наиболее удобной представляется геометрия, приводящая к формуле (5.37), т. е. система координат X' , Y' , Z' .

Поляризованные спектры комбинационного рассеяния для NaCl, полученные Крауцманом, показаны выше, на фиг. 23. Фиг. 28 иллюстрирует другие примеры из этой работы. Различные кривые соответствуют разным расположениям поляризатора и анализатора. Соответствие теоретико-групповых обозначений Крауцмана с нашими следующее:

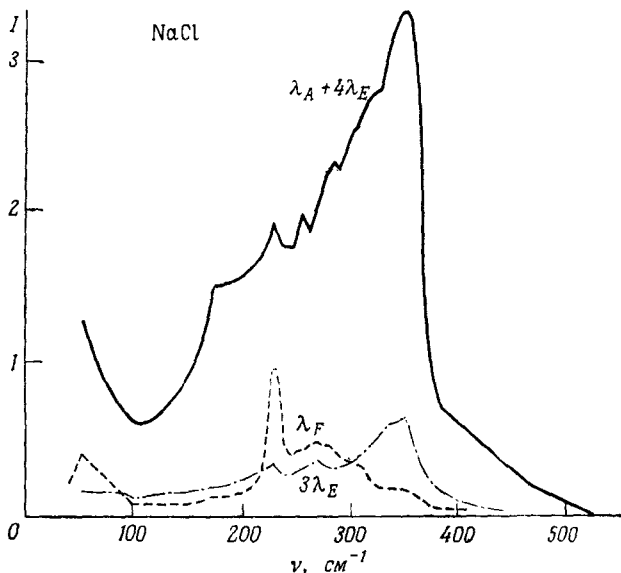
$$A \leftrightarrow \Gamma^{(1+)}, \quad E \leftrightarrow \Gamma^{(12+)}, \quad F \leftrightarrow \Gamma^{(25+)}, \quad (28.2)$$

а также [см. (5.15) — (5.20)]

$$a = \lambda_A, \quad b = \lambda_E, \quad d = \lambda_F. \quad (28.3)$$

На фиг. 29 результаты этих экспериментов сравниваются с двухфононной функцией распределения частот, вычисленной Каро и Харди. Видно, что имеется хорошее согласие в основных деталях, в частности в положении пиков. Эти превосходные данные заслуживают тщательного анализа в духе определения особен-

ностей Ван-Хова по аналогии с работой Джонсона — Лаудона для Ge и Si; однако до сих пор это не сделано. Укажем, в частности, на особенности типа квадратного корня в области 170 см^{-1} . В табл. 49 приведена данная Крауцманом интерпретация этих спектральных особенностей.



Фиг. 28. Измеренный спектр комбинационного рассеяния NaCl. Различные кривые соответствуют выделению спектров разной поляризации [122]

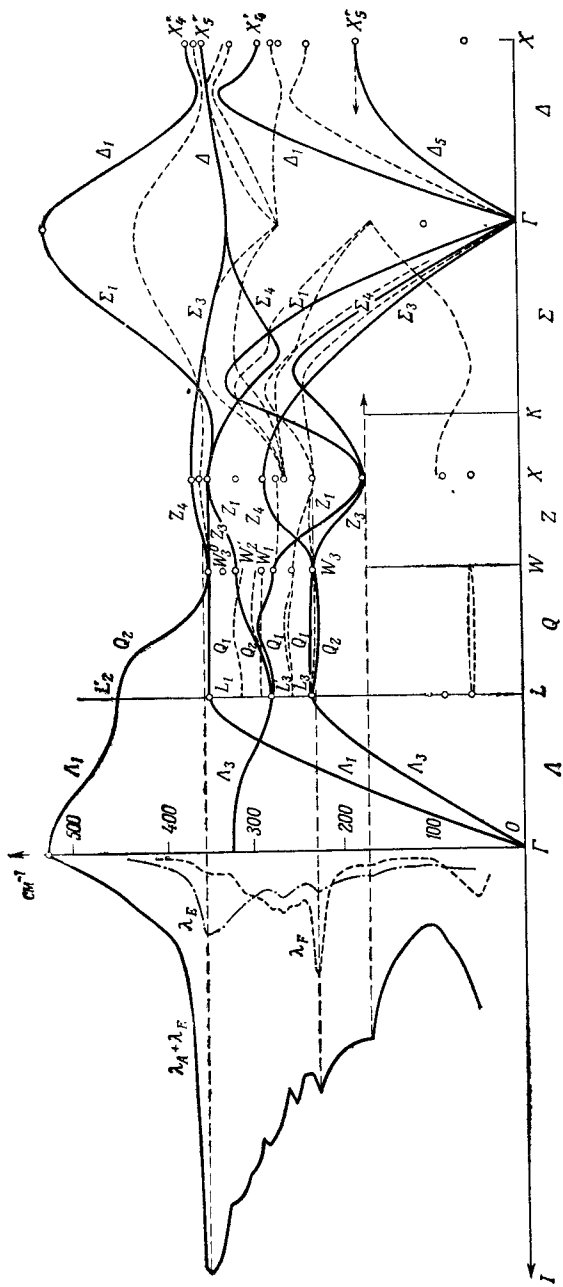
Результаты табл. 49 позволяют провести интерпретацию спектра двухфонового инфракрасного поглощения, показанного на фиг. 25. В табл. 52 дана такая интерпретация; согласие следует считать весьма хорошим.

Превосходные данные для других щелочногалогидных кристаллов также получены в работе Крауцмана [122].

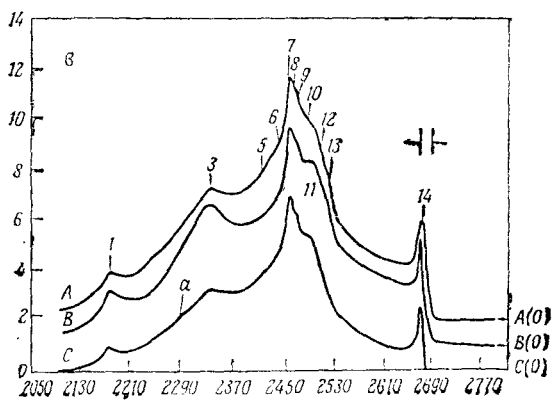
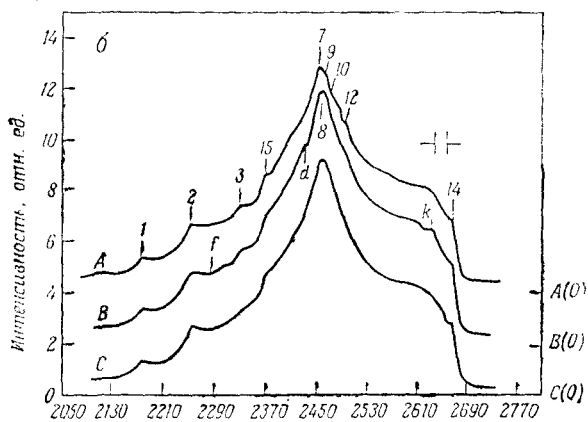
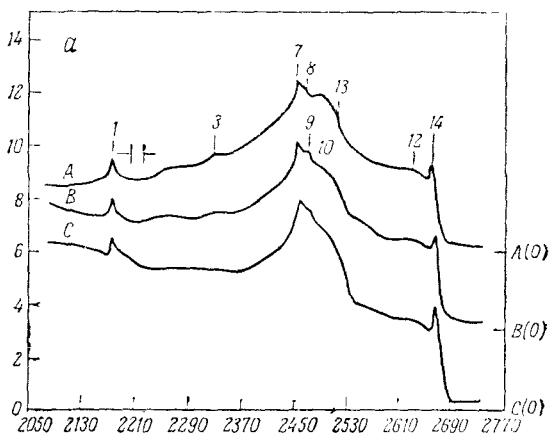
б. Алмаз. Выше [см. (5.37)] мы привели форму матрицы комбинационного рассеяния, соответствующую одному из удобных выборов осей в эксперименте по комбинационному рассеянию в кубических кристаллах; этот выбор соответствует следующей системе осей координат:

$$X' = [1, 1, 0], \quad Y' = [1, \bar{1}, 0], \quad Z' = [0, 0, 1]. \quad (28.4)$$

Недавние исследования комбинационного рассеяния в алмазе проводились с использованием поляризованного возбуждающего света и анализатора для определения поляризации рассеянного



Фиг. 29. Сравнение измеренного спектра комбинационного рассеяния в NaCl с теоретическими моделями дисперсии фононов. Следует обратить внимание на корреляцию наблюдаемых особенностей с положением критических точек. Экспериментальные результаты показаны слева, см. фиг. 28 [122].



Ступенька см^{-1} .

Таблица 52

Интерпретация спектра инфракрасного поглощения NaCl при 300 К [122]
(см. также фиг. 25)

| $\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$ | Процесс | $\nu_{\text{выч}} \text{ см}^{-1}$ |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|
| 80 | LA — TA (Δ) | 82 |
| 162 | TO (Γ) | |
| 236 | $\left\{ \begin{array}{l} Q_1 + Q_2 \\ Z_3 + Z_4 \end{array} \right.$ | 233 |
| | | 236,5 |
| 254 | $\left\{ \begin{array}{l} LA + TA (\Delta) \\ W_1 + W_3^A \\ TA + TO (L) \end{array} \right.$ | 250 |
| | | 253 |
| | | 258 |
| 292 | $\left\{ \begin{array}{l} W_3^A + W_3^O \\ Q_1 + Q_2 \\ Q_1 + Q_1 \end{array} \right.$ | 289 |
| | | 289 |
| | | 293 |

света. Для описания таких экспериментов удобно использовать обозначения

$$i(jk)l; \quad (28.5)$$

здесь принимается, что волна распространяется в направлении i , ее электрическое поле поляризовано параллельно j ; рассеянная волна распространяется в направлении l с электрическим полем, поляризованным параллельно k . Как указывалось в связи с формулой (5.37), для определения вкладов в рассеяние каждого из активных представлений достаточно трех измерений¹⁾.

¹⁾ Клейнман [125] привел некоторые примеры расчетов деполяризации комбинационного рассеяния. Его результаты основываются на коэффициентах приведения, полученных методами, эквивалентными методу частичных линейных векторных пространств. Но в некоторых случаях выводы Клейнмана расходятся с результатами, получаемыми с использованием полного базиса (метод полной группы). По-видимому, Клейнман не проверил полностью используемого им базиса, так что его работа ошибочна. Напомним о необходимой осторожности, обсуждавшейся в связи с уравнением (11.51).

Фиг. 30. Температурная зависимость спектра комбинационного рассеяния второго порядка в алмазе в интервале 2050—2770 см^{-1} .

a — поляризация $Z'(Y'X')Y'$, температура: кривая A — 300 К, B — 77,6 К, C — 17,5 К; b — поляризация $Z'(X'Z')Y'$, температура: A — 300 К, B — 84,4 К, C — 20,2 К; c — поляризация $Y'(Z'Z')X'$, температура: A — 300 К, B — 83,2 К, C — 23,3 К. Рассеяние возбуждалось линией 4880 \AA аргонового лазера, см. также табл. 40б

На фиг. 10а приведен спектр рассеяния $Z'(X'X')Y'$. Из (5.37) следует, что этот спектр представляет собой суперпозицию трех вкладов $\Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)}$. На фиг. 30 приведены спектры $Z'(Y'X')Y'$, $Z'(X'Z')Y'$ и $Y'(Z'Z')X'$, в которых проявляются соответственно представления $\Gamma^{(12+)}$, $\Gamma^{(25+)}$ и $\Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)}$ [101].

Результаты анализа основных особенностей этих поляризованных спектров представлены выше, в табл. 40; см. также замечания, сделанные в § 24 при обсуждении спектров алмаза относительно смысла согласия теории и эксперимента.

Мы закончим обсуждение этого вопроса замечанием об особенности 14 на спектрах, представленных на фиг. 10а и 30. Напомним, что в § 5, г уже отмечалось, что для объяснения острого пика на частоте, превышающей удвоенную максимальную частоту фононов в алмазе, была предложена концепция «двухфононного связанного состояния». Удвоенная максимальная частота $2\omega(O) = 2664 \text{ см}^{-1}$, а обсуждаемый максимум расположен при 2667 см^{-1} , что ясно видно на фиг. 10а и 30. Из поляризационных измерений следует, что эта особенность имеет симметрию $\Gamma^{(1+)}$. Требуется дальнейшая работа, чтобы решить, справедлива ли гипотеза о двухфононном связанном состоянии.

В недавних работах по комбинационному рассеянию в кремнии [101, 103] и германии [106], обсуждавшихся в § 24, подобных острых пиков выше границы двухфононных процессов $2\omega(O)$ обнаружено не было. Правда, в случае германия имеются некоторые до сих пор не объясненные аномалии вблизи $2\omega(O)$, свидетельствующие, возможно, об отклонении от двухфононной функции распределения частот. Учитывая отличия алмаза от кремния и германия, следует ожидать, что окончательная интерпретация двухфононных спектров потребует еще ряда дополнительных исследований.

Некоторые аспекты оптических свойств кристаллов с нарушенной симметрией: точечные дефекты и внешние напряжения

§ 29. Введение

Мы закончим эту книгу кратким обсуждением эффектов нарушения симметрии — проблемы, интерес к которой постоянно растет. До сих пор мы изучали максимальную симметрию кристалла, т. е. кристаллическую пространственно-временную группу \mathcal{G} , содержащую в качестве подгруппы пространственную группу \mathcal{G} , и следствия этой симметрии для динамики решетки и связанных с ней оптических свойств. Нарушение симметрии может происходить разными способами. Например, в кристалл могут быть введены примеси или другие дефекты различной степени сложности, к кристаллу могут быть приложены внешние обобщенные напряжения. Полная система обладает теперь более низкой симметрией. В благоприятных случаях симметрия такой системы остается достаточно высокой, чтобы анализировать интересные эффекты, обусловленные симметрией. Группой симметрии составной или примесной системы является некоторая нетривиальная подгруппа \mathcal{G}^s или \mathcal{G}^s группы \mathcal{G} или \mathcal{G} . Принципиальная схема анализа в таких случаях заключается в установлении соотношений между свойствами, которые ранее классифицировались по группе \mathcal{G} или \mathcal{G} идеального кристалла, и теми же свойствами, но классифицируемыми теперь по группе \mathcal{G}^s или \mathcal{G}^s .

Анализ систем с нарушенной симметрией по крайней мере столь же сложен, как проведенное выше изучение максимальной пространственно-временной симметрии. В частности, при этом необходимо рассмотреть каждый аспект теории групп, динамики решетки и оптических свойств неидеальных кристаллов и, если возможно, установить взаимосвязь с теми же аспектами теории идеального кристалла; таким путем можно установить, что в благоприятных условиях (например, при наличии изолированных точечных дефектов или при однородном напряжении) неидеальный кристалл отображает свойства идеального. Однако такой подробный анализ выходит за рамки данной книги.

Мы ограничимся здесь кратким анализом некоторых избранных аспектов теории неидеальных кристаллов, в первую

очередь тех из них, которые прямо связаны с предшествующим рассмотрением идеальных решеток. Читателя, желающего глубже ознакомиться с этой активно развивающейся областью, мы отсылаем к текущей литературе. В частности, состоялся ряд конференций (труды которых опубликованы), посвященных частично [126—128] или полностью [129, 130] физике неидеальных кристаллов, в особенности их оптическим свойствам.

В § 30—35 мы рассмотрим простейший случай изолированного точечного дефекта замещения, расположенного в узле идеальной решетки. При этом предполагается, что единственной характеристикой дефекта является его масса, отличающаяся от массы замещенного атома. В § 30 определяется группа симметрии системы с дефектом — она представляет собой точечную группу узла, введенную в т. 1, § 60. В § 31, 32 устанавливается корреляция между фононами идеального кристалла и зонными колебаниями кристалла с дефектом; вводятся также локальные колебания. В § 33 кратко излагается динамическая теория решетки, содержащей изотопический дефект, и указывается, каким образом симметрия позволяет упростить (факторизовать) динамическую матрицу, подобно случаю идеального кристалла. В § 34, 35 рассмотрены элементы теории инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, причем основное внимание опять обращено на связь правил отбора с симметрией. Наконец, в § 36 обсуждается вопрос о нарушении симметрии внешними агентами, например обобщенными напряжениями. Наибольший интерес, пожалуй, представляет та возможность, которую нарушение симметрии (дефекты и внешние напряжения) открывает для наблюдения процессов, обычно запрещенных в идеальном кристалле; таким образом, нарушенная симметрия может быть мощным средством получения информации об идеальном кристалле.

§ 30. Группа симметрии кристалла с точечным дефектом

При наличии дефекта в кристалле симметрия системы понижается по сравнению с идеальной решеткой. В частности, если дефект отличается от замещенного атома только массой, мы говорим об изотопическом дефекте замещения.

Мы рассмотрим именно этот случай единственного изолированного точечного дефекта замещения в кристалле, идеальном во всех других отношениях. Для простоты идеализируем ситуацию, предполагая, что дефект представляет собой бесструктурную (точечную) массу, замещающую атом основной решетки без изменения каких-либо силовых постоянных. В последующих параграфах мы изучим некоторые аспекты динамической задачи для этого дефекта, в частности возмущенные собственные час-

тоты, инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние в неидеальных кристаллах и другие свойства. Но здесь мы вначале исследуем симметрию системы.

Введение примеси, очевидно, нарушает полную трансляционную симметрию кристалла. Симметрия системы не может быть теперь описана пространственной группой \mathcal{G} или пространственно-временной группой \mathcal{G} . Вместо этого группой симметрии является такая совокупность операций, которая оставляет примесный узел инвариантным и переводит остальной кристалл сам в себя. Таким образом, инвариантной группой кристалла с дефектом в узле $r \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ является группа симметрии примесного узла

$$\mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}. \quad (30.1)$$

Здесь $\mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ — набор операций точечной группы (чистых поворотов)

$$\{\epsilon | 0\}, \dots, \{\varphi_{h_s} | 0\} \equiv \mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}, \quad (30.2)$$

которые, будучи совершены относительно примесного узла, выбранного за начало системы координат, оставляют кристалл инвариантным. Разумеется, набор (30.2) является одновременно подгруппой групп \mathcal{G} и \mathcal{G} .

Отсюда следует, что все рассматриваемые представления являются представлениями группы $\mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$. Группа примесного

узла $\mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ в общем случае отлична от фактор-группы $\mathfrak{P} \equiv \mathcal{G}/\mathcal{L}$, поскольку фактор-группа содержит все повороты из группы \mathcal{G} , тогда как группа примесного узла содержит только те повороты, которые оставляют примесный узел инвариантным и переводят кристалл сам в себя [131].

В качестве важного примера отметим, что группой симметрии узла для каждого атома в элементарной ячейке кристалла типа алмаза является группа тетраэдра T_d , тогда как фактор-группой алмаза является полная кубическая точечная группа O_h . Для кристаллов типа каменной соли оба атома в элементарной ячейке имеют группу узла, совпадающую с O_h . Читатель может легко проверить эти утверждения, рассмотрев действие каждого из представителей смежных классов в табл. 2, примененного относительно начала координат. Более поучительно

было бы определить соответствующие группы для других точек в элементарной ячейке каждой из этих структур и затем сравнить с результатами, приведенными в работе [64].

§ 31. «Зонные» колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и каменной соли

В этом и следующем параграфах мы изучим симметрию фононов в возмущенной решетке с точечными дефектами. Мы рассматриваем идеализированную ситуацию, когда симметрия решетки нарушена введением одиночного изотопического дефекта замещения. В этих двух параграфах мы игнорируем проблемы динамики, т. е. вопрос о вычислении собственных значений и векторов, откладывая анализ этой задачи до § 33. Однако мы используем один из результатов такого анализа, а именно что в кристалле с дефектом могут существовать два типа фононов: «зонные» фононы, незначительно отличающиеся по своим свойствам от фононов в идеальной решетке (малые сдвиги частот), и «локальные» фононы, или «резонансные» колебания, не имеющие аналогов в идеальной решетке, так как для этих колебаний смещения в общем случае локализованы вокруг дефекта.

Фононы в идеальном кристалле характеризуются свойствами преобразований относительно операций пространственной группы \mathcal{G} (без учета инверсии времени). Они образуют базисы неприводимых представлений $D^{(\star k) (l)}$ группы \mathcal{G} . Пусть симметрия кристалла понижается за счет появления примеси в узле $r \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$.

Предположим, что зонные колебания «в основном» не изменяются, т. е. собственные частоты и собственные векторы для них те же, что и в идеальном кристалле. Однако симметрия кристалла меняется:

$$\mathcal{G} \rightarrow \mathfrak{F} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}, \quad (31.1)$$

поэтому фононы, которые преобразовывались по представлениям $D^{(\star k) (l)}$ группы \mathcal{G} , должны теперь классифицироваться по неприводимым представлениям $D^{(m)}$ группы примесного узла $\mathfrak{F} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$. Но это не что иное, как проблема подчинения представлений:

$$D^{(\star k) (l)} \text{ группы } \mathcal{G} \downarrow D^{(m)} \text{ группы } \mathfrak{F} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}. \quad (31.2)$$

Для реализации (31.2) необходимо использовать таблицы характеров неприводимых представлений полной группы \mathcal{G} , а

Таблица 53

 Коэффициенты приведения пространственной группы для
 решетки алмаза [132]

| | P_1 | P_2 | P_3 | P_4 | P_5 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Gamma^{(1+)}$ | 1 | | | | |
| $\Gamma^{(2+)}$ | | 1 | | | |
| $\Gamma^{(12+)}$ | | | 1 | | |
| $\Gamma^{(15+)}$ | | | | | 1 |
| $\Gamma^{(25+)}$ | | | | 1 | |
| $\Gamma^{(1-)}$ | | 1 | | | |
| $\Gamma^{(2-)}$ | 1 | | | | |
| $\Gamma^{(12-)}$ | | | 1 | | |
| $\Gamma^{(15-)}$ | | | | 1 | |
| $\Gamma^{(25-)}$ | | | | | 1 |
| $*X^{(1)}$ | 1 | | 1 | 1 | |
| $*X^{(2)}$ | | 1 | 1 | | 1 |
| $*X^{(3)}$ | | | | 1 | 1 |
| $*X^{(4)}$ | | | | 1 | 1 |
| $*L^{(1+)}$ | 1 | | | 1 | |
| $*L^{(2+)}$ | | 1 | | | 1 |
| $*L^{(3+)}$ | | | 1 | 1 | 1 |
| $*L^{(1-)}$ | | 1 | | | 1 |
| $*L^{(2-)}$ | 1 | | | 1 | |
| $*L^{(3-)}$ | | | 1 | 1 | 1 |
| $*W^{(1)}$ | 1 | | 1 | 1 | 2 |
| $*W^{(2)}$ | | 1 | 1 | 2 | 1 |
| $*A^{(1)}$ | 1 | | 1 | 1 | |
| $*A^{(2)}$ | | 1 | 1 | | 1 |
| $*A^{(2')}$ | 1 | | 1 | 1 | |
| $*A^{(1')}$ | | 1 | 1 | | 1 |
| $*A^{(5)}$ | | | | 2 | 2 |
| $*A^{(1)}$ | 2 | | | 2 | |
| $*A^{(2)}$ | | 2 | | | 2 |
| $*A^{(3)}$ | | | 2 | 2 | 2 |
| $*\Sigma^{(1)}$ | 1 | | 1 | 2 | 1 |
| $*\Sigma^{(2)}$ | | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $*\Sigma^{(3)}$ | 1 | | 1 | 2 | 1 |
| $*\Sigma^{(4)}$ | | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $*Z$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| $*Q^{(1)}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| $*Q^{(2)}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| $*k$ | 2 | 2 | 4 | 6 | 6 |

также группы $\mathfrak{P} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$. Тогда, используя формулу приведения представлений (т. 1, 17.9) для данного случая, получаем выражение

$$a_m = \frac{1}{g_p} \sum_{R \in \mathfrak{P}} \chi^{(*k)(l)}(R) \chi^{(m)}(R)^*, \quad (31.3)$$

Таблица 54

Коэффициенты приведения пространственной группы для
гранецентрированной кубической решетки [132]

| | $\Gamma^{(1+)}$ | $\Gamma^{(2+)}$ | $\Gamma^{(12+)}$ | $\Gamma^{(15+)}$ | $\Gamma^{(25+)}$ | $\Gamma^{(1-)}$ | $\Gamma^{(2-)}$ | $\Gamma^{(12-)}$ | $\Gamma^{(15-)}$ | $\Gamma^{(25-)}$ |
|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| * $\chi^{(1+)}$ | 1 | | 1 | | | | | | | |
| * $\chi^{(2+)}$ | | 1 | 1 | | | | | | | |
| * $\chi^{(3+)}$ | | | | | 1 | | | | | |
| * $\chi^{(4+)}$ | | | | 1 | | | | | | |
| * $\chi^{(5+)}$ | | | | 1 | 1 | | | | | |
| * $\chi^{(1-)}$ | | | | | | 1 | | 1 | | |
| * $\chi^{(2-)}$ | | | | | | | 1 | 1 | | |
| * $\chi^{(3-)}$ | | | | | | | | | | 1 |
| * $\chi^{(4-)}$ | | | | | | | | | 1 | |
| * $\chi^{(5-)}$ | | | | | | | | | 1 | 1 |
| * $L^{(1+)}$ | 1 | | | | 1 | | | | | |
| * $L^{(2+)}$ | | 1 | | 1 | | | | | | |
| * $L^{(3+)}$ | | | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| * $L^{(1-)}$ | | | | | | 1 | | | | 1 |
| * $L^{(2-)}$ | | | | | | | 1 | | 1 | |
| * $L^{(3-)}$ | | | | | | | | 1 | 1 | 1 |
| * $W^{(1)}$ | 1 | | 1 | | | | | | | 1 |
| * $W^{(1')}$ | | | | | 1 | 1 | | 1 | | |
| * $W^{(2)}$ | | | | 1 | | | 1 | 1 | | |
| * $W^{(2')}$ | | 1 | 1 | | | | | | 1 | |
| * $W^{(3)}$ | | | | 1 | 1 | | | | 1 | 1 |
| * $A^{(1)}$ | 1 | | 1 | | | | | | 1 | |
| * $A^{(2)}$ | | 1 | 1 | | | | | | | 1 |
| * $A^{(2')}$ | | | | | 1 | | 1 | 1 | | |
| * $A^{(1')}$ | | | | 1 | | 1 | | 1 | | |
| * $A^{(5)}$ | | | | 1 | 1 | | | | 1 | 1 |
| * $A^{(1)}$ | 1 | | | | 1 | | 1 | | 1 | |
| * $A^{(2)}$ | | 1 | | 1 | | 1 | | | | 1 |
| * $A^{(3)}$ | | | 1 | 1 | 1 | | | 1 | 1 | 1 |
| * $\Sigma^{(1)}$ | 1 | | 1 | | 1 | | | | 1 | 1 |
| * $\Sigma^{(2)}$ | | | | 1 | 1 | 1 | | 1 | | 1 |
| * $\Sigma^{(3)}$ | | | | 1 | 1 | | 1 | 1 | | 1 |
| * $\Sigma^{(4)}$ | | 1 | 1 | 1 | | | | | 1 | 1 |
| * $Z^{(1)}$ | 1 | 1 | 2 | | | | | | 1 | 1 |
| * $Z^{(2)}$ | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | | |
| * $Z^{(3)}$ | | | | 1 | 1 | | | | 1 | 1 |
| * $Z^{(4)}$ | | | | 1 | 1 | | | | 1 | 1 |
| * $Q^{(1)}$ | 1 | | 1 | 1 | 2 | 1 | | 1 | 1 | 2 |
| * $Q^{(2)}$ | | 1 | 1 | 2 | 1 | | 1 | 1 | 2 | 1 |
| * k | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |

которое показывает, сколько раз m -е неприводимое представление группы $\mathfrak{R} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ встречается в приводимом представлении $D^{(*)}(\lambda)$. В (31.3) суммирование в правой части проводится

по элементам группы $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$, а характеры $\chi^{(\star \kappa)(l)}$ и $\chi^{(m)}$ относятся соответственно к группам \mathfrak{G} и $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$.

Мы можем непосредственно проиллюстрировать эту процедуру для двух интересующих нас групп — алмаза и каменной соли. В качестве группы симметрии примесного узла $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$ следует взять соответственно T_d и O_h . В табл. 53 и 54 мы приводим, следуя Лаудону [132], результаты подчинения представлений.

Чтобы продемонстрировать, каким образом осуществляется подчинение представлений, рассмотрим в качестве примера продольное колебание в центре грани [100] зоны Бриллюэна в случае алмаза. Это колебание имеет симметрию $D^{(\star X)(1)}$ (в обозначениях полной группы); соответствующие характеры приведены в табл. Б1. Чтобы осуществить указанное в табл. 53 приведение, нужно знать в соответствии с формулой (31.3) характеры $\chi^{(\star X)(1)}$ для тех элементов R , которые являются общими для групп \mathfrak{G} и $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$. В данном случае такими группами являются группы O_h^7 и T_d . Элементами группы T_d являются просто поворотные операции точечной группы. Следовательно, мы должны выбрать из табл. Б1 соответствующие этим элементам характеры; последние даются в табл. 55. Обратим внимание на обозначения неприводимых представлений группы T_d в табл. 53 и 56. В результате получаем

$$D^{(\star X)(1)} \text{ группы } O_h^7 \downarrow P_1 \oplus P_3 \oplus P_4 \text{ группы } T_d. \quad (31.4)$$

Обозначения, использованные в (31.4), поясняются в табл. 56, где указаны стандартные молекулярные символы представлений. Теперь должно быть ясно, как осуществляется подчинение представлений, так что результаты табл. 53 легко проверить.

Таблица 55

Разложение представления $D^{(\star X)(1)}$ группы O_h^7 на представления группы T_d

| Класс | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6\sigma_d$ | $6S_4$ |
|-----------------------|---------------------|--------|--------|-------------|--------|
| $(\star X)(1)$ | 6 | 0 | 2 | 2 | 0 |
| $\chi^{(\star X)(1)}$ | $= P_1 + P_3 + P_4$ | | | | |

Таблица 56

**Локальные колебания для группы T_d (группа симметрии узла
неидеальных кристаллов типа алмаза)**

| Представление | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6\sigma_d$ | $6S_4$ |
|-----------------------------|-----|--------|--------|-------------|-------------------------------|
| $P_1 = A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $P_2 = A_2$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $P_3 = E$ | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| $P_5 = F_1$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $P_4 = F_2(x, y, z)$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $\chi_{п. п}^{(\Delta)}$ | 15 | 0 | -1 | 3 | $-1 = A_1 + E + F_1 + 3F_2$ |
| $\chi_{п. п. п}^{(\Delta)}$ | 33 | 0 | -3 | 7 | $-3 = 2A_1 + 2E + F_1 + 7F_2$ |

В общем случае любой пространственной группы для осуществления этой процедуры нужно знать неприводимые представления полной группы.

§ 32. Локальные колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и каменной соли

При наличии локальных колебаний [133, 134] в кристалле с изолированным изотопическим дефектом мы имеем дело с пространственно локализованными смещениями, «привязанными» в основном к примеси; эти колебания сосуществуют с зонными колебаниями, представляющими собой слегка возмущенные колебания идеального кристалла. Полное число нормальных колебаний, разумеется, сохраняется равным $3rN$. Локализация возмущенных колебаний около примеси означает, что мы можем рассматривать подмножество γ возмущенных нормальных колебаний отдельно от остальных ($3rN - \gamma$) слабо возмущенных зонных колебаний. Если дефект представляет собой изотопическую примесь без изменения силовых постоянных, мы можем проанализировать ситуацию, рассматривая молекулу, состоящую только из примеси и ее ближайшего окружения. В данном параграфе мы изучим симметрию таких локальных колебаний.

Для конкретности рассмотрим изолированный изотопический дефект в решетке типа алмаза. Мы можем определить примесный кластер, или молекулу, как систему, состоящую из дефекта и четырех ближайших соседей. Описывая колебания каждого атома с помощью декартовых смещений, мы получаем обычным образом колебательное (механическое) представление. Это показано в табл. 56 в виде таблицы характеров группы примес-

ного узла, т. е. группы T_d , в которой операции симметрии совершаются в системе координат, начало которой выбрано в узле, занятом примесным атомом. При вычислении характеров $\chi_{n, n}^{(\Delta)}$ учитываются только пять упомянутых атомов.

Отметим, что в $\chi_{n, n}^{(\Delta)}$ появляется представление P_4 (или F_2). Поскольку начало координат выбрано в узле, занятом дефектом, любое движение, в котором участвует дефект, относится к представлению F_2 , так как по этому представлению преобразуются декартовы компоненты смещения дефекта (Δx , Δy , Δz), т. е. некоторый полярный вектор. Таким образом, локальные колебания, в которых участвует дефект, должны всегда иметь симметрию F_2 (в обозначениях группы примесного узла). В следующем приближении можно учесть взаимодействие примеси с четырьмя ближайшими и шестью следующими за ближайшими атомами. Теперь кластер состоит из одиннадцати атомов, или тридцати трех степеней свободы. Система характеров для этого случая обозначена в табл. 56 через $\chi_{n, n, n}^{(\Delta)}$. При этом представление F_2 встречается семь раз. Очевидно, каждое из колебаний F_2 включает связанное движение примеси (имеющее симметрию F_2) и смещения соседних атомов, также преобразующиеся по представлению F_2 . Можно ожидать, что в одном из этих колебаний F_2 наибольшую амплитуду имеет примесь, а соседи вносят малый вклад и что для других колебаний F_2 ситуация обратная; однако подобные вопросы можно выяснить только путем решения динамической задачи.

Легко понять смысл остальных колебаний в этом кластерном подходе. Во всех колебаниях, кроме F_2 , примесь покоится, и они должны рассматриваться как зонные колебания, классифицируемые по группе симметрии примесного узла T_d . Если в динамической задаче учитывать все большее число соседей, то «молекула» будет приближаться к истинному неидеальному кристаллу; при этом одному из колебаний F_2 должна соответствовать энергия и собственные функции колебаний примеси (локальное, или резонансное, колебание), тогда как другие колебания должны переходить в зонный спектр того же типа, что и для идеальной решетки¹⁾.

Пример колебаний разной симметрии приведен в табл. 57, где даны собственные векторы для модели ближайших соседей

¹⁾ Более последовательный подход к задаче классификации колебаний кристалла с примесью изложен в обзорах [136, 186]. В этом подходе классификация как зонных, так и локальных колебаний проводится совместно, поскольку наличие последних зависит только от параметров системы. Все колебания описываются некоторой симметризованной функцией распределения частот, δ -образные особенности которой описывают локальные колебания. — Прим. ред.

в неидеальном кристалле алмаза [135]. Заметим, что в колебаниях F_2 примесь смещается, а в остальных — покоится.

Таблица 57

Собственные векторы $\{\psi^{(st)}(l\kappa)\}$ (ненормированные) для примеси замещения с симметрией T_d в кристалле типа алмаза [136]¹⁾

| | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|----------|-------------|----------|
| $(l\kappa) =$ | A_1 | | | $E^{(1)}$ | | | $E^{(2)}$ | | | | | |
| 0 0 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 1 1 1 | α | α | α | α | $-\alpha$ | 0 | α | α | -2α | | | |
| $\bar{1} \bar{1} 1$ | $-\alpha$ | $-\alpha$ | α | $-\alpha$ | α | 0 | $-\alpha$ | $-\alpha$ | -2α | | | |
| 1 $\bar{1} \bar{1}$ | α | $-\alpha$ | $-\alpha$ | α | α | 0 | α | $-\alpha$ | 2α | | | |
| $\bar{1} 1 \bar{1}$ | $-\alpha$ | α | $-\alpha$ | $-\alpha$ | $-\alpha$ | 0 | $-\alpha$ | α | 2α | | | |
| $(l\kappa) =$ | $F_1^{(1)}$ | | $F_1^{(2)}$ | | $F_1^{(3)}$ | | $F_2^{(1)}$ | | $F_2^{(2)}$ | | $F_2^{(3)}$ | |
| 0 0 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | x_0 | 0 | 0 | 0 | x_0 | 0 |
| 1 1 1 | α | $-\alpha$ | 0 | α | 0 | $-\alpha$ | 0 | α | $-\alpha$ | α | β | β |
| $\bar{1} \bar{1} 1$ | $-\alpha$ | α | 0 | α | 0 | α | 0 | α | α | β | $-\beta$ | β |
| 1 $\bar{1} \bar{1}$ | $-\alpha$ | $-\alpha$ | 0 | $-\alpha$ | 0 | $-\alpha$ | 0 | $-\alpha$ | α | $-\beta$ | $-\beta$ | $-\beta$ |
| $\bar{1} 1 \bar{1}$ | α | α | 0 | $-\alpha$ | 0 | α | 0 | $-\alpha$ | $-\alpha$ | α | $-\beta$ | β |

¹⁾ Предполагается, что координационное число для примесного узла равно четырем и примесь взаимодействует не более чем с четырьмя ближайшими соседями. Компоненты векторов положения ближайших соседей $\{x(l\kappa)\}$ даны в единицах, равных $1/4$ постоянной решетки.

В случае каменной соли примесь вместе с ближайшими соседями образует семиатомную октаэдрическую молекулу. Смещения ионов генерируют 21-мерное колебательное представление, характеры и приведение которого даны в табл. 58.

Таблица 58

Локальные колебания в неидеальных кристаллах типа каменной соли (группа узла O_h)

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--|--------|----------|--------|--------|-----|--------|-------------|-------------|--------|
| | E | $8C_3$ | $3C_4^2$ | $6C_2$ | $6C_4$ | i | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | $6S_4$ |
| $\chi_{п.п}^{(\Delta)}$ | 21 | 0 | -3 | -1 | 3 | -3 | 0 | 5 | 3 | -1 |
| | $= \Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)} \oplus 3\Gamma^{(15-)} \oplus \Gamma^{(25-)}$ | | | | | | | | | |

Как и в случае алмаза, вычисление собственных векторов показывает, что смещения примесного атома дают вклад только в представление $\Gamma^{(15-)}$. Все остальные колебания снова яв-

ляются частью зонного континуума и соответствуют зонным колебаниям, классифицируемым по представлениям группы симметрии примесного узла $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$.

§ 33. Динамические аспекты возмущенных колебаний кристалла

Динамика решетки идеальных кристаллов была проанализирована в т. 1, § 67—86. Приведем здесь основные формулы, которые понадобятся нам в этом параграфе. Напомним уравнение движения (т. 1, 67.19):

$$M_{\kappa}(l) \ddot{u}_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) + \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) u_{\beta}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) = 0. \quad (33.1)$$

Здесь $M_{\kappa}(l)$ — масса атома в узле κ каждой ячейки (не зависящая от l), $u_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$ — декартовы компоненты смещения и $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right)$ — динамическая матрица всего кристалла. Собственные векторы (33.1) получаются диагонализацией матрицы (т. 1, 72.6)

$$\left(D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \right), \quad (33.2)$$

где

$$D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) \equiv [M_{\kappa} M_{\kappa'}]^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right). \quad (33.3)$$

Учитывая инвариантность силовой матрицы Φ или D по отношению ко всем элементам пространственной группы \mathfrak{G} , целесообразно провести фурье-преобразование матрицы (33.3), что приводит к динамической матрице (т. 1, 78.5):

$$D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) \equiv \sum_{ll'} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) \frac{\exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}))}{(M_{\kappa} M_{\kappa'})^{1/2}}. \quad (33.4)$$

Собственные векторы динамической матрицы (33.4) получаются, как и в (т. 1, 79.4), диагонализацией матрицы

$$\left(D_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) - \omega^2(\mathbf{k} | j_{\mu}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \right). \quad (33.5)$$

Эти собственные векторы обозначаются $e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right)$ и выбираются ортонормированными, как и в (т. 1, 79.8) — (т. 1, 79.11):

$$\sum_{\kappa\alpha} e_\alpha^* \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(\kappa' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\nu \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{j j'} \delta_{\mu\nu}, \quad (33.6)$$

$$\sum_{j_\mu} e_\beta^* \left(\kappa' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}. \quad (33.7)$$

Нормальные координаты для данной задачи выражаются через эти векторы с помощью соотношений [см. (т. 1, 80.9) — (т. 1, 80.10)]

$$Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \sum_{\kappa\alpha} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} e_\alpha^* \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \sqrt{M_\kappa}. \quad (33.8)$$

Здесь неявно подразумевается гармоническая зависимость от времени. В пренебрежении симметрией по отношению к инверсии времени $Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right)$ образуют базисы неприводимых представлений группы \mathcal{G} . Преобразование, обратное (33.8), имеет вид

$$u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa N}} \sum_{j_\mu} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right. \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k} \\ j_\mu \end{smallmatrix} \right). \quad (33.9)$$

В неидеальной решетке могут измениться как массы, так и силовые постоянные. Вид уравнения (33.1) при этом не меняется. Рассмотрим, однако, примесь массы $M'_\kappa(l)$, связанную с кристаллом посредством измененных силовых постоянных $\Theta_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right)$. Уравнения движения (33.1) принимают теперь вид

$$M'_\kappa(l) \ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) + \sum_{l'\kappa'\beta} \Theta_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) = 0. \quad (33.10)$$

Задаче (33.10) отвечает более низкая группа симметрии $\mathfrak{F} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ примесного узла. Согласно результатам т. 1, § 72—76, собственные векторы матрицы (33.10) можно выбрать как базисы неприводимых представлений точечной группы $\mathfrak{F} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$. Трансляционная симметрия теряется, так же как симметрия

относительно любых поворотов, не входящих в группу $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$.

Систему уравнений (33.10) можно пытаться решать прямыми методами, но в общем случае это неудобно.

Теперь можно установить связь с рассмотрением, проведенным в § 32. Мы ищем решение уравнения (33.10) только для смещения $u\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$ примеси, расположенной в узле $r\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$. Сделаем сначала радикальное допущение о том, что примесь связана только с ближайшими соседями, и положим все остальные силовые постоянные равными нулю. Тогда вместо (33.10) получаем усеченную систему уравнений

$$M'_\kappa(l) \ddot{u}_\alpha\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) + \sum_{\substack{l'\kappa'\beta \\ \text{n. n}}} \Theta_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) u_\beta\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) = 0, \quad (33.11)$$

где (l, κ) включает только примесь и ближайших соседей. Эта система уравнений соответствует «молекулярному» приближению для динамики примесного атома и связанных с ним ближайших атомов матрицы. Напомним из § 32, что локальное колебание, существование которого здесь подразумевается, имеет симметрию

$$Q_j \sim \Gamma^{(\sigma)}, \quad (33.12)$$

т. е. преобразуется как полярный вектор относительно операций из группы $\mathfrak{F}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$. Все колебания, за исключением Q_j из (33.12), которому отвечает наибольшая амплитуда смещений примеси, нужно отнести, следуя § 32, к зонным колебаниям.

Наряду с молекулярным приближением решение системы (33.10) можно найти методом функций Грина [134], являющимся удобным для этой задачи вариантом теории возмущений [137]. Итак, определим матрицу

$$C_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) = -M'_\kappa(l) \varepsilon_\kappa(l) \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} - \Theta_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) + \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right), \quad (33.13)$$

где $\varepsilon_\kappa(l)$ — вспомогательный параметр:

$$\varepsilon_\kappa(l) = 1 - \frac{M'_\kappa(l)}{M_\kappa(l)}. \quad (33.14)$$

Тогда уравнения движения возмущенной решетки (33.10) можно переписать в виде

$$M_{\kappa}(l) \ddot{u}_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\right) + \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix}\right) = \\ = \sum_{l'\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) u_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix}\right). \quad (33.15)$$

Эту систему уравнений можно рассматривать как неоднородную, считая, что ее однородная часть удовлетворяет уравнениям (33.1) для идеальной решетки. Поскольку система (33.15) по-прежнему описывает гармоническую задачу с квадратичным взаимодействием, существует преобразование к нормальным координатам

$$u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\right) = \sum_j \omega_{\alpha}\left(j \left| \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right.\right) q_j, \quad (33.16)$$

или

$$q_j = \sum_{l\kappa\alpha} u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\right) \omega_{\alpha}\left(j \left| \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right.\right). \quad (33.17)$$

Чтобы найти q_j , нужно решить (33.15) или эквивалентное секюлярное уравнение

$$-\omega^2 M_{\kappa} \omega_{\alpha}\left(j \left| \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right.\right) + \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) \omega_{\beta}\left(j \left| \begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right.\right) = \\ = \sum_{l'\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) \omega_{\beta}\left(j \left| \begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right.\right). \quad (33.18)$$

Определим функцию Грина $G_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \middle| \omega\right)$ как элементы матрицы, обратной матрице (33.2), т. е.

$$-\omega^2 M_{\kappa} G_{\alpha\gamma}\left(\begin{matrix} l & l'' \\ \kappa & \kappa'' \end{matrix} \middle| \omega\right) + \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix}\right) G_{\beta\gamma}\left(\begin{matrix} l' & l'' \\ \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \\ = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''}. \quad (33.19)$$

Функции Грина, удовлетворяющие (33.19), можно выразить через решения невозмущенной задачи:

$$G_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l & l'' \\ \kappa & \kappa'' \end{matrix} \middle| \omega\right) = \sum_{j\mu k} \frac{e_{\alpha}^*\left(\kappa \left| \begin{matrix} k \\ l_{\mu} \end{matrix} \right.\right) e_{\beta}\left(\kappa'' \left| \begin{matrix} k \\ l_{\mu} \end{matrix} \right.\right) e^{ik \cdot (R_l - R_{l''})}}{N M_{\kappa}^{1/2} M_{\kappa''}^{1/2} [\omega^2(k | l_{\mu}) - \omega^2]}. \quad (33.20)$$

Поскольку функции Грина удовлетворяют (33.19), мы можем переписать (33.18) в виде „интегрального уравнения“

$$\omega_{\alpha} \left(j \left| \begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right. \right) = \sum_{l' \kappa' \beta} \sum_{l'' \kappa'' \gamma} G_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \middle| \omega \right) C_{\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l' & l'' \\ \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) \omega_{\gamma} \left(j \left| \begin{matrix} l'' \\ \kappa'' \end{matrix} \right. \right). \quad (33.21)$$

В справедливости этого уравнения можно убедиться прямой подстановкой в (33.18) с учетом (33.19). Для решения уравнения (33.21) можно использовать теорию возмущений, если число ячеек и узлов, подверженных влиянию дефекта, считать малым (т. е. учитывать только члены, связанные с примесью и ближайшими соседями). Уравнение (33.21), очевидно, можно переписать в виде

$$\sum_{l'' \kappa'' \gamma} \left[\sum_{l' \kappa' \beta} G_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \middle| \omega \right) C_{\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l' & l'' \\ \kappa' & \kappa'' \end{matrix} \right) - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''} \right] \times \omega_{\gamma} \left(j \left| \begin{matrix} l'' \\ \kappa'' \end{matrix} \right. \right) = 0, \quad (33.22)$$

и если влияние возмущения ограничено малым числом ячеек, то условие существования нетривиальных решений уравнения (33.22) имеет вид

$$\left\| \left(\sum_{l'' \kappa'' \beta} G_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l'' \\ \kappa & \kappa'' \end{matrix} \middle| \omega \right) C_{\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l'' & l' \\ \kappa'' & \kappa' \end{matrix} \right) - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''} \right) \right\| = 0. \quad (33.23)$$

Таким образом, мы получаем неявное уравнение для ω , которое при заданной матрице возмущения C имеет решения только для возмущенных частот; для этих частот можно найти также амплитуды ω .

В случае чисто изотопического дефекта матрица возмущения имеет вид

$$C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = -M_{\kappa} \epsilon_{\kappa}(l) \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (33.24)$$

Поэтому секулярное уравнение имеет размерность 3×3 и содержит только x, y, z -компоненты смещения дефекта:

$$\| M_0 \epsilon_{\kappa}(l) \omega^2 G_{\alpha\beta}(0 | \omega) + \delta_{\alpha\beta} \| = 0. \quad (33.25)$$

Здесь мы считаем, что примесь находится в узле $\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = 0$.

В случае кубических кристаллов мы можем упростить выражение для функции Грина (33.20), входящей в (33.25):

$$G_{\alpha\beta}(0 | \omega) = \frac{1}{NM_0} \sum_{j\mu\mathbf{k}} \left(\frac{e_{\alpha}^* \left(0 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix} \right. \right) e_{\beta} \left(0 \left| \begin{matrix} \mathbf{k} \\ j_{\mu} \end{matrix} \right. \right)}{\omega^2 (\mathbf{k} | j) - \omega^2} \right). \quad (33.26)$$

Функция $G_{\alpha\beta}(0 | \omega)$ преобразуется при поворотах как симмет-

ричный тензор второго ранга и в случае кубической симметрии имеет только одну независимую компоненту

$$G_{xx}(0|\omega) = G_{yy}(0|\omega) = G_{zz}(0|\omega). \quad (33.27)$$

Этот результат следует также из второго условия ортогональности (33.7) при суммировании по μ . Тогда (33.26) принимает вид

$$G_{\alpha\alpha}(0|\omega) = \frac{1}{NM_0} \sum_{jk} \frac{|e_\alpha(0|\mathbf{k}|j_\mu)|^2}{\omega^2(\mathbf{k}|j) - \omega^2}. \quad (33.28)$$

В случае одноатомного кубического кристалла с равными массами (например, алмаза) и эквивалентными узлами из (33.6)

следует $|e_\alpha(0|\mathbf{k}|j_\mu)|^2 = 1/3r$, так что функция Грина упрощается и принимает вид

$$G_{\alpha\alpha}(0|\omega) = \frac{1}{3rNM_0} \sum_{kj} \frac{1}{\omega^2(\mathbf{k}|j) - \omega^2}. \quad (33.29)$$

Тогда секулярное уравнение для возмущенных частот (33.25) распадается на произведение трех тождественных диагональных членов (каждый из которых должен обращаться в нуль), дающих трехкратно вырожденный корень

$$1 + \frac{\varepsilon\omega^2}{3rN} \sum_{kj} \frac{1}{\omega^2(\mathbf{k}|j) - \omega^2} = 0. \quad (33.30)$$

Это уравнение определяет собственные частоты возмущенной решетки.

Важное значение имеют также собственные векторы, которые, согласно (33.21), определяются выражением

$$\begin{aligned} \omega_\beta \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix} = -\frac{1}{N} \sum_{k/j\kappa\alpha} \frac{e_\beta^*(\kappa'|\mathbf{k}|j) e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{k}|j)}{\omega^2(\mathbf{k}|j) - \omega^2} \times \\ \times \left(e_\kappa \sqrt{\frac{M_\kappa}{M_{\kappa'}}} \right) \omega^2 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}l'} \omega_\alpha(0). \end{aligned} \quad (33.31)$$

Это выражение дает отношение амплитуд в узле $\begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix}$ и в начале координат.

Уравнения (33.30) и (33.31) впервые были подробно рассмотрены и численно решены для случая изотопического дефекта в кремнии в работе Даубера и Элиота [137]. С тех пор были изучены многие случаи, включая изолированные дефекты в кристаллах более низкой симметрии, пары дефектов в кубических кристаллах и т. д. [133]. Эта важная область исследова-

ний нашла отражение также в трудах нескольких конференций последнего времени [126—130].

Для наших целей достаточно того факта, что этот подход дает динамическое обоснование сделанных в § 31 и 32 утверждений о свойствах симметрии, касающихся, в частности, отнесения локальных колебаний к типу $\Gamma^{(v)}$ и связи между зонными колебаниями неидеального и идеального кристаллов путем подчинения представлений. В общем случае для легкой примеси $\epsilon > 0$ в (33.14) среди собственных частот и векторов уравнения (33.30) имеется решение, соответствующее локальным колебаниям, тогда как для тяжелой примеси могут возникать резонансные колебания. В обоих случаях нарушение симметрии допускает существование также квазиконтинуума колебаний, эквивалентного колебаниям идеальной решетки.

§ 34. Инфракрасное поглощение в возмущенной системе

Теорию инфракрасного поглощения света фононами в идеальном кристалле, изложенную в § 2, можно применить и к случаю кристалла с дефектами. Мы рассмотрим только случай изолированного точечного изотопического дефекта, обсуждавшийся в § 33. Основное, что нам понадобится при этом из § 2, — полуклассическая теория излучения, которая позволит ввести оператор момента, аналогичный (2.33), хотя, разумеется, трансляционная симметрия (периодичность) оказывается нарушенной. Тогда можно ожидать, что вероятность перехода с поглощением инфракрасного света будет пропорциональной матричному элементу типа (2.34). Мы можем также ожидать, что локальные колебания (если они существуют) и зонные колебания будут активны в инфракрасном поглощении, если они обладают симметрией $\Gamma^{(v)}$, необходимой для взаимодействия с электромагнитным полем. Перейдем к краткому изложению теории.

Рассмотрим процесс оптического поглощения, в результате которого кристалл совершает переход из основного колебательного состояния $|g\rangle$ в некоторое возбужденное колебательное состояние $|e\rangle$. Возмущение, вызывающее этот переход, в полуклассическом приближении имеет вид

$$\mathcal{H}' = \frac{e\hbar}{mc} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{A} \approx \frac{e\hbar}{mc} \mathcal{E} \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}},$$

где $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ — вектор поляризации электромагнитной волны, а $\boldsymbol{\mu}$ — соответствующий дипольный момент. Матричный элемент перехода

$$\mathcal{M} \sim \langle e | \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} | g \rangle. \quad (34.1)$$

Оператор $\boldsymbol{\mu}$ преобразуется как полярный вектор:

$$\boldsymbol{\mu} \sim \Gamma^{(v)}, \quad (34.2)$$

поэтому на основании теоремы Вигнера — Экарта заключаем, что одноквантовый переход из начального (основного) состояния симметрии $\Gamma^{(1+)}$ разрешен в любое возбужденное состояние симметрии $\Gamma^{(\varphi)}$. Например, в неидеальных кристаллах с пространственной симметрией алмаза и каменной соли колебания симметрии $\Gamma^{(15-)}$ являются активными в инфракрасном поглощении. Отсюда на основании результатов § 31 и 32 заключаем, что локальное колебание в случае изотопического дефекта замещения должно проявляться в спектре. Активными будут также зонные колебания, принадлежащие к $\Gamma^{(15-)}$. Так как зонные колебания по существу образуют сплошной спектр, то выделение из континуума всех состояний симметрии $\Gamma^{(\varphi)}$ приводит к появлению некоторого весового множителя.

Количественная теория подтверждает эти соображения. Предположим, что изотопический дефект заряжен, а все атомы матрицы нейтральны. Пусть $\mathbf{u}(0)$ — вектор смещения примеси, расположенной в начале координат в возмущенном кристалле. Тогда дипольный момент, индуцируемый колебаниями, равен

$$\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{u}(0), \quad (34.3)$$

а матричный элемент перехода (34.1)

$$\mathcal{M} \sim \langle e | \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{u}(0) | g \rangle. \quad (34.4)$$

Силу осциллятора f для однофононного поглощения можно определить следующим образом:

$$f = \frac{2M\omega}{\hbar} |\mathcal{M}|^2, \quad (34.5)$$

где M — масса примеси. Согласно (33.16), смещение атома в начале координат можно представить в виде

$$\mathbf{u}(0) = \sum_j \boldsymbol{\omega}(j|0) q_j. \quad (34.6)$$

Тогда можно показать, используя условия нормировки и (34.6), что

$$f \sim \frac{1}{3M} \sum_{\alpha} |\omega_{\alpha}(j|0)|^2. \quad (34.7)$$

Для локального колебания

$$\sum_{\alpha} |\omega_{\alpha}|^2 \sim 1/M, \quad (34.8)$$

следовательно,

$$f \sim 1.$$

Для зонных колебаний в силу их волнового характера смещение каждого атома содержит множитель порядка $|NM|^{-1/2}$. Следовательно, в этом случае

$$\sum_{\alpha} |\omega_{\alpha}|^2 \sim 1/rMN. \quad (34.9)$$

Кроме того, зонные колебания характеризуются функцией распределения частот

$$g(\omega), \quad (34.10)$$

определенной в т. 1, § 106. Для неидеального кристалла мы можем взять ту же функцию распределения зонных частот, что и для идеального. При этом предположении сила осциллятора f для поглощения в интервале $\Delta\omega$ около частоты ω имеет вид

$$f \sim \frac{M}{3} \frac{1}{rMN} g(\omega) \Delta\omega, \quad \text{или} \quad \frac{f}{\Delta\omega} \sim \frac{1}{3rN} g(\omega). \quad (34.11)$$

Коэффициент поглощения в двух рассматриваемых случаях можно записать следующим образом:

$$\text{локальное колебание: } K(\omega) = \frac{2\pi^2}{nc} \delta e^2 \frac{\gamma(\omega)}{M}, \quad (34.12)$$

где $\gamma(\omega)$ — некоторая функция, характеризующая форму линии локального колебания с учетом ее ширины;

$$\text{зонные колебания: } K(\omega) = \frac{2\pi^2}{3nc} \delta e^2 \frac{1}{MN} g(\omega). \quad (34.13)$$

В формулах (34.12) и (34.13) n — коэффициент преломления, δ — концентрация примесей.

Отметим важные свойства поглощения света локальными и зонными колебаниями, существенным образом связанные с симметрией. В случае чисто изотопического дефекта локальное колебание всегда активно в однофононном инфракрасном поглощении, поскольку оно обладает симметрией $\Gamma^{(v)}$. Из зонных колебаний активны те, которые относятся к представлению $\Gamma^{(v)}$. В силу этого коэффициент поглощения пропорционален функции распределения частот «активных» колебаний, так что целесообразно

$$\text{заменить } g(\omega) \text{ на } g'_v(\omega), \quad (34.14)$$

где $g'_v(\omega)$ — функция распределения частот зонных колебаний, принадлежащих векторному представлению $\Gamma^{(v)}$ группы симметрии примесного узла в возмущенном кристалле. Таким образом, коэффициент однофононного поглощения в кристалле с легким изотопическим дефектом должен состоять из узкого интенсивного пика поглощения на локальном колебании и

сопровождающего его сплошного спектра, структура которого отражает функцию распределения $g'_v(\omega)$. Для тяжелого дефекта в области зонных колебаний должен наблюдаться широкий пик, отвечающий квазилокальному колебанию; последнее наблюдается совместно с зонными колебаниями, имеющими ту же симметрию $\Gamma^{(v)}$.

Проиллюстрируем указанные особенности на примере инфракрасного спектра кремния, легированного бором и фосфором (фиг. 31) [138—140]. В области энергий ниже $\hbar\omega_m$ наблюдается возрастание поглощения по сравнению с чистым кристаллом. Поглощение в этой области ($\hbar\omega < \hbar\omega_m$) обусловлено зонными колебаниями, которые становятся активными благодаря дефектам. На фиг. 32 приведены результаты анализа спектров и дано сопоставление их особенностей с критическими точками вычисленного фононного спектра кремния. Заслуживает внимания также общее согласие функции распределения частот с формой спектра.

Отождествление локальных колебаний, обусловленных примесью бора, облегчается наличием двух изотопов B^{10} и B^{11} ; соответствующая классификация полос показана на фиг. 31.

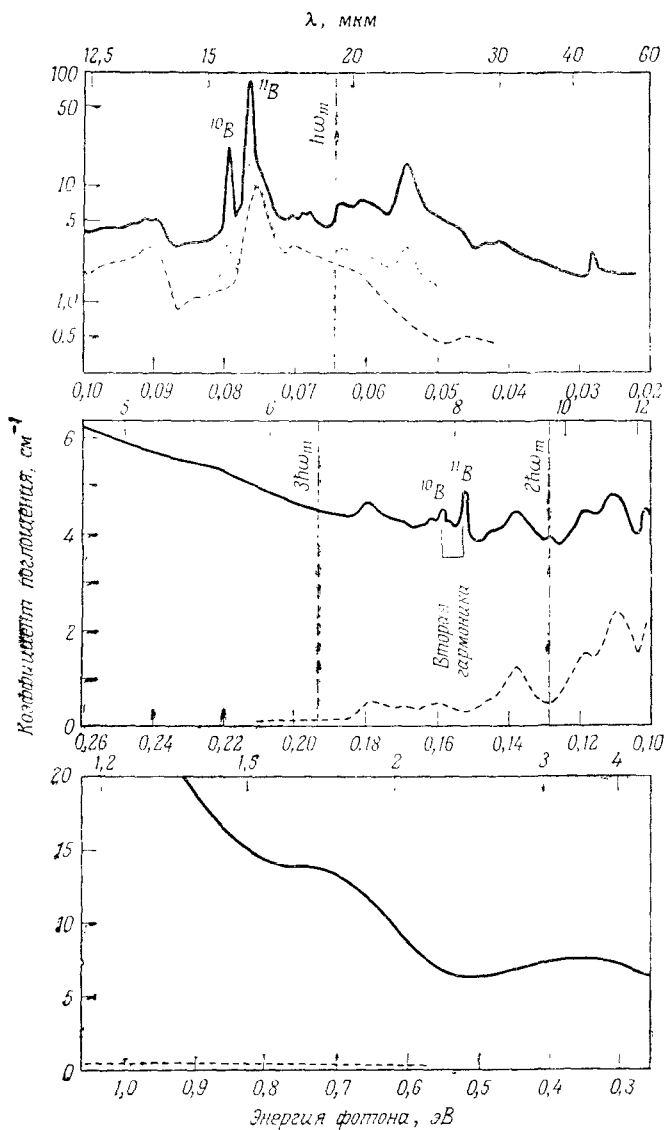
Согласие с экспериментом могло бы быть улучшено, если бы при вычислении функции распределения частот учитывались правила отбора, т. е. если бы вычислялась функция $g'_v(\omega)$, а не $g(\omega)$.

Исследования подобного типа развивались в последнее время по ряду направлений, из которых мы упомянем лишь некоторые. В § 31 и 32 указывалось, что все колебания неидеальной решетки — как локальные, так и зонные — следует классифицировать по отношению к группе симметрии примесного узла

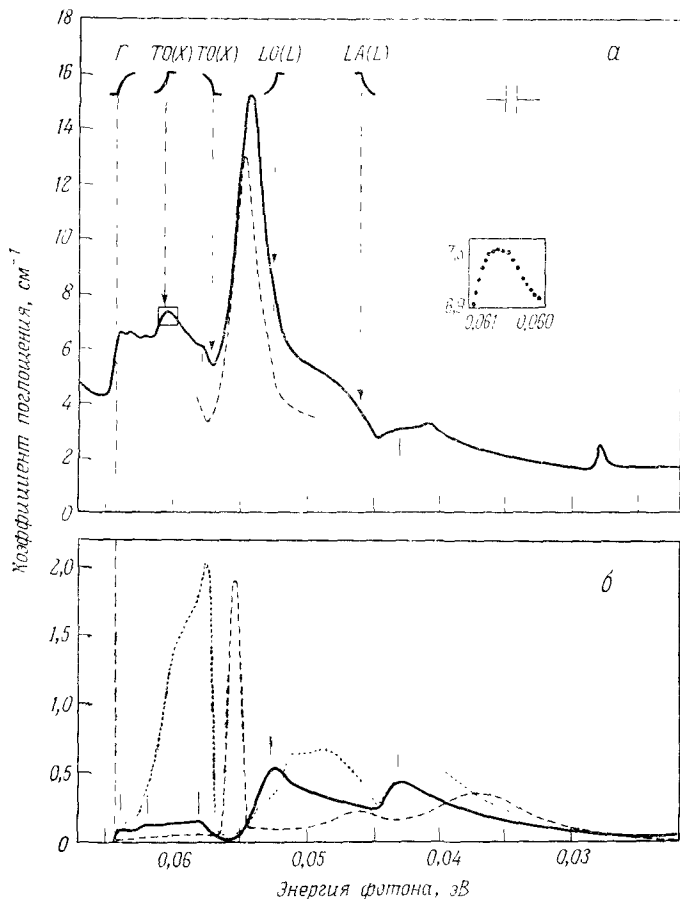
$\mathfrak{F}\left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix}\right)$. Точно так же, как в теории идеальных решеток или

молекулярных колебаний, в более высоких порядках все эти колебания могут давать составные тона или обертоны. Условие, необходимое для их проявления в инфракрасных спектрах, заключается в том, что произведение представлений $D^{(j)} \otimes D^{(j')}$ для возбужденного состояния (т. е. для составных тонов или обертонов) должно содержать $\Gamma^{(v)}$. Для примесей бора и лития в кремнии [141] развита детальная динамическая теория, которая дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом для интегральной интенсивности и спектральной зависимости коэффициента поглощения.

Были изучены также эффекты, обусловленные парами близко расположенных примесей в кристаллах типа алмаза [142]; например, развита теория локальных колебаний и инфракрасного



Фиг. 31 Спектр инфракрасного поглощения кремния, легированного бором и фосфором в концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (сплошная кривая) и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (пунктирная кривая). Для сравнения штриховой линией показан спектр поглощения чистого кремния [140].



Фиг. 32. *а* — поглощение в области зонных колебаний в кремнии, легированном бором и фосфором в концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; температура: 290 К (сплошная кривая), 80 К (штриховая кривая). На вставке показаны экспериментальные результаты в области поперечных оптических колебаний. Показано положение и форма критических точек [91]; *б* — теоретический спектр поглощения кремния с примесью бора (сплошная кривая), фосфора (пунктирная кривая) и с «эффективной» изотопической примесью с $\varepsilon = -1,345$ [140].

поглощения в кремнии, содержащем пары В—Li. В этом случае группа симметрии центра зависит от постулируемой структурной модели дефекта. Если пара В—Li замещает атомы решетки в двух ближайших узлах, то группой симметрии примесного комплекса является C_{3v} с представлениями активных колебаний

$$\Gamma^{(v)}(C_{3v}) = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(3)}$$

тогда как для пары типа «примесь замещения — примесь внедрения» симметрия повышается до T_d . Читатели, интересующиеся деталями, в частности использованном свойстве симметрии для факторизации матрицы функции Грина, должны обратиться к оригинальным работам. Решающую роль играет реальная симметрия комплекса (C_{3v} или T_d).

Заметно меньше число работ, посвященных изотопическим примесям в кристаллах типа каменной соли. До настоящего времени наиболее изученным дефектом в этих кристаллах остается U -центр¹⁾. Недавно появилось также большое число работ, в которых изучаются молекулярные примеси в кристаллах этого типа (например, OH^- в KCl). Поскольку эти вопросы далеко выходят за рамки нашей темы, мы сошлемся лишь на литературу [126, 128—130]²⁾.

§ 35. Комбинационное рассеяние света в возмущенной системе

Теория комбинационного рассеяния света изолированным точечным дефектом в неидеальном кристалле может быть развита, как и для идеальных кристаллов, с использованием различных подходов, включая методы теории многих тел (функции отклика), обычную теорию возмущений и т. д. Мы ограничимся, однако, лишь несколькими замечаниями относительно тех аспектов комбинационного рассеяния, которые связаны со свойствами симметрии.

Напомним, что, согласно теории поляризуемости (обобщенной теории Плачека), изложенной в § 3, мы можем определить оператор поляризуемости системы, взаимодействующей с электромагнитным полем. В частности, весь вывод выражения (3.45) можно проделать так же, как для чистого кристалла, за исключением тех результатов, которые определяются трансляционной симметрией и приводят к зависимости оператора поляризуемости $P(\mathbf{R})$ от волнового вектора. Однако использованное при выводе (3.45) адиабатическое приближение и связанные с ним предположения разумно перенести на случай возмущенной системы. Это означает, что основная структура теории, изложенной в § 3, сохраняется и для кристалла с дефектами, так что комбинационное рассеяние света на фононах мы можем описывать в рамках теории, в которой оператор $P(\mathbf{R})$ разлагается в ряд Тейлора по нормальным координатам и подставляется в (3.45), причем последовательные члены ряда описывают 1-, 2-... фононные процессы.

¹⁾ Изучение U -центров активно продолжается [143, 144]; см. также [130].

²⁾ В последние годы в этом направлении выполнено большое число экспериментальных и теоретических работ; см. обзоры [187, 188], посвященные соответственно инфракрасному поглощению и комбинационному рассеянию на примесных центрах. — *Прим. ред.*

Напомним прежде всего, что оператор поляризуемости $P(R)$ для нерезонансного рассеяния имеет вид симметричного тензора второго ранга. Это следует из обобщенной теории Плачека и, по-видимому, может быть показано и в рамках микроскопической теории. Тогда

$$P(R) \sim \Gamma_{(2)}^{(g)}. \quad (35.1)$$

Из (35.1) следует основное правило отбора для комбинационного рассеяния в неидеальных кристаллах. Отождествление или предсказание спектров на этом уровне — задача не более сложная, чем для изолированной молекулы. В кубическом кристалле

$$P(R) \sim \Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)}. \quad (35.2)$$

Соответственно мы заключаем, что комбинационное рассеяние в возмущенном кристалле происходит на тех зонных колебаниях, которые принадлежат к любому из активных колебаний (35.2). Этот вывод справедлив, очевидно, для рассеяния как первого, так и последующих порядков.

Естественно, комбинационное рассеяние определяется, как и в (3.45), матричным элементом

$$\langle \chi_{\bar{n}} | P(R) | \chi_n \rangle, \quad (35.3)$$

и анализ правил отбора сводится к выяснению того, отличен ли от нуля этот матричный элемент для переходов между определенными колебательными состояниями $|\chi_n\rangle$ и $|\chi_{\bar{n}}\rangle$ в возмущенном кристалле.

В случае кубического кристалла с точечной симметрией O_h относительно примесного узла имеется правило взаимного исключения для локального колебания: поскольку (в соответствии с результатами § 31, 32) его симметрия есть $\Gamma^{(g)}$, оно может быть активным в инфракрасном поглощении, но запрещено в комбинационном рассеянии.

Количественная теория комбинационного рассеяния на изолированном изотопическом дефекте в кристаллах типа алмаза развита Нгуен Ксуан Ксыном¹⁾. В случае щелочногалогидных кристаллов (со структурой NaCl) приближение изотопической примеси может оказаться нереалистическим, поскольку весьма распространенным типом дефектов в этих структурах являются молекулярные примеси (например, $KCl-OH^-$, $KCl-NO_2^-$ и т. д.) и их анализ требует изучения молекулы в кристалле. Тем, кто заинтересован в дальнейшем изучении этих вопросов, мы рекомендуем сборники трудов [126—130]. Микроскопическая теория комбинационного рассеяния в примесном кристалле, являющаяся обобщением экситонной теории, изложенной в § 6, д,

¹⁾ N. X. Xinh (не опубликовано), цитируется в работе [133], см. также Westinghouse Research Laboratories paper 65-9F5-442, p. 8.

развита Гангулы и Бирманом [145] и Мулацци [146], но до сих пор не проверялась экспериментально на кристаллах со структурой алмаза или каменной соли. Теория поляризуемости для примесного комбинационного рассеяния обсуждается в работе Лея и Сигети [147].

§ 36. Нарушение симметрии и индуцированное решеточное поглощение и рассеяние света

Весьма интересным и мощным методом исследования оптических свойств кристаллов является использование обобщенных внешних напряжений — электрических и магнитных полей или механических напряжений — и изучение изменений спектров инфракрасного поглощения или комбинационного рассеяния. Для малых напряжений главный эффект при этом связан с нарушением симметрии.

Пусть группа пространственной симметрии идеального кристалла, описываемого гамильтонианом \mathcal{H} , есть $\mathcal{G}(\mathcal{H})$, а группа пространственно-временной симметрии есть $\mathcal{G}(\mathcal{H})$. Пусть обобщенное напряжение \mathbf{S} характеризуется пространственной симметрией (инвариантной группой) $\mathcal{G}(\mathbf{S})$ или пространственно-временной группой $\mathcal{G}(\mathbf{S})$. Тогда в присутствии напряжения полная пространственная группа системы есть

$$\mathcal{G}_{\text{полн}} = \mathcal{G}(\mathcal{H}) \cap \mathcal{G}(\mathbf{S}), \quad (36.1)$$

а полная пространственно-временная группа есть

$$\mathcal{G}_{\text{полн}} = \mathcal{G}(\mathcal{H}) \cap \mathcal{G}(\mathbf{S}). \quad (36.2)$$

Таким образом, полная группа симметрии определяется пересечением двух групп симметрии, т. е. содержит элементы, являющиеся общими у этих двух групп. Как правило, группа $\mathcal{G}(\mathbf{S})$ имеет более низкую симметрию, чем группа $\mathcal{G}(\mathcal{H})$, и часто является подгруппой последней. В этом случае симметрия системы понижается. В соответствии с леммой о существенном вырождении все свойства системы следует классифицировать по группе $\mathcal{G}_{\text{полн}}$ и ее неприводимым представлениям. Основным интерес представляют свойства двух типов: либо тензорные характеристики, определяющие макроскопический отклик системы, а также члены разложения ковариантных величин, либо свойства типа правил отбора для переходов между различными состояниями, соответствующими новой симметрии $\mathcal{G}_{\text{полн}}$.

а. Нарушение симметрии. В качестве примера рассмотрим случай, изученный в работе [148], когда электрическое поле приложено к кристаллу алмаза. Пусть электрическое поле направлено параллельно оси $[0\ 0\ 1]$ куба. Напряженность электриче-

ского поля \mathcal{E} является полярным вектором. В изотропном пространстве он преобразуется подобно трем компонентам сферической гармонике $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, образующим базис неприводимого представления $D^{(l=1)}$ группы O_3 (или SU_2). Инвариантной группой электрического поля \mathcal{E} является группа всех операций, состоящих из поворотов вокруг вектора \mathcal{E} и отражений в плоскостях, проходящих через \mathcal{E} . Определенная таким образом группа представляет собой двумерную группу поворотов и отражений O_2 с осью z выбранной вдоль вектора \mathcal{E} электрического поля. Группа O_2 имеет бесконечный порядок и счетное множество одно- и двумерных представлений [149].

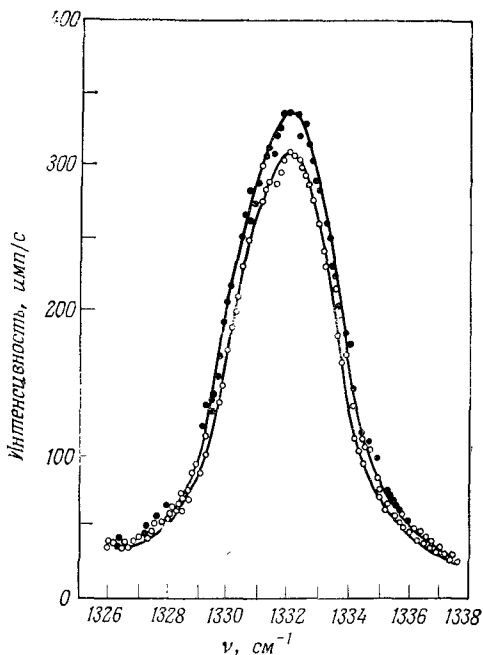
Если электрическое поле приложено параллельно оси z в кристалле алмаза, то группа полной симметрии определяется пересечением групп

$$\mathcal{G}_{\text{полн}} = O_h^7 \cap O_2 = C_{4v}. \quad (36.3)$$

Если поле приложено вдоль направления $[001]$ кристалла, то полная симметрия определяется множеством всех поворотов вокруг оси z , т. е. соответствует точечной группе C_{4v} (см. табл. 1). Тем самым мы имеем понижение симметрии, так сказать, с обеих сторон, поскольку C_{4v} есть подгруппа как O_2 , так и O_h^7 . Таким образом, в присутствии электрического поля в кристалле алмаза мы должны переклассифицировать все колебания в соответствии с новой группой симметрии C_{4v} . Используя таблицы подчинения, легко показать, что для активного в комбинационном рассеянии колебания

$$\Gamma^{(25^+)} \text{ группы } O_h^7 \downarrow B_2 \oplus E \text{ группы } C_{4v}. \quad (36.4)$$

Таким образом, приложенное электрическое поле расщепляет трижды вырожденное колебание $\Gamma^{(25^+)}$ на две компоненты, одна из которых поляризована параллельно полю, а другая — перпендикулярно. Это расщепление, по-видимому, не наблюдалось непосредственно, однако косвенные доказательства его наличия были обнаружены Анастасакисом, Филлером и Бурстейном [148]. Они наблюдали уширение линии комбинационного рассеяния при наложении электрического поля на кристалл алмаза (фиг. 33). Механизм уширения линии в этом случае не был количественно проанализирован (хотя существует теория подобных эффектов в инфракрасном поглощении [150]), поэтому не очевидно, что обнаруженное уширение должно быть обязательно приписано расщеплению, обусловленному нарушением симметрии. К уширению линии могут также приводить другие механизмы, например ангармонические взаимодействия и (или) дипольные моменты более высоких порядков, подверженные влиянию внешнего электрического поля,



Фиг. 33. Влияние электрического поля на спектр комбинационного рассеяния первого порядка в алмазе. Светлые кружки — без поля; темные — в поле $E_A = 1,33 \cdot 10^5$ В/см, параллельном оси [001]. Использована геометрия рассеяния назад. Уширение может свидетельствовать об эффектах нарушения симметрии [148].

б. Морфические эффекты. При макроскопическом (феноменологическом) описании комбинационное рассеяние света обусловлено модуляцией тензора поляризуемости среды. Напомним обсуждение этого вопроса в § 3, в особенности уравнение (3.58). Эффекты нарушения симметрии подобного типа были названы Бурстейном и др. [151] «морфическими» эффектами. Члены наименьших порядков в разложении \mathbf{P} можно получить в данном случае, рассматривая зависимость поляризуемости от смещений (выделяя, в частности, активное в комбинационном рассеянии нормальное колебание $Q^{(j)}$) и от электрического поля \mathcal{E} :

$$\mathbf{P}(\mathcal{E}, Q) = \mathbf{P}^0 + \mathbf{P}^{(1,0)} : \mathcal{E} + \mathbf{P}^{(0,1)} : Q^{(j)} + \mathbf{P}^{(1,1)} : \mathcal{E}Q^{(j)} + \\ + \mathbf{P}^{(2,0)} : \mathcal{E}\mathcal{E} + \dots \quad (36.5)$$

Следует иметь в виду, что мы рассматриваем (36.5) как формулу для поляризуемости кристалла алмаза. Тогда разложение

(36.5) должно отвечать требованиям, накладываемым кристаллической симметрией алмаза, т. е. каждый член разложения должен преобразовываться как \mathbf{P} на группе O_h при преобразованиях $Q^{(j)}$ и \mathcal{E} . Рассмотрим несколько членов в (36.5). Член типа

$$\mathbf{P}^{(1, 1)} : \mathcal{E}Q^{(j)} \quad (36.6)$$

можно было бы считать ответственным за модулированное полем комбинационное рассеяние. Однако структура этого члена должна быть совместимой с ковариантностью тензора второго ранга \mathbf{P} , который в случае решетки алмаза преобразуется по прямой сумме:

$$P \sim \Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus \Gamma^{(25+)}. \quad (36.7)$$

Но \mathcal{E} преобразуется как полярный вектор:

$$\mathcal{E} \sim \Gamma^{(15-)}, \quad (36.8)$$

а активное в комбинационном рассеянии колебание

$$Q^{(j)} \sim \Gamma^{(25+)}. \quad (36.9)$$

Следовательно, член типа (36.6) преобразуется по прямому произведению

$$\Gamma^{(15-)} \otimes \Gamma^{(25+)}, \quad (36.10)$$

которое явно не может содержать ни одной из компонент \mathbf{P} , поскольку все они являются четными согласно (36.7). Таким образом, в случае алмаза мы не можем построить ковариантную величину типа $[\mathbf{P}]$ из членов (34.6), поэтому

$$\mathbf{P}^{(1, 1)} = 0. \quad (36.11)$$

Для описания модуляции комбинационного рассеяния приложенным полем необходимо рассматривать член

$$\mathbf{P}^{(2, 1)} : \mathcal{E}\mathcal{E}Q^{(j)}. \quad (36.12)$$

Этот член преобразуется как

$$[\Gamma^{(15-)}]_2 \otimes \Gamma^{(25+)}, \quad (36.13)$$

следовательно, коэффициенты $\mathbf{P}^{(2, 1)}$ должны быть отличны от нуля, поскольку (36.13) содержит (36.7). Действительно, приведение (36.13) дает

$$\Gamma^{(1+)} \oplus \Gamma^{(12+)} \oplus 2\Gamma^{(15+)} \oplus 3\Gamma^{(25+)}. \quad (36.14)$$

Следовательно, компоненты выражения (36.12) могут быть использованы для построения ковариантных величин типа $[\mathbf{P}]$.

Таким образом, этот член может вызывать модулированное полем комбинационное рассеяние. Другие примеры приведены в работе [151]. Важный качественный эффект, предсказанный теорией, заключается в появлении определенных членов в тензоре комбинационного рассеяния, обусловленных только внешним полем. Так, авторы работы [151] предсказали появление рассеяния с определенной поляризацией, обусловленного эффектом второго порядка (36.12); наблюдение подобного рассеяния могло бы послужить проверкой этого механизма. Экспериментальных подтверждений этого явления, по-видимому, еще не получено.

Другой эффект нарушения симметрии, обусловленный постоянным электрическим полем в кристаллах типа алмаза, заключается в появлении индуцированного инфракрасного поглощения первого порядка. В идеальном кристалле алмаза колебание с $\mathbf{k} = \Gamma$ обладает симметрией $\Gamma^{(25+)}$ и поэтому неактивно в инфракрасном поглощении. Возвращаясь к § 4, мы должны разложить оператор дипольного момента (4.10) в смешанный ряд по нормальной координате $Q^{(j)}$ и приложенному электрическому полю \mathcal{E} . Записывая разложение в символической форме

$$\mu = \mu^0 + \mu^{(1,0)}Q + \mu^{(0,1)}\mathcal{E} + \mu^{(1,1)}\mathcal{E}Q + \dots, \quad (36.15)$$

мы получаем возможные матричные элементы вида

$$\mu^{(1,1)}\mathcal{E} \langle \chi_{v\bar{k}} | Q | \chi_{v\bar{k}} \rangle, \quad (36.16)$$

которые появятся в (4.11). Оператор μ в алмазе преобразуется по представлению $\Gamma^{(v)}$, т. е. по $\Gamma^{(15-)}$, поэтому каждый отличный от нуля член в (36.15) должен преобразовываться по $\Gamma^{(15-)}$. Очевидно, член

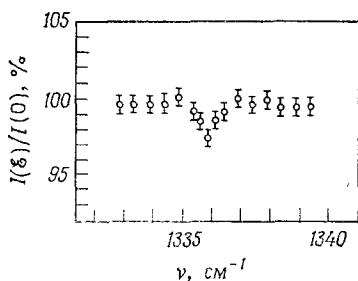
$$\mu^{(1,1)}\mathcal{E}Q^{(j)} \quad (36.17)$$

удовлетворяет этому требованию, так как

$$\mathcal{E}Q^{(j)} \sim \Gamma^{(15-)} \otimes \Gamma^{(25+)} \sim \Gamma^{(15-)}, \quad (36.18)$$

если $Q^{(j)}$ — активное в комбинационном рассеянии колебание. Следовательно, матричный элемент (36.16) должен быть отличен от нуля благодаря связи колебания $\Gamma^{(25+)}$ с электрическим полем, характеризуемой параметрами $\mu^{(1,1)}$. Подобное индуцированное электрическим полем инфракрасное поглощение на однофононной частоте $\Gamma^{(25+)}$, вероятно, наблюдалось в работе [152], где наряду со сдвигом положения пика в комбинационном рассеянии сообщается также о наблюдении поглощения, индуцированного полем (фиг. 34). Дальнейшие исследования поглощения, индуцированного полем или механическими напряжениями, несомненно, будут развиваться в будущем.

В кристаллах типа каменной соли Γ -фонон имеет нечетную симметрию $\Gamma^{(15-)}$ и поэтому активен в инфракрасном поглощении, но запрещен в комбинационном рассеянии. Как и раньше, соображения симметрии позволяют понять явления, связанные с нарушением симметрии, обусловленным внешними возмущениями. Как и в случае алмаза, электрическое поле вдоль оси



Фиг. 34 Нарушение симметрии, вызванное электрическим полем и оптическое поглощение в алмазе [153]

куба $[001]$ понижает симметрию системы до C_{4v} . Тогда симметрия фонона $\Gamma^{(15-)}$ понижается до

$$\Gamma^{(15-)} \text{ группы } O_f \downarrow A_1 \oplus E \text{ группы } C_{4v}. \quad (36.19)$$

Но на группе C_{4v} компоненты тензора поляризуемости \mathbf{P} преобразуются как

$$\mathbf{P} \sim 2A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E. \quad (36.20)$$

Следовательно, симметрия допускает появление индуцированного полем комбинационного рассеяния на инфракрасной частоте, т. е. компоненты A_1 и E в (36.19) становятся наблюдаемыми в комбинационном рассеянии. Адекватной динамической теории, способной описать величину эффекта, форму линий и т. п., еще не существует. Индуцированное полем комбинационное рассеяние в кристаллах каменной соли до сих пор не наблюдалось, однако явные экспериментальные доказательства его существования найдены в структуре перовскитов [154, 155]. Была развита также теория этого эффекта, хорошо согласующаяся с экспериментом [156].

До настоящего времени ни для алмаза, ни для каменной соли не проведено исследований влияния магнитного поля на комбинационное рассеяние или инфракрасное поглощение¹⁾.

Подобными и, возможно, еще более важными являются эф-

¹⁾ В работе [157] проведено изучение влияния магнитного поля на комбинационное рассеяние в кристалле CdS.

факты, обусловленные внешними напряжениями. В действительности изучение фотоупругости кристаллов типа алмаза и каменной соли имеет весьма долгую историю, но в старых работах основное внимание уделялось измерению макроскопических констант типа коэффициента фотоупругости. Эта потенциально весьма многообещающая область недавно начала активно изучаться [158,159].

Другие еще более тонкие аспекты нарушения симметрии могут быть изучены путем приложения к кристаллу градиентов внешних сил. Вместо разложения дипольного момента или тензора поляризуемости по напряжению в этом случае в разложение входят производные по пространственным координатам, являющиеся тензорами более высоких порядков. Например, производная тензора напряжения по пространственной координате является тензором третьего ранга, симметричным по первым двум индексам. Исключительные возможности этих методов были отмечены в работах Хэмфрейса и Марадудина [160] и Беренсон [73], указавших на тесную связь возникающих в этой проблеме тензоров рассеяния с коэффициентами Клебша — Гордана.

Этими замечаниями о нарушениях симметрии мы заканчиваем книгу. Как правило, симметрия полностью не нарушается, но при наличии внутренних и внешних напряжений возникает новая группа симметрии, которая и определяет свойства системы.

Прошлое, настоящее, будущее

а. При составлении плана этой книги автор внимательно изучил состояние знаний и их развитие в тех областях, которые должны были найти отражение в книге. Учитывая разный уровень сложности различных аспектов изучаемой проблемы, автор стремился изложить их с единых позиций в такой форме, которая могла бы послужить основой для дальнейших исследований.

С самого начала было ясно, что наиболее зрелой и даже в известной степени классической областью является теория кристаллических пространственных групп. Достаточно упомянуть широко известные работы Шенфлиса [161] и Федорова [162] по классификации трехмерных пространственных групп и работы Букарта, Смолуховского и Вигнера [66] и Зейтца [163] по классификации их неприводимых представлений. Общие методы получения правил отбора в теории пространственных групп были развиты значительно позднее, но они также представляют собой ясные решения четко поставленных задач теоретической физики. Несмотря на имеющуюся литературу, посвященную этому аспекту приложений теории групп в физике, и наличие нескольких прекрасных учебников, в которых теория групп излагается специально для физиков, эта теория удивительно мало используется в повседневной работе теми физиками, от которых можно ожидать понимания и применения теории групп в той же степени, как и теории возмущений в ее старой или современной (многочастичной) форме. В соответствии с этим автор ставил перед собой задачу дать ясное и подробное изложение методов теории групп, целью которого было помочь читателю преодолеть предубеждения или затруднения в понимании и применении этих методов. Это означало, в частности, включение доказательств ряда важных положений, которые так часто оставляют читателю вместе с фразой «легко доказать», тогда как читатель не имеет для этого достаточных технических навыков или уверенности. Но, естественно, мы должны были предполагать определенный уровень предварительных знаний по основам теории групп в

пределах обычного университетского курса теоретической физики, такого, как, например, в книгах Ландау и Лифшица [164, 165].

Таким образом, мы прежде всего поставили задачу рассмотреть теорию структуры кристаллических пространственных групп и их неприводимых представлений. При этом предполагалось, что читатель достаточно подготовлен, чтобы следить за последовательным изложением теории, довольно тесно связанной с обычной теорией конечных групп и ее приложений. В начальной части книги (т. 1, § 1—65) мы постепенно вводим основные понятия: мы строим неприводимые представления пространственных групп методом, представляющим собой по существу индукцию от подгруппы, хотя и не даем априорного абстрактного определения индукции; она появляется скорее как необходимое следствие непосредственного и систематического описания неприводимых представлений. Далее мы формально определяем процедуру индукции для неприводимых представлений $D^{(\star k)}(l)$ и характеров $\chi^{(\star k)}(l)$. После того как эти вопросы развиты до уровня, на котором читатель должен уверенно ориентироваться в структуре представлений и характеров, мы вводим проективные представления. Это позволяет дать более компактное и экономное описание разрешенных представлений $D^{(k)}(m)$ которые могут быть использованы для индуцирования неприводимых представлений $D^{(\star k)}(j)$.

Затем в т. 1, § 52—65, вычисляются коэффициенты приведения. Последние представляют собой члены рядов Клебша — Гордана. Более важно то, что они прямо дают правила отбора для физических процессов, например для оптических переходов. Мы сравниваем различные методы получения коэффициентов приведения и показываем их эквивалентность. Таким образом, любой метод при правильном использовании дает верный ответ, но читатель должен быть уверен, что он знает совершенно точно, каково это «правильное использование», так как в противном случае можно получить ошибочные результаты. Это объясняется в т. 1, § 64.

В этой же части обсуждается вычисление коэффициентов Клебша — Гордана для пространственных групп. Эти величины содержат наиболее полную и детальную информацию, которую можно получить для какой-либо группы, и позволяют максимально использовать симметрию нужных величин, будь то собственная функция (собственный вектор) или другие величины. Зная эти коэффициенты, в удачных случаях можно осуществить полное разбиение матричного элемента или аналогичной величины на сумму произведений двух сомножителей, один из которых связан с симметрией и представляет собой коэффициент

Клебша — Гордана, а другой является приведенным матричным элементом, зависящим от конкретного вида взаимодействия.

Интерес к этому материалу должен, по-видимому, поддерживаться известными из учебников [149, 164, 165] идеями о важной роли симметрии при определении правильных линейных векторных пространств, лежащих в основе любого расчета. Поскольку эти главы посвящены в основном математическим проблемам, хотя и изложенным с точки зрения физика, их результаты являются общими и самостоятельными независимо от приложений. Они могут найти применение в проблеме фазовых переходов, сопровождающихся изменением симметрии, в зонной электронной теории, в теории обусловленных электронными переходами оптических свойств и в задачах электрон-фононного взаимодействия и процессов рассеяния, включая явления переноса. При непосредственном обобщении этих результатов они могут быть применены к проблемам магнитных кристаллов, спиновых волн и т. д. Мы надеемся, что изложенные здесь основы теории позволят читателю легко освоить эти обобщения.

Далее мы обращаемся к физической проблеме, представляющей для нас основной интерес, — к динамике решетки. При обычном изложении этого вопроса [18, 32] симметрия кристалла рассматривается отдельно. Мы же развиваем здесь теорию (т. 1, § 66—86), основанную на подходе, в котором симметрия тесно переплетена с физикой. Собственные векторы динамического уравнения образуют неприводимые линейные векторные пространства, т. е. базисы неприводимых представлений. Читатель, способный оценить значение этого простого результата и вытекающих из него следствий, понимает суть применения теории групп в физике. Впервые этот результат был получен Вигнером [166] для более простой проблемы молекулярных колебаний, но вскоре был обобщен Зейтцем и др. [167] на случай кристаллов.

Для полного выявления смысла этого утверждения мы изучаем его во всех деталях, реально проводя преобразования, необходимые для получения симметризованных нормальных координат, и показывая, как при этом факторизуется динамическая матрица.

После того как введена динамическая матрица, мы должны сосредоточить внимание на динамической симметрии, что означает расширение группы симметрии за счет включения инверсии времени. Этот вопрос вначале обсуждается с точки зрения расширения группы пространственной симметрии с помощью операции комплексного сопряжения, а затем с более современной точки зрения копредставлений Вигнера [149]. Для наиболее рационального использования свойств симметрии по отношению к инверсии времени мы приводим здесь классификацию пред-

ставлений $D^{(*k)}$ (1) согласно новому критерию. Эта классификация, которую предложил Фрей, несколько видоизменена нами в целях удобства ее использования. В остальном обсуждение математических аспектов теории копредставлений носит общий характер и поэтому применимо к любой задаче, симметрия которой определяется пространственно-временной группой \mathcal{G} , в том числе и к рассматриваемой конкретной проблеме вычисления собственных векторов динамической матрицы.

Следующая часть книги связывает воедино многие из полученных до этого формальных результатов. Здесь приводится ряд примеров, показывающих, каким образом симметрия позволяет упростить и рационализировать вычисление ряда инвариантных и ковариантных величин, описывающих важные физические свойства кристалла: гамильтониана, критических точек в функции распределения частот, электрического момента и оператора поляризуемости. Мы проводим вычисления достаточно подробно и поэтому надеемся, что читатель сможет уверенно использовать эти методы в интересующих его новых случаях. Многие из приводимых здесь результатов разбросаны в разных местах в литературе; мы надеемся, что единая точка зрения поможет выявить общность этих методов.

Следующие параграфы посвящены развитию квантовой теории колебаний решетки, а также инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света на фонах. Роль симметрии в подобных задачах хорошо известна. Если структура пространственной группы кристалла, ее представления и коэффициенты приведения известны, то остальное состоит в применении и конкретизации этих результатов в духе методов, используемых в аналогичных проблемах атомной, молекулярной и ядерной физики. Но чтобы представлять себе, как и где применять и конкретизировать методы теории групп, необходимо знать квантовую теорию соответствующих процессов. Здесь возможны различные уровни сложности, но мы использовали в основном гармоническое приближение квантовой теории колебаний решетки, чтобы показать, каким образом можно получить симметрию многофононных состояний в гармоническом приближении. Однако не представляет труда провести обобщение с учетом разрешенных по симметрии ангармонических процессов, если воспользоваться методами, известными из классической теории тензорного анализа. Теория инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния излагается в рамках полуклассической теории излучения, а также с разной степенью глубины и в более современных микроскопических подходах. Во всех случаях эффекты, связанные с симметрией, выделяются в явном виде. Это вновь иллюстрирует нашу стратегию изложения динамической теории в тесном един-

стве с теорией симметрии в отличие от традиционного раздельного изложения.

Причины выбора в качестве основных объектов для приложения теории кристаллов типа алмаза и каменной соли обсуждались выше; они интересны сами по себе как примеры кристаллов, принадлежащих соответственно к несимморфной и симморфной пространственным группам, и в то же время многие кристаллы этих типов находятся сейчас на переднем фронте исследований. Читатель, не пожалевший труда и проследивший за всеми вычислениями правил отбора, проверками действия операции обращения времени и условий совместности, закрепит свои знания материала, приведенного в первом томе. Материал т. 2, § 19—36, посвященный анализу физических процессов, является в известном смысле наиболее злободневным. Исследования дисперсии фононов и оптических свойств многих кристаллов, принадлежащих к указанным группам, активно развиваются. Поэтому часть приведенного материала, например конкретные экспериментальные результаты вместе с их интерпретацией, может оказаться недолговечной. Можно надеяться, однако, что эти результаты, являющиеся примерами наилучших данных, известных в период написания книги, окажутся полезными для иллюстрации методов и результатов анализа, хотя некоторые численные значения или детали интерпретации могут позднее измениться. Здесь мы снова предполагаем, что читатель, желающий глубже изучить эти вопросы, проработает приведенный иллюстративный материал и затем при необходимости приведет свои знания к современному уровню с помощью текущей литературы. Материал этих параграфов должен служить убедительной иллюстрацией полезности теории групп при анализе оптических спектров, в частности правил отбора, предсказания и наблюдения поляризации рассеянного света, особенностей, связанных с критическими точками в функции распределения частот, эффектов нарушения симметрии, приводящих к новым явлениям, а также к проявлению формально запрещенных частот. Следует сделать предостережение: теория групп не дает всей информации, поэтому в реальном исследовании следует точно установить, где нужна динамическая информация типа вычисления дисперсии фононов, относительной энергии различных колебаний, констант экситон-фотонного или экситон-фононного взаимодействия и т. д.

Я надеюсь, что читатель, достигший конца путешествия вместе со мной, убедится в полезности теоретико-групповых методов и с уверенностью будет применять их при исследовании новых проблем.

б. В последнее время наблюдается настоящий взрыв в уровне активности в нескольких областях, рассматриваемых в этой

книге. Пожалуй, наиболее явным примером является рассеяние света, в том числе комбинационное рассеяние на фононах. Международные конференции по этому вопросу [126—128]¹⁾ следуют одна за другой с поразительной регулярностью, и даже в период, когда писалась эта книга, планировался целый ряд менее значительных международных встреч типа коллоквиумов или семинаров [168]. В такой обстановке попытка дать законченную трактовку теоретических или экспериментальных результатов представляется малореалистичной. Экспериментальные данные меняются с усовершенствованием техники, а вслед за ними меняется и интерпретация. Но общетеоретические методы анализа изменяются гораздо медленнее. Квантовая теория, включая многочастичную теорию возмущений, и теория групп остаются основой предсказания, понимания и интерпретации явлений в твердых телах, в том числе динамики решетки и оптических свойств.

Пожалуй, наиболее удивительным фактом с точки зрения предыдущих замечаний о долгой и почетной истории теории групп является быстрый рост числа работ, углубляющих и расширяющих как технику теории групп, так и область ее применения. Сюда относится упоминавшееся в т. 1, § 60, и в т. 2, § 16, развитие надежных методов вычисления коэффициентов Клебша — Гордана для пространственных групп. Все большее значение приобретают методы, использующие теорию проективных представлений и копредставлений. Основы этих методов в теории пространственных групп изложены в т. 1, § 41—44 и 100, но лишь в последнее время достигнут заметный прогресс в реальных расчетах. Некоторая непривычность этих методов, по-видимому, препятствовала в прошлом их широкому использованию, но с накоплением опыта эти трудности должны быть преодолены. Представляется маловероятным, чтобы из этих методов могли вырасти новые физические направления, но, возможно, за счет устранения некоторых сложностей в обозначениях может быть достигнут новый уровень понимания.

Другое сравнительно новое направление в применении теории групп — разработка программ для ЭВМ, облегчающих построение таблиц неприводимых представлений и копредставлений пространственных групп [169], а также анализ на ЭВМ структуры пространственных групп в 1, 2, 3 и 4-мерном пространстве [170]. Разработаны программы решения задач на собственные векторы и собственные значения, обсуждавшихся в т. 1, § 79—85 и 101—103, [171, 172]; эта техника быстро развивается и, несомненно, принесет большую пользу.

¹⁾ См. также труды конференций последнего времени [189, 190]. — *Прим. ред.*

Другим признаком постоянного высокого уровня активности в этой области может служить появление в последнее время нескольких монографий, содержание которых до некоторой степени перекликается с данной книгой. Монография Марадудина, Монтролла, Вейсса и Инатовой [34] освещает очень многие динамические аспекты теории колебаний решетки в гармоническом приближении и содержит прекрасное изложение теории колебаний неидеальных кристаллов, а также многих методов исследования, не обсуждавшихся в данной книге. Монография Пуле и Матье [31] содержит общую теорию групп и полуклассическую теорию инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния; она дает весьма подробное изложение поляризационных эффектов в комбинационном рассеянии и эффектов, обусловленных макроскопическими полями (последний вопрос затронут нами в т. 2, § 5). Обширная монография Брэдли и Крэкнелла [173] по математической теории симметрии кристаллов содержит таблицы, которые могут быть использованы для построения неприводимых представлений и копредставлений всех 230 «серых» кристаллических пространственных групп, а также 1651 магнитной («цветной»), или шубниковской, группы.

Читателю данной книги мы рекомендуем широко использовать эти три монографии, а также упоминавшиеся выше другие книги [18, 32, 68, 149].

в. Необычная активность, наблюдавшаяся сейчас в ряде обсуждавшихся здесь областей динамики решетки, приводит к тому, что любое конкретное предсказание почти наверняка потеряет свою ценность прежде, чем оно появится в печати.

Тем не менее некоторые вопросы следует все же упомянуть. Представляется очевидным, что процессы резонансного рассеяния света будут играть центральную роль в обеспечении новых экспериментальных фактов, требующих объяснения. Развитие этого направления уже привело к тому, что рассеяние света из области спектроскопии, занимающейся исключительно идентификацией фононов и их симметрии, превращается в область исследований микроскопической динамики и основных вопросов взаимодействия света с веществом, использующую рассеяние света как зонд. Можно также ожидать дальнейшего прогресса в изучении коллективных степеней свободы типа упоминавшихся двухфононных связанных состояний. Многообразие различных материалов с разной кристаллической структурой, несомненно, должно привести к открытию новых неожиданных эффектов.

В теории также можно ожидать заметного прогресса, частично под влиянием эксперимента, частично в попытках сформулировать лучшие и более сбалансированные и общие теории, объединяющие динамическую теорию и теорию симметрии. Но,

как и в любой развивающейся области науки, будущее вряд ли можно предсказать с достаточной уверенностью.

История науки учит нас, что если уже имеющиеся основы теории оказываются недостаточными, то необходимо двигаться вперед, одновременно перестраивая те разделы, которые не соответствуют новым данным.

От автора

В период работы над книгой мне оказали значительную помощь многие из моих нынешних и прежних коллег. Я хотел бы особо поблагодарить д-ра А. К. Гапгулы, проф. М. Нусимовича и д-ра У. С. Чо, прочитавших предварительный вариант рукописи и сделавших ряд ценнейших замечаний, которые позволили мне устранить некоторые ошибки. Д-р Р. Беренсон приняла активное участие в подготовке материала, изложенного в т. 1, § 18, 60, и в т. 2, § 16, причем в последнем параграфе изложены в основном ее собственные результаты. Сотрудничество с д-ром Б. Бендовым, д-ром С. С. Тингом и д-ром Р. Зейхером способствовало более глубокому изложению теории.

Часть книги была закончена в период моего пребывания в качестве приглашенного сотрудника Лаборатории физики твердого тела Парижского университета в 1969—1970 гг. Я благодарю проф. П. Нозьера, проф. М. Балканского и проф. М. Хулина за предоставленную мне возможность работать в Париже.

В период работы над книгой научная программа моей группы частично финансировалась Исследовательским отделом Армии США и Лабораторией аэронавтики США, а в самое последнее время — Национальным научным фондом США.

Мне доставляет удовольствие поблагодарить миссис Э. де Кресензо за терпеливую, неутомимую и аккуратную работу по перепечатке большей части рукописи.

Я считаю своим долгом выразить признательность ректору Сиднею Боровицу за поддержку на всех этапах работы.

Мне приятно отметить готовность к сотрудничеству и помощь со стороны работников издательства Шпрингера, в особенности К. Коха, которые охотно встречали мои предложения при подготовке книги, в том числе весьма сложные требования к набору.

Ответственность за все оставшиеся ошибки и опечатки (а они, безусловно, остались, несмотря на всю полученную помощь) полностью ложится на автора. Я буду глубоко признателен читателям за замечания по этой книге,

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Полные таблицы коэффициентов приведения (правил отбора) для структуры каменной соли O_h^5

В табл. А1—А11 обозначения неприводимых представлений $D^{(\star k)(m^n)}$ полной пространственной группы для компактности сокращены до $k^{(m^n)}$. Все символы в таблицах относятся к неприводимым представлениям полной пространственной группы. Для обозначения прямых сумм и произведений используются знаки $+$ и \times соответственно вместо \oplus и \otimes . Сомножители, входящие в произведение представлений, даны в головке таблицы и в левом столбце, а результат — в самой таблице. Таблицы содержат также некоторые полезные правила отбора по волновому вектору; кроме того, указаны случаи равенства различных коэффициентов приведения ¹⁾.

¹⁾ Большая часть табл. А1 — А11 взята из работы [67].

Коэффициенты приведения типа (*kmΓm') для решетки каменной соли

| $k_j^{(m')}$ | $k_j^{(m)}$ | | | |
|--|---|--|---|-------------------------------------|
| | $\Gamma^{(2+)}$ | $\Gamma^{(12+)}$ | $\Gamma^{(15+)}$ | $\Gamma^{(25+)}$ |
| | $\Gamma \times k = k$ | | $(\Gamma^{(1+)}) k_j^{(m')} k_j^{(m')} = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$ | |
| Γ^{2+} | Γ^{1+} | | | |
| Γ^{12+} | Γ^{12+} | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + \Gamma^{12+}$ | | |
| Γ^{15+} | Γ^{25+} | $\Gamma^{15+} + \Gamma^{25+}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+}$ | |
| Γ^{25+} | Γ^{15+} | $\Gamma^{15+} + \Gamma^{25+}$ | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+}$ | $\Gamma^{15+} \times \Gamma^{15+}$ |
| L^1+ | L^2+ | L^3+ | $L^2+ + L^3+$ | $L^1+ + L^3+$ |
| L^2+ | L^1+ | L^3+ | $L^1+ + L^3+$ | $L^2+ + L^3+$ |
| L^3+ | L^3+ | $L^1+ + L^2+ + L^3+$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ |
| X^1+ | X^2+ | $X^1+ + X^2+$ | $X^4+ + X^5+$ | $\Gamma^{15+} \times X^2+$ |
| X^2+ | X^1+ | $X^1+ + X^2+$ | $X^3+ + X^5+$ | $\Gamma^{15+} \times X^1+$ |
| X^3+ | X^4+ | $X^3+ + X^4+$ | $X^2+ + X^5+$ | $\Gamma^{15+} \times X^4+$ |
| X^4+ | X^3+ | $X^3+ + X^4+$ | $X^1+ + X^5+$ | $\Gamma^{15+} \times X^3+$ |
| X^5+ | X^5+ | $2X^5+$ | $X^1+ + X^2+ + X^3+ + X^4+ + X^5+$ | $\Gamma^{15+} \times X^5+$ |
| Γ, L, X | $(k_j^{(m+)} k_j^{(m'+)} k_j^{(m''+)}) = (k_j^{(m-)} k_j^{(m'-)} k_j^{(m''-)}) = (k_j^{(m-)} k_j^{(m'+)} k_j^{(m''-)})$ | | | |
| W^1 | $W^{2'}$ | $W^1 + W^{2'}$ | $W^2 + W^3$ | $\Gamma^{15+} \times W^{2'}$ |
| $W^{1'}$ | W^2 | $W^{1'} + W^2$ | $W^{2'} + W^3$ | $\Gamma^{15+} \times W^2$ |
| W^2 | $W^{1'}$ | $W^{1'} + W^2$ | $W^1 + W^3$ | $\Gamma^{15+} \times W^{1'}$ |
| $W^{2'}$ | W^1 | $W^1 + W^{2'}$ | $W^{1'} + W^3$ | $\Gamma^{15+} \times W^1$ |
| W^3 | W^3 | $2W^3$ | $W^1 + W^{1'} + W^2 + W^{2'} + W^3$ | $\Gamma^{15+} \times W^3$ |
| $(\Gamma^{(i-)} W^{(m)}) = (\Gamma^{(i+)} W^{(m)}), (\Gamma^{(i-)} W^{(m')}) = (\Gamma^{(i+)} W^{(m)}), m=1, 2; (\Gamma^{(i-)} W^{(3)}) = (\Gamma^{(i+)} W^{(3)})$ | | | | |
| A^1 | A^2 | $A^1 + A^2$ | $A^{1'} + A^5$ | $A^{2'} + A^5$ |
| $A^{1'}$ | $A^{2'}$ | $A^{1'} + A^{2'}$ | $A^1 + A^5$ | $A^2 + A^5$ |
| A^2 | A^1 | $A^1 + A^2$ | $A^{2'} + A^5$ | $A^{1'} + A^5$ |
| $A^{2'}$ | $A^{1'}$ | $A^{1'} + A^{2'}$ | $A^2 + A^5$ | $A^1 + A^5$ |
| A^5 | A^5 | $2A^5$ | $A^1 + A^{1'} + A^2 + A^{2'} + A^5$ | $A^1 + A^{1'} + A^2 + A^{2'} + A^5$ |
| $(\Gamma^{(i-)} A^{(m)}) = (\Gamma^{(i+)} A^{(m)}), (\Gamma^{(i-)} A^{(m')}) = (\Gamma^{(i+)} A^{(m)}), m=1, 2; (\Gamma^{(i-)} A^{(5)}) = (\Gamma^{(i+)} A^{(5)})$ | | | | |
| Z^1 | Z^1 | $2Z^1$ | $Z^2 + Z^3 + Z^4$ | $\Gamma^{15+} \times Z^1$ |
| Z^2 | Z^2 | $2Z^2$ | $Z^1 + Z^3 + Z^4$ | $\Gamma^{15+} \times Z^2$ |
| Z^3 | Z^3 | $2Z^3$ | $Z^1 + Z^2 + Z^4$ | $\Gamma^{15+} \times Z^3$ |
| Z^4 | Z^4 | $2Z^4$ | $Z^1 + Z^2 + Z^3$ | $\Gamma^{15+} \times Z^4$ |
| $(\Gamma^{(i-)} Z^1) = (\Gamma^{(i+)} Z^1), (\Gamma^{(i-)} Z^2) = (\Gamma^{(i+)} Z^1), (\Gamma^{(i-)} Z^3) = (\Gamma^{(i+)} Z^1), (\Gamma^{(i-)} Z^4) = (\Gamma^{(i+)} Z^1)$ | | | | |
| A^1 | A^2 | A^3 | $A^2 + A^3$ | $\Gamma^{15+} \times A^2$ |
| A^2 | A^1 | A^3 | $A^1 + A^3$ | $\Gamma^{15+} \times A^1$ |
| A^3 | A^3 | $A^1 + A^2 + A^3$ | $A^1 + A^2 + 2A^3$ | $\Gamma^{15+} \times A^3$ |
| $(\Gamma^{(1-)} A^1) = (\Gamma^{(2+)} A^1), (\Gamma^{(2-)} A^1) = (\Gamma^{(1+)} A^1), (\Gamma^{(12-)} A^1) = (\Gamma^{(12+)} A^1),$ $(\Gamma^{(15-)} A^1) = (\Gamma^{(25+)} A^1), (\Gamma^{(25-)} A^1) = (\Gamma^{(15+)} A^1)$ | | | | |
| Σ^1 | Σ^4 | $\Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Gamma^{15+} \times \Sigma^4$ |
| Σ^2 | Σ^3 | $\Sigma^2 + \Sigma^3$ | $\Sigma^1 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Gamma^{15+} \times \Sigma^3$ |
| Σ^3 | Σ^2 | $\Sigma^2 + \Sigma^3$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Gamma^{15+} \times \Sigma^2$ |
| Σ^4 | Σ^1 | $\Sigma^1 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $\Gamma^{15+} \times \Sigma^1$ |
| $(\Gamma^{(1-)} \Sigma^1) = (\Gamma^{(2-)} \Sigma^4) = (\Gamma^{(2+)} \Sigma^3), (\Gamma^{(1-)} \Sigma^2) = (\Gamma^{(2-)} \Sigma^3) = (\Gamma^{(2+)} \Sigma^4),$ $(\Gamma^{(1-)} \Sigma^3) = (\Gamma^{(2-)} \Sigma^2) = (\Gamma^{(2+)} \Sigma^1), (\Gamma^{(1-)} \Sigma^4) = (\Gamma^{(2-)} \Sigma^1) = (\Gamma^{(2+)} \Sigma^2),$ $(\Gamma^{(12-)} \Sigma^1) = (\Gamma^{(12-)} \Sigma^4) = (\Gamma^{(12+)} \Sigma^3), (\Gamma^{(12-)} \Sigma^2) = (\Gamma^{(12-)} \Sigma^3) = (\Gamma^{(12+)} \Sigma^1),$ $(\Gamma^{(15-)} \Sigma^1) = (\Gamma^{(25-)} \Sigma^4) = (\Gamma^{(15+)} \Sigma^2), (\Gamma^{(15-)} \Sigma^2) = (\Gamma^{(25-)} \Sigma^3) = (\Gamma^{(15+)} \Sigma^1),$ $(\Gamma^{(15-)} \Sigma^3) = (\Gamma^{(25-)} \Sigma^2) = (\Gamma^{(15+)} \Sigma^4), (\Gamma^{(15-)} \Sigma^4) = (\Gamma^{(25-)} \Sigma^1) = (\Gamma^{(15+)} \Sigma^3)$ | | | | |
| Q^1 | Q^2 | $Q^1 + Q^2$ | $Q^1 + 2Q^2$ | $2Q^1 + Q^2$ |
| Q^2 | Q^1 | $Q^1 + Q^2$ | $2Q^1 + Q^2$ | $Q^1 + 2Q^2$ |
| $(\Gamma^{(i-)} Q^j) = (\Gamma^{(i+)} Q^j)$ | | | | |

Коэффициенты приведения типа $(^*km^*Lm')$ для группы O_h^5

| $k_j^{(m')}$ | $k_j^{(m)}$ | | |
|--|---|---|--|
| | L^+ | L^2+ | L^3+ |
| | $L \times L = 4\Gamma + 4X$ | | |
| L^1+ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{3+} + X^{5+}$ | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{15+} + X^{2+} + X^{4+} + X^{5+}$ | $\Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{2+} + X^{3+} + X^{4+} + 2X^{5+}$ |
| L^2+ | | $L^1+ \times L^1+$ | $L^1+ \times L^3+$ |
| L^3+ | | | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + 2\Gamma^{15+} + 2\Gamma^{25+} + 2X^{1+} + 2X^{2+} + 2X^{3+} + 2X^{4+} + 4X^{5+}$ |
| | $L \times X = 3L$ | | |
| X^1+ | $L^1+ + L^3+$ | $L^1+ \times X^{2+}$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ |
| X^2+ | $L^2+ + L^3+$ | $L^1+ \times X^{1+}$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ |
| X^3+ | $L^1+ + L^3+$ | $L^1+ \times X^{2+}$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ |
| X^4+ | $L^2+ + L^3+$ | $L^1+ \times X^{1+}$ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ |
| X^5+ | $L^1+ + L^2+ + 2L^3+$ | $L^1+ \times X^{5+}$ | $2L^1+ + 2L^2+ + 4L^3+$ |
| | $L \times W = 2\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a)$ | | |
| W^1 | $\Sigma^1 + \Sigma^2$ | $\Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| W^1' | $\Sigma^1 + \Sigma^2$ | $\Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| W^2 | $\Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| W^2' | $\Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| W^3 | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| $(L^{(n-)}W^{(m')}) = (L^{(m+)}W^{(m')})$ | | | |
| | $L \times A(\pi, 0, 0)(1/a) = 2\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a)$ | | |
| A^1 | $\Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| A^1' | $\Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| A^2 | $\Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| A^2' | $\Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| A^5 | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| $(L^{(n-)}A^{(m)}) = (L^{(n)}A^{(m)})$, $(L^{(n-)}A^{(m')}) = (L^{(n)}A^{(m')})$, $(L^{(n-)}A^{(5)}) = (L^{(n)}A^{(5)})$ | | | |
| | $L \times \Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a) = 8A$ | | |
| Σ^1 | $A^1 + A^2' + 2A^5$ | $L^1+ \times \Sigma^2$ | $2A^1 + 2A^1' + 2A^2 + 2A^2' + 4A^5$ |
| Σ^2 | $A^1 + A^2 + 2A^5$ | $L^1+ \times \Sigma^1$ | $2A^1 + 2A^1' + 2A^2 + 2A^2' + 4A^5$ |
| Σ^3 | $A^1' + A^2 + 2A^5$ | $L^1+ \times \Sigma^1$ | $2A^1 + 2A^1' + 2A^2 + 2A^2' + 4A^5$ |
| Σ^4 | $A^1 + A^2' + 2A^5$ | $L^1+ \times \Sigma^2$ | $2A^1 + 2A^1' + 2A^2 + 2A^2' + 4A^5$ |
| $(L^{(1-)}\Sigma^1) = (L^{(1-)}\Sigma^4) = (L^{(2-)}\Sigma^2) = (L^{(2-)}\Sigma^3) = (L^{(1+)}\Sigma^2)$, $(L^{(1-)}\Sigma^2) = (L^{(1-)}\Sigma^3) = (L^{(2-)}\Sigma^1) = (L^{(2-)}\Sigma^4) = (L^{(1+)}\Sigma^1)$, $(L^{(3-)}\Sigma^{(m)}) = (L^{(3+)}\Sigma^{(m)})$ | | | |
| | $L \times Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a) = 2M(\pi, \pi, \pi + \kappa)(1/a)$ | | |
| Z^1 | $M^1 + M^2$ | $M^1 + M^2$ | $2M^1 + 2M^2$ |
| Z^2 | $M^1 + M^2$ | $M^1 + M^2$ | $2M^1 + 2M^2$ |
| Z^3 | $M^1 + M^2$ | $M^1 + M^2$ | $2M^1 + 2M^2$ |
| Z^4 | $M^1 + M^2$ | $M^1 + M^2$ | $2M^1 + 2M^2$ |
| $(L^{(n-)}Z^{(m)}) = (L^{(n)}Z^{(m)})$ | | | |
| | $L \times A(\kappa, \kappa, \kappa)(1/a) = \bar{A}(\pi + \kappa, \pi + \kappa, \pi + \kappa)(1/a) + M(\pi + \kappa, \pi + \kappa, \pi - \kappa)(1/a)$ | | |
| A^1 | $A^1 + M^1$ | $A^2 + M^2$ | $A^3 + M^1 + M^2$ |
| A^2 | $A^2 + M^2$ | $A^1 + M^1$ | $A^3 + M^1 + M^2$ |
| A^3 | $A^3 + M^1 + M^2$ | $A^3 + M^1 + M^2$ | $A^1 + A^2 + A^3 + M^1 + M^2$ |
| $(L^{(n-)}A^1) = (L^{(n)}A^2)$, $(L^{(n-)}A^2) = (L^{(n)}A^1)$, $(L^{(n-)}A^3) = (L^{(n)}A^3)$ | | | |
| | $L \times Q = 2N(\kappa + \pi, \kappa - \pi, 0)(1/a) + 2\Sigma(\kappa - \pi, \kappa - \pi, 0)(1/a) + 2\bar{\Sigma}(\pi + \kappa, \pi + \kappa, 0)(1/a)$ | | |
| Q^1 | $N^1 + N^2 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2$ | $N^1 + N^2 + \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^4$ | $2N^1 + 2N^2 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^4$ |
| Q^2 | $Q^1 \times L^2+$ | $Q^1 \times L^1+$ | $Q^1 \times L^3+$ |
| $(L^{(n-)}Q^{(m)}) = (L^{(n+)}Q^{(m)})$ | | | |

Коэффициенты приведения типа ($*kt * X m'$) для группы O_h^5

| $\Delta_j^{(m)}$ | $k_j^{(m)}$ | X^{3+} | X^{4+} | X^{5+} |
|--|--|---|--------------------------|--|
| X^{1+} | $X \times X = 3\Gamma + 2X$ | | | |
| X^{2+} | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{1+} + X^{2+}$ | | | |
| X^{3+} | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + X^{1+} + X^{2+}$ | | | |
| X^{4+} | $\Gamma^{25+} + X^3 + X^4$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{3+} + X^{4+}$ | | |
| X^{5+} | $\Gamma^{15+} + X^3 + X^4 + X^5$ | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + X^{3+} + X^{4+}$ | $X^3 \times X^3$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{2+} + X^{3+} + X^{4+} + 2X^5 +$ |
| X^{1+} | $X \times X = W + 2\Delta(\pi, 0, 0)(1/a)$ | | | |
| W^1 | $W^1 + \Delta^1 + \Delta^2$ | $W^1 + \Delta^5$ | $X^{3+} \times W^2$ | $W^3 + \Delta^1 + \Delta^2 + \Delta^5$ |
| W^2 | $W^1 + \Delta^1 + \Delta^2$ | $W^1 + \Delta^5$ | $X^{3+} \times W^2$ | $W^3 + \Delta^1 + \Delta^2 + \Delta^5$ |
| W^3 | $W^2 + \Delta^1 + \Delta^2$ | $W^2 + \Delta^5$ | $X^{3+} \times W^1$ | $X^5 + \times W^1$ |
| W^4 | $W^2 + \Delta^1 + \Delta^2$ | $W^2 + \Delta^5$ | $X^{3+} \times W^1$ | $X^5 + \times W^1$ |
| W^5 | $W^3 + 2\Delta^5$ | $W^3 + \Delta^1 + \Delta^2 + \Delta^5$ | $X^{3+} \times W^3$ | $W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + \Delta^1 + \Delta^1 + \Delta^2 + \Delta^2 + 2\Delta^5$ |
| $(X^{(n-1)}W^{(m)}) = (X^{(n)}W^{(m)})$ | $(X^{(n-1)}W^{(m)}) = (X^{(n)}W^{(m)})$ | $(X^{(n-1)}W^{(m)}) = (X^{(n)}W^{(m)})$ | | |
| Δ^1 | $X \times \Delta(\pi, 0, 0)(1/a) = \Delta(\pi, 0, 0)(1/a) + 2W(2\pi, \pi, 0)(1/a)$ | | | |
| Δ^2 | $\Delta^1 + W^1 + W^2$ | $\Delta^2 + W^3$ | $X^{3+} \times \Delta^2$ | $\Delta^5 + W^1 + W^2 + W^3$ |
| Δ^3 | $\Delta^1 + W^1 + W^2$ | $\Delta^2 + W^3$ | $X^{3+} \times \Delta^2$ | $\Delta^5 + W^1 + W^2 + W^3$ |
| Δ^4 | $\Delta^2 + W^1 + W^2$ | $\Delta^1 + W^3$ | $X^{3+} \times \Delta^1$ | $X^5 + \times \Delta^1$ |
| Δ^5 | $\Delta^2 + W^1 + W^2$ | $\Delta^1 + W^3$ | $X^{3+} \times \Delta^1$ | $X^5 + \times \Delta^1$ |
| Δ^6 | $\Delta^5 + 2W^3$ | $\Delta^5 + W^1 + W^1 + W^2 + W^2$ | $X^{3+} \times \Delta^5$ | $\Delta^1 + \Delta^1 + \Delta^2 + \Delta^2 + W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 2W^3$ |
| $(X^{(n-1)}\Delta^{(m)}) = (X^{(n)}\Delta^{(m)})$ | $(X^{(n-1)}\Delta^{(m)}) = (X^{(n)}\Delta^{(m)})$ | $(X^{(n-1)}\Delta^{(m)}) = (X^{(n)}\Delta^{(m)})$ | | |
| <p>В общем $X \times \Delta(\kappa, 0, 0)(1/a) = \Delta(\kappa - 2\pi, 0, 0)(1/a) + Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a)$. Условие совместности дано $Z^1 \leftrightarrow W^1 + W^2, Z^2 \leftrightarrow W^1 + W^2, Z^3$ и $Z^4 \leftrightarrow 1/2$.</p> | | | | |

| $k_j^{(m)}$ | $k_j^{(m)}$ | X^{1+} | X^{2+} | X^{3+} | X^{4+} | X^{5+} |
|-------------|---|--------------------------|----------|----------------------------------|--------------------------|---|
| Σ^1 | $X \times \Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a) = 3\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a)$ | | | | | |
| Σ^2 | $2\Sigma^1 + \Sigma^4$ | $X^{1+} \times \Sigma^4$ | | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $X^{3+} \times \Sigma^4$ | $\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + \Sigma^4$ |
| Σ^3 | $2\Sigma^2 + \Sigma^3$ | $X^{1+} \times \Sigma^3$ | | $\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^4$ | $X^{3+} \times \Sigma^3$ | $2\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| Σ^4 | $2\Sigma^3 + \Sigma^2$ | $X^{1+} \times \Sigma^2$ | | $\Sigma^1 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $X^{3+} \times \Sigma^2$ | $X^{5+} \times \Sigma^2$ |
| | $2\Sigma^4 + \Sigma^1$ | $X^{1+} \times \Sigma^1$ | | $\Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $X^{3+} \times \Sigma^1$ | $X^{5+} \times \Sigma^1$ |
| | $(X^{(m-1)}\Sigma^1) = (X^{(m)}\Sigma^2)$, $(X^{(m-1)}\Sigma^2) = (X^{(m)}\Sigma^1)$, $(X^{(m-1)}\Sigma^3) = (X^{(m)}\Sigma^4)$, $(X^{(m-1)}\Sigma^4) = (X^{(m)}\Sigma^3)$. | | | | | |
| Z^1 | $X \times Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a) = 2A(\kappa, 0, 0)(1/a) + 2\bar{A}(2\pi - \kappa, 0, 0)(1/a) + Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a)$ | | | | | |
| Z^2 | $A^1 + A^2 + A^1 + A^2 + Z^1$ | $X^{1+} \times Z^1$ | | $A^5 + A^5 + Z^2$ | $X^{3+} \times Z^1$ | $A^1 + A^2 + A^5 + A^1 + A^2 + \bar{A}^5 + Z^3 + Z^4$ |
| Z^3 | $A^1 + A^2 + A^1 + A^2 + Z^2$ | $X^{1+} \times Z^2$ | | $A^5 + A^5 + Z^1$ | $X^{3+} \times Z^2$ | $A^1 + A^2 + A^5 + \bar{A}^1 + A^2 + A^5 + Z^3 + Z^4$ |
| Z^4 | $A^5 + A^5 + Z^4$ | $X^{1+} \times Z^3$ | | $A^1 + A^2 + A^1 + A^2 + Z^3$ | $X^{3+} \times Z^3$ | $A^1 + A^2 + A^5 + A^1 + A^2 + \bar{A}^5 + Z^1 + Z^2$ |
| | $A^5 + A^5 + Z^3$ | $X^{1+} \times Z^4$ | | $A^1 + A^2 + A^1 + A^2 + Z^4$ | $X^{3+} \times Z^4$ | $A^1 + A^2 + A^5 + \bar{A}^1 + A^2 + \bar{A}^5 + Z^1 + Z^2$ |
| | $(X^{(m-1)}Z^1) = (X^{(m)}Z^2)$, $(X^{(m-1)}Z^2) = (X^{(m)}Z^1)$, $(X^{(m-1)}Z^3) = (X^{(m)}Z^4)$, $(X^{(m-1)}Z^4) = (X^{(m)}Z^3)$. | | | | | |
| A^1 | $X \times A(\kappa, \kappa, \kappa)(1/a) = M(\kappa, \kappa, \kappa - 2\pi)(1/a)$ | | | | | |
| A^2 | | M^2 | | M^1 | M^2 | $M^1 + M^2$ |
| A^3 | | $M^1 + M^2$ | | M^2 | $M^1 + M^2$ | $2M^1 + 2M^2$ |
| | $(X^{(m-1)}A^1) = (X^{(m)}A^2)$, $(X^{(m-1)}A^2) = (X^{(m)}A^1)$, $(X^{(m-1)}A^3) = (X^{(m)}A^3)$. | | | | | |
| Q^1 | $Q \times X = 2M(\kappa, \kappa, \pi)(1/a) + Q$ | | | | | |
| Q^2 | | $Q^2 + M^1 + M^2$ | | $Q^1 \times X^{1+}$ | $Q^1 \times X^{2+}$ | $Q^1 + Q^2 + 2M^1 + 2M^2$ |
| | | $Q^1 \times X^{1+}$ | | $Q^1 \times X^{1+}$ | $Q^1 \times X^{1+}$ | $Q^1 \times X^{5+}$ |
| | | $Q^1 \times X^{2+}$ | | | | |
| | $(X^{(m-1)}Q^{(a)}) = (X^{(m+1)}Q^{(a)})$. | | | | | |

Коэффициенты приведения типа $(k, km^* Wm')$ для группы O_h^6

| $k_j^{(m)}$ | W^1 | W^2 | W^2 | W^2 | W^3 |
|-----------------------|--|---|------------------|-------|---|
| W^1 | $W \times W = 6\Gamma + 2X + 2\Sigma$ | | | | |
| W^1 | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{25-} + X^{1+} + X^{3-} + \Sigma^1 + \Sigma^4$ | | | | |
| W^1 | $\Gamma^{1-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{25+} + X^{1-} + X^{3+} + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $W^1 \times W^1$ | | | |
| W^2 | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + X^2 + X^{4+} + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $W^1 \times W^2$ | | | |
| W^2 | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15-} + X^{2+} + X^{4-} + \Sigma^1 + \Sigma^4$ | $W^1 \times W^2$ | | | |
| W^3 | $\Gamma^{45+} + \Gamma^{25+} + X^{5+} + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $W^1 \times W^3$ | | | $W^1 \times W^1$ $W^1 \times W^3$ |
| | | | | | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+} + \Gamma^{45+} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2$ $+ 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4 + X^{1+} + X^{3+} + X^{5+} + X^{4+}$ |
| $W^1 \times \Delta^1$ | $W \times \Delta(\pi, 0)(1/a) = 4X + 2\Sigma(\pi, \pi, 0)(f/a)$ | | | | |
| A^1 | $X^{1+} + X^{2+} + X^3 + \Sigma^1 + \Sigma^4$ | $W^1 \times \Delta^1$ | | | $W^1 \times \Delta^5$ |
| A^1 | $X^{1-} + X^{2-} + X^{5+} + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $W^1 \times \Delta^1$ | | | $W^1 \times \Delta^5$ |
| A^2 | $W^1 \times \Delta^1$ | $W^1 \times \Delta^1$ | | | $W^1 \times \Delta^5$ |
| A^2 | $W^1 \times \Delta^1$ | $W^1 \times \Delta^1$ | | | $W^1 \times \Delta^5$ |
| A^5 | $X^{3+} + X^{4+} + X^{5+} + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $W^1 \times \Delta^5$ | | | $2X^{1+} + 2X^{2+} + 2X^{3+} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| Σ^1 | $W \times \Sigma(\pi, 0)(1/a) = 6L + 4\Delta(\pi, 0)(f/a) + 4W$ | | | | |
| Σ^1 | $L^{1+} + L^{2+} + \Delta^1 + A^2 + A^5 + W^1 + W^2 + W^3$ | $W^1 \times \Sigma^2$ | | | $W^1 \times \Delta^1$ $W^1 \times \Delta^1$ $W^1 \times \Delta^1$ $W^1 \times \Delta^1$ $W^1 \times \Delta^5$ |
| Σ^2 | $L^{1+} + L^{3+} + \Delta^1 + A^2 + A^5 + W^1 + W^2 + W^3$ | $W^1 \times \Sigma^3$ | | | $L^{1+} + L^{2+} + 2L^{3+} + \Delta^1 + \Delta^1 + A^2 + A^2 + 2A^5$ $+ W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 2W^3$ |
| Σ^3 | $L^{2+} + L^{3+} + \Delta^1 + A^2 + A^5 + W^1 + W^2 + W^3$ | $W^1 \times \Sigma^4$ | | | $L^{1+} + L^{2+} + 2L^{3+} + \Delta^1 + \Delta^1 + A^2 + A^2 + 2A^5$ $+ W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 2W^3$ |
| Σ^4 | $L^{2+} + L^{3+} + \Delta^1 + A^2 + A^5 + W^1 + W^2 + W^3$ | $W^1 \times \Sigma^2$ | | | $L^{1+} + L^{2+} + 2L^{3+} + \Delta^1 + \Delta^1 + A^2 + A^2 + 2A^5$ $+ W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 2W^3$ |
| Q^1 | $W \times Q = k(\kappa, \pi - \kappa, \pi)(1/a) + k(\kappa, \pi + \kappa, \pi)(1/a) + 2\Sigma(2\pi + \kappa, 2\pi + \kappa, 0)(1/a) + 2\Sigma(\kappa, \kappa, 0)(1/a)$ | $Q^1 \times W^1$ | | | $L^{1+} + L^{2+} + 2L^{3+} + \Delta^1 + \Delta^1 + A^2 + A^2 + 2A^5$ $+ W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 2W^3$ |
| Q^1 | $k + k + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^1 + \Sigma^2$ | $k + k + \Sigma^3 + \Sigma^4 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $Q^1 \times W^1$ | | $2k + 2k + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ $Q^1 \times W^3$ |
| Q^2 | $Q^1 \times W^2$ | $Q^1 \times W^1$ | | | |

Коэффициенты приведения т

| $k_j^{(m)}$ | $k_j^{(m)}$ | |
|-------------|---|-----------------------|
| | A^1 | $A^{1'}$ |
| | $A \times A = 6\Gamma + 2X + 2\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a)$ | |
| A | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15-} + X^{1+} + X^{4-} + \Sigma^1 + \Sigma^4$ | |
| $A^{1'}$ | $\Gamma^{1-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{15+} + X^{1-} + X^{4+} + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $A^1 \times A^{1'}$ |
| A^2 | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{25-} + X^{2+} + X^{3-} + \Sigma^1 + \Sigma^4$ | $A^1 \times A^{2'}$ |
| $A^{2'}$ | $\Gamma^{2-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{25+} + X^{2-} + X^{3+} + \Sigma^2 + \Sigma^3$ | $A^1 \times A^{2'}$ |
| A^5 | $\Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25\pm} + X^{5\pm} + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4$ | $A^1 \times A^5$ |
| | $A(\pi, 0, 0)(1/a) \times \Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a) = 4W + 4A + 6L$ | |
| Σ^1 | $L^{1+} + L^{2-} + L^{3\pm} + W^1 + W^{2'} + W^3 + A^1 + A^2 + A^5$ | $A^1 \times \Sigma^2$ |
| Σ^2 | $L^{1-} + L^{2+} + L^{3\pm} + W^{1'} + W^2 + W^3 + A^{1'} + A^{2'} + A^5$ | $A^1 \times \Sigma^1$ |
| Σ^3 | $L^{1+} + L^{2-} + L^{3\pm} + W^{1'} + W^2 + W^3 + A^{1'} + A^{2'} + A^5$ | $A^1 \times \Sigma^4$ |
| Σ^4 | $L^{1-} + L^{2+} + L^{3\pm} + W^1 + W^{2'} + W^3 + A^1 + A^2 + A^5$ | $A^1 \times \Sigma^3$ |
| | $A(\kappa, 0, 0)(1/a) \times A(\kappa', \kappa', \kappa')(1/a) = M(\kappa' + \kappa, \kappa', \kappa')(1/a) + \bar{M}(\kappa' - \kappa, \kappa', \kappa')(1/a)$ | |
| A^1 | $M^1 + \bar{M}^1$ | $A^1 \times A^2$ |
| A^2 | $M^2 + \bar{M}^2$ | $A^1 \times A^1$ |
| A^3 | $M^1 + M^2 + \bar{M}^1 + \bar{M}^2$ | $A^1 \times A^3$ |
| | $A(k, 0, 0)(1/a) \times Q = k(2\kappa, \pi, 2\pi - \kappa)(1/a) + \bar{k}(\kappa, \pi + \kappa, 2\pi - \kappa)(1/a) + 2N$ | |
| Q^1 | $k + \bar{k} + N^1 + N^2$ | $Q^1 \times A^1$ |
| Q^2 | $Q^1 \times A^1$ | $Q^1 \times A^1$ |

Коэффициенты приведения типа

| $k_j^{(m)}$ | $k_j^{(m)}$ | |
|-------------|--|--|
| | Σ^1 | Σ^2 |
| | $\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a) \times \Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a) = 12\Gamma + 12X + 8\Sigma(\pi, \pi, 0)(1/a)$ | |
| Σ^1 | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15-} + \Gamma^{25\pm} + 2X^{1+} + X^{2+} + X^{3\pm} + X^{4-} + X^{5+} + 2X^{5-} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ | $\Gamma^{1-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25\pm} + 2X^{1-} + X^{2-} + X^{3\pm} + X^{4+} + X^{5-} + 2X^{5+} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| Σ^2 | | $\Sigma^1 \times \Sigma^1$ |
| Σ^3 | | |
| Σ^4 | | |
| | $\Sigma(\kappa, \kappa, 0)(1/a) \times A(\kappa', \kappa', \kappa')(1/a) = \bar{M}(\kappa' - \kappa, \kappa' - \kappa, \kappa')(1/a) + k(\kappa' + \kappa, \kappa' - \kappa)(1/a)$ | |
| A^1 | $M^1 + \bar{M}^1 + k$ | $\Sigma^1 \times A^2$ |
| A^2 | $M^2 + \bar{M}^2 + k$ | $\Sigma^1 \times A^1$ |
| A^3 | $M^1 + M^2 + \bar{M}^1 + \bar{M}^2 + 2k$ | $\Sigma^1 \times A^3$ |
| | $\Sigma(\kappa, \kappa, 0)(1/a) \times Z(2\pi, \kappa', 0)(1/a) = N(2\pi + \kappa, \kappa + \kappa', 0)(1/a) + \bar{N}(2\pi + \kappa, \kappa - \kappa', 0)(1/a) + k(2\pi + \kappa - \kappa', 2\pi + \kappa, 0)(1/a) + k(2\pi + \kappa + \kappa', 2\pi + \kappa, 0)(1/a)$ | |
| Z^1 | $N^1 + \bar{N}^1 + N'^1 + N''^1 + k$ | $\Sigma^1 \times Z^2$ |
| Z^2 | $N^2 + \bar{N}^2 + N'^2 + N''^2 + k$ | $\Sigma^1 \times Z^1$ |
| Z^3 | $N^2 + \bar{N}^2 + N'^1 + N''^1 + k$ | $\Sigma^1 \times Z^4$ |
| Z^4 | $N^1 + \bar{N}^1 + N'^2 + N''^2 + k$ | $\Sigma^1 \times Z^3$ |

ипа $(^*km^*\Delta m')$ для группы O_h^5

| Δ^2 | $\Delta^{2'}$ | Δ^5 |
|---|---|---|
| $\Delta^1 \times \Delta^1$ $\Delta^1 \times \Delta^{1'}$ $\Delta^1 \times \Delta^5$ | $\Delta^1 \times \Delta^1$ $\Delta^1 \times \Delta^5$ | $\Gamma^{1\pm} + \Gamma^{2\pm} + \Gamma^{12\pm} + \Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25\pm} + X^{1\pm} + X^{2\pm}$ $+ X^{3\pm} + X^{4\pm} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2 + 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| $\Delta^1 \times \Sigma^4$ | $\Delta^1 \times \Sigma^3$ | $L^{1\pm} + L^{2\pm} + 2L^{3\pm} + W^1 + W^{1'} + W^2 + W^{2'}$ $+ 2W^3 + \Delta^1 + \Delta^{1'} + \Delta^2 + \Delta^{2'} + 2\Delta^5$ |
| $\Delta^1 \times \Sigma^3$ | $\Delta^1 \times \Sigma^4$ | $L^{1\pm} + L^{2\pm} + 2L^{3\pm} + W^1 + W^{1'} + W^2 + W^{2'}$ $+ 2W^3 + \Delta^1 + \Delta^{1'} + \Delta^2 + \Delta^{2'} + 2\Delta^5$ |
| $\Delta^1 \times \Sigma^2$ | $\Delta^1 \times Z^1$ | $L^{1\pm} + L^{2\pm} + 2L^{3\pm} + W^1 + W^{1'} + W^2 + W^{2'}$ $+ 2W^3 + \Delta^1 + \Delta^{1'} + \Delta^2 + \Delta^{2'} + 2\Delta^5$ |
| $\Delta^1 \times \Sigma^1$ | $\Delta^1 \times \Sigma^2$ | $L^{1\pm} + L^{2\pm} + 2L^{3\pm} + W^1 + W^{1'} + W^2 + W^{2'}$ $+ 2W^3 + \Delta^1 + \Delta^{1'} + \Delta^2 + \Delta^{2'} + 2\Delta^5$ |
| $\kappa'(1/a)$ | | |
| $\Delta^1 \times A^2$ $\Delta^1 \times A^1$ $\Delta^1 \times A^3$ | $\Delta^1 \times A^1$ $\Delta^1 \times A^2$ $\Delta^1 \times A^3$ | $\Delta^1 \times A^1$ $\Delta^1 \times A^1$ $2M^1 + 2M^2 + 2\bar{M}^1 + 2\bar{M}^2$ |
| $N(2\pi + \kappa, \pi, 0)(1/a)$ | | |
| $Q^1 \times \Delta^1$ $Q^1 \times Q^1$ | $Q^1 \times \Delta^1$ $Q^1 \times \Delta^1$ | $2k + 2\bar{k} + 2N^1 + 2N^2$ $Q^1 \times \Delta^5$ |

 $(^*km^*\Sigma m')$ для группы O_h^5

| Σ^3 | Σ^4 |
|---|---|
| $\Gamma^{2-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25+}$ $+ X^{1-} + 2X^{2-} + X^{3+} + X^{4\pm}$ $+ 2X^{5+} + X^{5-} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2$ $+ 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25-}$ $+ X^{1+} + 2X^{2+} + X^{3-} + X^{4\pm}$ $+ X^{5+} + 2X^{5-} + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2$ $+ 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4$ |
| $\Sigma^1 \times \Sigma^4$ $\Sigma^1 \times \Sigma^1$ | $\Sigma^1 \times \Sigma^3$ $\Sigma^1 \times \Sigma^2$ $\Sigma^1 \times \Sigma^1$ |
| $\kappa, \kappa'(1/a) + M(\kappa' \mp \kappa, \kappa' + \kappa, \kappa')$ | |
| $\Sigma^1 \times A^1$ $\Sigma^1 \times A^2$ $\Sigma^1 \times A^3$ | $\Sigma^1 \times A^2$ $\Sigma^1 \times A^1$ $\Sigma^1 \times A^3$ |
| $-\kappa', 0)(1/a) + N'(2\pi + \kappa + \kappa', 2\pi + \kappa, 0)(1/a)$ | |
| $\tau + \kappa, \kappa, \kappa'(1/a)$ | |
| $\Sigma^1 \times Z^2$ $\Sigma^1 \times Z^1$ $\Sigma^1 \times Z^4$ $\Sigma^1 \times Z^3$ | $\Sigma^1 \times Z^1$ $\Sigma^1 \times Z^2$ $\Sigma^1 \times Z^3$ $\Sigma^1 \times Z^4$ |

Таблица А7

Коэффициенты приведения типа $(^* \Lambda m^* \Lambda m' |)$ для группы O_h^5

| $k_j^{(m')}$ | $k_j^{(m)}$ | A^1 | A^2 | A^3 |
|--|-------------|---|--|--|
| | | $A(\kappa, \kappa, \kappa)(1/a) \times A(\kappa, \kappa, \kappa)(1/a) = 8\Gamma + 4A(2\kappa, 0, 0)(1/a) + 2\Sigma(2\kappa, 2\kappa, 0)(1/a) + \bar{A}(2\kappa, 2\kappa, 2\kappa)(1/a)$ | | |
| A^1 | | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2-} + \Gamma^{15-} + \Gamma^{25+}$ $+ A^1 + A^1 + A^2 + A^5$ $+ \Sigma^1 + \Sigma^3$ | $\Gamma^{1-} + \Gamma^2 + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25-}$ $+ A^2 + A^1 + A^2 + A^5$ $+ \Sigma^2 + \Sigma^4$ | $\Gamma^{12\pm} + \Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25\pm}$ $+ A^1 + A^1 + A^2 + A^2 + 2A^5$ $+ \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3 + \Sigma^4 + A^3$ |
| A^2 | | | $A^1 \times A^1$ | $A^1 \times A^3$ |
| A^3 | | | | $\Gamma^{1\pm} + \Gamma^{2\pm} + \Gamma^{12\pm} + 2\Gamma^{15\pm}$ $+ 2\Gamma^{25\pm} + 2A^1 + 2A^1 + 2A^2$ $+ 2A^2 + 4A^5 + 2\Sigma^1 + 2\Sigma^2$ $+ 2\Sigma^3 + 2\Sigma^4 + A^1 + A^2 + A^3$ |
| Если $k = \frac{1}{2}\pi$: $A^1 \rightarrow L^{1+} + L^{2-}$, $A^2 \rightarrow L^{2+} + L^{1-}$, $A^3 \rightarrow L^{3\pm}$. | | | | |

| $k_j^{(m)}$ | Z^1 | Z^2 | Z^3 | Z^4 |
|-------------|--|--|--|---|
| Z^1 | $Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a) \times Z = 12\Gamma + 4X + 2A(2\kappa, 0)(1/a) + 2\bar{A}(2\kappa - 2\pi, 0, 0)(1/a) + 2\bar{Z}(2\pi + \kappa, 2\pi + \kappa, 0)(1/a) + 2N(2\pi - \kappa, \kappa, 0)(1/a)$ $\Gamma^{15+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12+} + \Gamma^{15-} + \Gamma^{25-}$ $+ X^{1+} + X^{2+} + X^3 - X^4 -$ $+ \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{A}^3 + \bar{A}^4 + \bar{A}^5$ $+ \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + 2N^1$ | $\Gamma^{15+} + \Gamma^{25+} + \Gamma^{15+}$ $+ \Gamma^{25+} + X^{1-} - X^{2-}$ $+ X^{3+} + X^{4+} + \bar{A}^1 + \bar{A}^2$ $+ \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3$ $+ \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + 2N^2$ | $\Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25\pm} + X^{5\pm} + \bar{\Sigma}^1$ $+ \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^4 + \bar{\Sigma}^3 + N^1 + N^2$ | $\Gamma^{15\pm} + \Gamma^{25\pm} + X^{5\pm} + \bar{\Sigma}^1$ $+ \bar{\Sigma}^4 + N^1 + N^2$ |
| Z^2 | $Z^1 \times Z^1$ | $Z^1 \times Z^1$ | $Z^1 \times Z^4$ | $Z^1 \times Z^3$ |
| Z^3 | | | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12} + \Gamma^{15-} + \Gamma^{25-}$ $+ X^{1-} + X^{2-} - X^{3+} + X^{4+}$ $+ \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2$ $+ \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^4 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^4 + 2N^2$ | $\Gamma^{1-} + \Gamma^{2-} + 2\Gamma^{12-} + \Gamma^{15+}$ $+ \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{2+}$ $+ X^{3-} + X^{4-} + \bar{A}^1$ $+ \bar{A}^2 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{\Sigma}^2$ $+ \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^3 + 2N^1$ |
| Z^4 | $Z^3 \times Z^3$ | | | $Z^3 \times Z^3$ |
| W^1 | $Z \times W = 2A(\pi + \kappa, 0)(1/a) + 2\bar{A}(\pi - \kappa, 0)(1/a) + N(\pi, 2\pi - \kappa, 0)(1/a) + \bar{N}(\pi, \kappa, 0)(1/a)$ | $Z^1 \times W^1$ | $\bar{A}^5 + \bar{A}^5 + N^2 + \bar{N}^1$ | $Z^3 \times W^1$ |
| W^1 | $\bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + N^1 + \bar{N}^1$ | $Z^1 \times W^1$ | $\bar{A}^5 + \bar{A}^5 + N^1 + \bar{N}^2$ | $Z^3 \times W^1$ |
| W^2 | $\bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + N^2 + \bar{N}^2$ | $Z^1 \times W^1$ | $Z^3 \times W^1$ | $Z^3 \times W^1$ |
| W^2 | $Z^1 \times W^1$ | $Z^1 \times W^1$ | $Z^3 \times W^1$ | $Z^3 \times W^1$ |
| W^2 | $Z^1 \times W^1$ | $Z^1 \times W^1$ | $\bar{A}^1 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2 + \bar{A}^2 + \bar{A}^1 + \bar{A}^1 + \bar{A}^2$ $+ \bar{A}^2 + N^1 + N^2 + \bar{N}^1 + \bar{N}^2$ | $Z^3 \times W^3$ |
| W^3 | $2\bar{A}^5 + 2\bar{A}^5 + N^1 + N^2 + \bar{N}^1 + \bar{N}^2$ | $Z^1 \times W^3$ | | $Z^3 \times W^3$ |
| A^1 | $Z(2\pi, \kappa, 0)(1/a) \times A(0, 0, 0)(1/a) = 4X + Z(2\pi, 2\kappa, 0)(1/a) + 2\bar{Z}(2\pi + \kappa, 2\pi + \kappa, 0)(1/a) + N(2\pi + \kappa, \kappa, 0)(1/a)$ | $Z^1 \times A^1$ | $X^{3+} + X^{4+} + X^{5-} + Z^3 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^4 + N^2$ | $Z^3 \times A^1$ |
| A^1 | $X^{1+} + X^{2+} + X^3 - Z^1 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^4 + N^1$ | $Z^1 \times A^1$ | $X^{3-} + X^{4-} + X^{5+} + Z^4 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + N^1$ | $Z^3 \times A^1$ |
| A^2 | $X^{1-} + X^{2-} + X^3 + Z^2 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + N^2$ | $Z^1 \times A^1$ | $Z^3 \times A^1$ | $Z^3 \times A^1$ |
| A^2 | $Z^1 \times A^1$ | $Z^1 \times A^1$ | $Z^3 \times A^1$ | $Z^3 \times A^1$ |
| A^2 | $Z^1 \times A^1$ | $Z^1 \times A^1$ | $X^{1\pm} + X^{2\pm} + X^{5\pm} + Z^1 + Z^2 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2$ $+ \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^4 + N^1 + N^2$ | $Z^3 \times A^5$ |
| A^5 | $X^{3\pm} + X^{4\pm} + X^{5\pm} + Z^3 + Z^4$ $+ \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2 + \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^4 + N^1 + N^2$ | $Z^1 \times A^5$ | | |
| Q^1 | $Q \times Z = 2N(\kappa, \pi, 0)(1/a) + 2\bar{N}(2\pi - \kappa, \pi, 0)(1/a) + 2M(\kappa, \kappa, \pi + \kappa)(1/a) + 2\bar{M}(\kappa, \kappa, \pi - \kappa)(1/a) + k(\kappa, \pi, -2\kappa)(1/a) + k(2\kappa, \pi, 2\pi - \kappa)(1/a)$ $N^1 + N^2 + \bar{N}^1 + \bar{N}^2 + M^1 + M^2$ $+ M^1 + M^2 + k + k$ | $Q^1 \times Z^1$ | $Q^1 \times Z^1$ | $Q^1 \times Z^1$ |
| Q^2 | $Q^1 \times Z^1$ | $Q^1 \times Z^1$ | $Q^1 \times Z^1$ | $Q^1 \times Z^1$ |

Коэффициенты приведения типа $(^*Q_m^*Q_m')$ для группы O_h^5

| $k_j^{(m')}$ | $k_j^{(m)}$ | Q^1 | Q^2 |
|--------------|-------------|--|--|
| | | $Q \times Q = 24\Gamma + 8X + 4Z(2\kappa, 2\pi, 0)(1/a) + 2\Sigma(2\pi + 2\kappa, 2\pi + 2\kappa, 0)(1/a) + 2\bar{\Sigma}(2\kappa, 2\kappa, 0)(1/a)$ $+ 4\Sigma'(\pi + \kappa, \pi + \kappa, 0)(1/a) + 4\Sigma''(\pi - \kappa, \pi - \kappa, 0)(1/a) + 2M(\pi + \kappa, \pi + \kappa, 2\kappa)(1/a)$ $+ 2\bar{M}(\kappa - \pi, \kappa - \pi, 2\kappa)(1/a) + 4N(\pi + \kappa, \pi - \kappa, 0)(1/a)$ $+ 4k(\pi + \kappa, \pi - \kappa, 2\kappa)(1/a) + 8A(2\kappa, 0, 0)(1/a)$ | |
| Q | | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + 2\Gamma^{25+}$ $+ \Gamma^{1-} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{15-} + 2\Gamma^{25-}$ $+ X^{1+} + X^{3+} + X^{5+} + X^{1-} + X^{3-} + X^{5-}$ $+ A^1 + A^{1'} + A^2 + A^{2'} + 2A^5$ $+ Z^1 + Z^2 + Z^3 + Z^4$ $+ M^1 + M^2 + \bar{M}^1 + \bar{M}^2$ $+ 2N^1 + 2N^2 + 4k$ $+ \Sigma^1 + \Sigma^2 + \bar{\Sigma}^1 + \bar{\Sigma}^2$ $+ \Sigma'^1 + \Sigma'^2 + \Sigma'^3 + \Sigma'^4$ $+ \Sigma''^1 + \Sigma''^2 + \Sigma''^3 + \Sigma''^4$ | $\Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + 2\Gamma^{15+} + \Gamma^{25+}$ $+ \Gamma^{2-} + \Gamma^{12-} + 2\Gamma^{15-} + \Gamma^{25-}$ $+ X^{2+} + X^{4+} + X^{5+} + X^{2-} + X^{4-} + X^{5-}$ $+ A^1 + A^{1'} + A^2 + A^{2'} + 2A^5$ $+ Z^1 + Z^2 + Z^3 + Z^4$ $+ M^1 + M^2 + \bar{M}^1 + \bar{M}^2$ $+ 2N^1 + 2N^2 + 4k$ $+ \Sigma^3 + \Sigma^4 + \bar{\Sigma}^3 + \bar{\Sigma}^4$ $+ \Sigma'^1 + \Sigma'^2 + \Sigma'^3 + \Sigma'^4$ $+ \Sigma''^1 + \Sigma''^2 + \Sigma''^3 + \Sigma''^4$ |
| Q^2 | | $Q^1 \times Q^2$ | $Q^1 \times Q^1$ |

Таблица A10

Коэффициенты приведения для симметризованных квадратов представлений (группа O_h^5)

| $[k_j^{(m)}]_{(2)}$ | $k_j^{(m')}$ |
|-----------------------------|--|
| $[F^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+}; m=1^\pm, 2^\pm$ |
| $[F^{(12^\pm)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+}$ |
| $[F^{(m)}]_{(2\mathbb{K})}$ | $\Gamma^{12+} + \Gamma^{25+}; m=15^\pm, 25^\pm$ |
| $[L^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{3+}; m=1^\pm, 2^\pm$ |
| $[L^{(3^\pm)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + 2\Gamma^{25+} + 2X^{1+} + X^{2+} + 2X^{3+} + X^{4+} + X^{5+}$ |
| $[X^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{1+}; m=1^\pm, 2^\pm$ |
| $[X^{(n)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{3+}; n=3^\pm, 4^\pm$ |
| $[X^{(5^\pm)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12+} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{3+} + X^{5+}$ |
| $[W^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{1+} + X^{3-} + \Sigma^1; m=1, 1', 2, 2'$ |
| $[W^3]_{(2)}$ | $\Gamma^1 + \Gamma^{2^\pm} + 2\Gamma^{12+} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{25+} + X^{1^\pm} + X^{2+} + X^{3^\pm} + X^{4-} + 2\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3$ |
| $[A^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + X^{1-} + X^{4-} + \Sigma^1; m=1, 1', 2, 2'$ |
| $[A^5]_{(2)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12+} + \Gamma^{12-} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{2^\pm} + X^{3^\pm} + X^{4-} + 2\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3$ |
| $[\Sigma^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{25+} + 2X^{1+} + X^{2+} + X^{3^\pm} + X^{4-} + X^{5-} + 2\Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^3; m=1, 2, 3, 4$ |
| $[A^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{25+} + A^1 + A^{2'} + \Sigma^1 + A^1; m=1, 2$ |
| $[A^3]_{(2)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25-} + 2\Gamma^{25+} + 2A^1 + A^{1'} + 2A^{2'} + A^2 + A^5 + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \Sigma^4 + A^1 + A^3$ |
| $[Z^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + \Gamma^{12+} + X^{1+} + X^{3-} + A^1 + A^2 + \bar{A}^1 + \Sigma^1 + \bar{\Sigma}^1 + N^1; m=1, 2$ |
| $[Z^{(n)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{12+} + X^{1-} + X^{3+} + A^1 + A^2 + \bar{A}^{1'} + \Sigma^1 + \bar{\Sigma}^1 + N^2; n=3, 4$ |
| $[Q^{(m)}]_{(2)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{12+} + \Gamma^{15+} + 2\Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{3+} + X^{1-} + X^{3-} + A^{1+} + A^{1'} + A^{2+} + A^{2'} + Z^1 + Z^3 + N^1 + N^2 + M^1 + \bar{M}^1 + 2k + \Sigma^1 + \Sigma^2 + \bar{\Sigma}^1 + \Sigma^3 + \Sigma'^4 + \Sigma''^3 + \Sigma''^4; m=1, 2$ |

Коэффициенты приведения для симметризованных кубов представлений
(группа O_h^5)

$([k_j^{(m)}]_{(3)} \mid k_j^{(m')})$

| | |
|---------------------------|--|
| $[\Gamma^{(m)}]_{(3)}$ | $\Gamma^m; \quad m = 1^\pm, 2^\pm$ |
| $[\Gamma^{12^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + \Gamma^{2^\pm} + \Gamma^{12^\pm}$ |
| $[\Gamma^{15^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{2^\pm} + 2\Gamma^{15^\pm} + \Gamma^{25^\pm}$ |
| $[\Gamma^{25^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + \Gamma^{15^\pm} + 2\Gamma^{25^\pm}$ |
| $[L^{(1^\pm)}]_{(3)}$ | $3L^{1^\pm} + L^{3^\pm}$ |
| $[L^{(2^\pm)}]_{(3)}$ | $3L^{2^\pm} + L^{3^\pm}$ |
| $[L^{(3^\pm)}]_{(3)}$ | $6L^{1^\pm} + 6L^{2^\pm} + 9L^{3^\pm}$ |
| $[X^{1^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + 2X^{1^\pm} + X^{2^\pm}$ |
| $[X^{2^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{2^\pm} + X^{1^\pm} + 2X^{2^\pm}$ |
| $[X^{3^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + 2X^{3^\pm} + X^{4^\pm}$ |
| $[X^{4^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{2^\pm} + X^{3^\pm} + 2X^{4^\pm}$ |
| $[X^{5^\pm}]_{(3)}$ | $\Gamma^{1^\pm} + \Gamma^{2^\pm} + \Gamma^{15^\pm} + \Gamma^{25^\pm} + X^{1^\pm} + X^{2^\pm} + X^{3^\pm} + X^{4^\pm} + 6X^{5^\pm}$ |
| $[W^1]_{(3)}$ | $3W^1 + W^2 + A^1 + A^2 + A^5 + L^1 + L^-$ |
| $[W^2]_{(3)}$ | $3W^1 + W^2 + A^1 + A^2 + A^5 + L^1 + L^-$ |
| $[W^2]_{(3)}$ | $3W^2 + W^1 + A^1 + A^2 + A^5 + L^2 + L^-$ |
| $[W^2]_{(3)}$ | $3W^2 + W^1 + A^1 + A^2 + A^5 + L^2 + L^-$ |
| $[W^3]_{(3)}$ | $W^1 + W^1 + W^2 + W^2 + 11W^3 + 3A^1 + 3A^1 + 3A^2 + 3A^2 + 6A^5 + 2L^1 + 2L^- + 2L^2 + 2L^2 + 2L^3 + 2L^3$ |
| $[A^1]_{(3)}$ | $3A^1 + A^2 + W^1 + W^2 + W^3 + L^1 + L^2$ |
| $[A^1]_{(3)}$ | $3A^1 + A^2 + W^1 + W^2 + W^3 + L^1 + L^2$ |
| $[A^2]_{(3)}$ | $A^1 + 3A^2 + W^1 + W^2 + W^3 + L^1 + L^2$ |
| $[A^2]_{(3)}$ | $A^1 + 3A^2 + W^1 + W^2 + W^3 + L^1 + L^2$ |
| $[A^3]_{(3)}$ | $A^1 + A^1 + A^2 + A^2 + 11A^3 + 3W^1 + 3W^1 + 3W^2 + 3W^2 + 6W^3 + 2L^1 + 2L^2 + 2L^1 + 2L^2 + 2L^3 + 2L^3$ |
| $[\Sigma^1]_{(3)}$ | $2\Gamma^{1+} + \Gamma^{1-} + \Gamma^{2-} + \Gamma^{15-} + 2\Gamma^{25+} + \Gamma^{25-} + 2X^{1+} + X^{1-} + X^{2-} + 2X^{3+} + X^{3-} + X^{4-} + 2X^{5\pm} + 10\Sigma^1 + 4\Sigma^2 + 4\Sigma^3 + 7\Sigma^4$ |
| $[\Sigma^2]_{(3)}$ | $\Gamma^{1+} + 2\Gamma^{1-} + \Gamma^{2+} + \Gamma^{15+} + \Gamma^{25+} + 2\Gamma^{25-} + X^{1+} + 2X^{1-} + X^{2+} + 2X^{3-} + X^{4+} + 2X^{5\pm} + 4\Sigma^1 + 10\Sigma^2 + 7\Sigma^3 + 4\Sigma^4 + X^{3+}$ |
| $[\Sigma^3]_{(3)}$ | $\Gamma^{1+} + \Gamma^{2+} + 2\Gamma^{2-} + \Gamma^{15+} + 2\Gamma^{15-} + \Gamma^{25+} + X^{1+} + X^{2+} + 2X^{2-} + X^{3+} + X^{4+} + 2X^{4-} + 2X^{5\pm} + 4\Sigma^1 + 7\Sigma^2 + 10\Sigma^3 + 4\Sigma^4 + X^{3+}$ |
| $[\Sigma^4]_{(3)}$ | $\Gamma^{1-} + 2\Gamma^{2+} + \Gamma^{2-} + 2\Gamma^{15+} + \Gamma^{15-} + \Gamma^{25-} + X^{1-} + 2X^{2+} + X^{2-} + X^{3-} + 2X^{4+} + X^{4-} + 2X^{5\pm} + 7\Sigma^1 + 4\Sigma^2 + 4\Sigma^3 + 10\Sigma^4$ |

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Полные таблицы коэффициентов приведения
(правил отбора) для пространственной
группы алмаза O_h^7

Полная таблица характеров для звезд Γ , *X , *L (структура алмаза O_h^7). Характеры представлений $\Gamma^{(m)}$, $^*L^{(m)}$, $^*X^{(m)}$, $^*L^{(m)}$ группы приведения; $^*L^{(m)}(\{\varphi | t + Q\}) = -^*L^{(m)}(\{\varphi | t\})$

| Элемент $\{\varphi \tau + t\}$ | $\Gamma^{(1\pm)}$ | $\Gamma^{(2\pm)}$ | $\Gamma^{(12\pm)}$ | $\Gamma^{(13\pm)}$ | $\Gamma^{(23\pm)}$ | $^*L^{(1\pm)}$ | $^*L^{(2\pm)}$ | $^*L^{(3\pm)}$ | $^*X^{(1)}$ | $^*X^{(2)}$ | $^*X^{(3)}$ | $^*X^{(4)}$ |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\{e 0\}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 8 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| $\{I_x 0\}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| $\{I_y 0\}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| $\{I_z 0\}$ | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| $\{\sigma_x 0\}$ | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| $\{\sigma_y 0\}$ | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | -2 | -2 |
| $\{\sigma_z 0\}$ | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| $\{\rho_x 0\}$ | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| $\{\rho_{xz} 0\}$ | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| $\{\rho_{yz} 0\}$ | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | ±2 | ±2 | 0 | 2 | -2 | 0 | 0 |
| | ±1 | ±1 | 0 | ±1 | ±1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 | 0 | 0 |

Продолжение

| Элемент $\{\varphi_{12} + t\}$ | $\Gamma^{(12)}$ | $\Gamma^{(22)}$ | $\Gamma^{(32)}$ | $\Gamma^{(2\pm)}$ | $\Gamma^{(1\pm)}$ | $\Gamma^{(2\pm)}$ | $\Gamma^{(3\pm)}$ | $\Gamma^{(1)}$ | $\Gamma^{(2)}$ | $\Gamma^{(3)}$ | $\Gamma^{(4)}$ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\{\delta_{3,32} 0\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{5,52}^1 0\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{3,32} 0\}$ | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{5,52}^1 0\}$ | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{3,32} 0\}$ | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{5,52}^1 0\}$ | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{3,32} 0\}$ | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\delta_{5,52}^1 0\}$ | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Продолжение

| Элемент $\{\phi \tau + \tau\}$ | $\Gamma^{(1\pm)}$ | $\Gamma^{(2\pm)}$ | $\Gamma^{(3\pm)}$ | $\Gamma^{(4\pm)}$ | $\Gamma^{(5\pm)}$ | $\Gamma^{(25\pm)}$ | $\Gamma^{(1\pm)}$ | $\Gamma^{(2\pm)}$ | $\Gamma^{(3\pm)}$ | $\Gamma^{(4)}$ | $\Gamma^{(2)}$ | $\Gamma^{(3)}$ | $\Gamma^{(4)}$ |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\{\phi_{21} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | +2 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | +2 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 |
| $\{\phi_{22} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -2 | +2 | 0 | 0 | 0 | 2 | -2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 2 |
| | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -2 | +2 | 0 | 0 | 0 | 2 | -2 |
| $\{\phi_{31} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\phi_{41} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\phi_{51} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\phi_{22} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\{\phi_{32} \tau_1\}$ | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Коэффициенты приведения для пространственной группы алмаза O_h^7

$$\begin{aligned}
 (\Gamma^{(1+)} | k^{(m)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(2)} \Gamma^{(2)} | \Gamma^{(1)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(2)} \Gamma^{(12)} | \Gamma^{(12)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(2)} \Gamma^{(15)} | \Gamma^{(25)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(2)} \Gamma^{(25)} | \Gamma^{(15)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(12)} \Gamma^{(12)} | \Gamma^{(1)}) &= ((\Gamma^{(2)}) = (\Gamma^{(12)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(12)} \Gamma^{(15)} | \Gamma^{(15)}) &= ((\Gamma^{(25)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(12)} \Gamma^{(25)} | \Gamma^{(15)}) &= ((\Gamma^{(25)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(15)} \Gamma^{(25)} | \Gamma^{(1)}) &= ((\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(15)})) = (\Gamma^{(25)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(15)} \Gamma^{(25)} | \Gamma^{(2)}) &= ((\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(15)})) = (\Gamma^{(25)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(25)} \Gamma^{(25)}) &= (\Gamma^{(15)} | \Gamma^{(15)})
 \end{aligned}$$

(Произведение четного и нечетного представлений дает нечетное и т.д.)

$$\begin{aligned}
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(1+)} | E^{(1-)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(1-)} | E^{(1+)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(2+)} | E^{(2-)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(2-)} | E^{(2+)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(3+)} | E^{(3-)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | E^{(3-)} | E^{(3+)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | X^{(1)} | X^{(2)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | X^{(2)} | X^{(1)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | X^{(3)} | X^{(3)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(1-)} | X^{(4)} | X^{(4)}) &= 1 \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(1+)} | E^{(2-)}) &= (\Gamma^{(1-)} | E^{(2-)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(1-)} | E^{(1+)}) &= (\Gamma^{(2-)} | E^{(1+)}) = (\Gamma^{(1-)} | E^{(2+)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(2+)} | E^{(2-)}) &= (\Gamma^{(2-)} | E^{(2+)}) = (\Gamma^{(1-)} | E^{(1-)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(2-)} | E^{(2+)}) &= (\Gamma^{(2-)} | E^{(2-)}) = (\Gamma^{(1-)} | E^{(1+)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(3+)} | E^{(3-)}) &= (\Gamma^{(2-)} | E^{(3-)}) = (\Gamma^{(1-)} | E^{(3-)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | E^{(3-)} | E^{(3+)}) &= (\Gamma^{(2-)} | E^{(3+)}) = (\Gamma^{(1-)} | E^{(3+)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | X^{(1)} | E^{(2-)}) &= (\Gamma^{(2-)} | X^{(2)}) = (\Gamma^{(1-)} | X^{(1)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | X^{(2)} | E^{(1-)}) &= (\Gamma^{(2-)} | X^{(1)}) = (\Gamma^{(1-)} | X^{(2)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | X^{(3)} | E^{(3-)}) &= (\Gamma^{(2-)} | X^{(3)}) = (\Gamma^{(1-)} | X^{(4)}) \\
 (\Gamma^{(2+)} | X^{(4)} | E^{(3+)}) &= (\Gamma^{(2-)} | X^{(4)}) = (\Gamma^{(1-)} | X^{(3)}) \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(1+)} | E^{(3+)} &= 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(1-)} | E^{(3-)} &= 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(2+)} | E^{(3+)} &= 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(2-)} | E^{(3-)} &= 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(3+)} | E^{(1+)} &= ((E^{(2-)} = (E^{(3+)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | E^{(3-)} | E^{(1-)} &= ((E^{(2-)} = (E^{(3-)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | X^{(1)} | X^{(1)}) &= (X^{(2)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | X^{(2)} | X^{(1)}) &= (X^{(2)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | X^{(3)} | X^{(3)}) &= (X^{(4)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(12+)} | X^{(4)} | X^{(3)}) &= (X^{(4)}) = 1 \\
 (\Gamma^{(12-)} | E^{(m\pm)}) &= (\Gamma^{(12+)} | E^{(m\mp)}) \\
 (\Gamma^{(12-)} | X^{(m)}) &= (\Gamma^{(12+)} | X^{(m)}) \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(1+)} | E^{(2+)} &= ((E^{(3+)} = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(1-)} | E^{(2-)} &= ((E^{(3-)} = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(2+)} | E^{(1+)} &= ((E^{(3+)} = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(2-)} | E^{(1-)} &= ((E^{(3-)} = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(3+)} | E^{(1+)} &= ((E^{(2+)} = 1; \\
 ((E^{(3+)} = 2 \\
 (\Gamma^{(15+)} | E^{(3-)} | E^{(1-)} &= ((E^{(2-)} = 1; \\
 ((E^{(3-)} = 2 \\
 (\Gamma^{(15+)} | X^{(1)} | X^{(2)}) &= ((X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Gamma^{(15+)} | X^{(2)} | X^{(1)}) &= ((X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | X^{(3)} | X^{(1)}) &= ((X^{(2)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(15+)} | X^{(4)} | X^{(1)}) &= ((X^{(2)} = (X^{(3)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(15-)} | E^{(m\pm)}) &= (\Gamma^{(15+)} | E^{(m\mp)}) \\
 (\Gamma^{(15-)} | X^{(1)}) &= (\Gamma^{(15+)} | X^{(2)}) \\
 (\Gamma^{(15-)} | X^{(2)}) &= (\Gamma^{(15+)} | X^{(1)}) \\
 (\Gamma^{(15-)} | X^{(3)}) &= (\Gamma^{(15+)} | X^{(3)}) \\
 (\Gamma^{(15-)} | X^{(4)}) &= (\Gamma^{(15+)} | X^{(4)}) \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(1+)} | E^{(1+)} &= ((E^{(3+)} = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(1-)} | E^{(1-)} &= ((E^{(3-)} = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(2+)} | E^{(2+)} &= ((E^{(3+)} = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(2-)} | E^{(2-)} &= ((E^{(3-)} = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(3+)} | E^{(1+)} &= ((E^{(2+)} = 1; \\
 ((E^{(3+)} = 2 \\
 (\Gamma^{(25+)} | E^{(3-)} | E^{(1-)} &= ((E^{(2-)} = 1; \\
 ((E^{(3-)} = 2 \\
 (\Gamma^{(25+)} | X^{(1)} | X^{(1)}) &= ((X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | X^{(2)} | X^{(2)}) &= ((X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | X^{(3)} | X^{(1)}) &= ((X^{(2)} = (X^{(3)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(25+)} | X^{(4)} | X^{(1)}) &= ((X^{(2)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (\Gamma^{(25-)} | E^{(m\pm)}) &= (\Gamma^{(25+)} | E^{(m\mp)}) \\
 (\Gamma^{(25-)} | X^{(1)}) &= (\Gamma^{(25+)} | X^{(2)}) \\
 (\Gamma^{(25-)} | X^{(2)}) &= (\Gamma^{(25+)} | X^{(1)}) \\
 (\Gamma^{(25-)} | X^{(3)}) &= (\Gamma^{(25+)} | X^{(3)}) \\
 (\Gamma^{(25-)} | X^{(4)}) &= (\Gamma^{(25+)} | X^{(4)})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (E^{(1+)} | E^{(1+)} | E^{(1+)} &= ((\Gamma^{(25+)} = (X^{(1)} = (X^{(3)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | E^{(1-)} | E^{(1-)} &= ((\Gamma^{(25-)} = (X^{(2)} = (X^{(3)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | E^{(2+)} | E^{(2+)} &= ((\Gamma^{(15+)} = (X^{(2)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | E^{(2-)} | E^{(2-)} &= ((\Gamma^{(15-)} = (X^{(1)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | E^{(3+)} | E^{(12+)} &= ((\Gamma^{(15+)} = ((\Gamma^{(25+)} = (X^{(11)})) \\
 &= ((X^{(2)} = (X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | E^{(3-)} | E^{(12-)} &= ((\Gamma^{(15-)} = ((\Gamma^{(25-)} = (X^{(11)})) \\
 &= ((X^{(2)} = (X^{(3)} = (X^{(4)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | X^{(1)} | E^{(1+)} &= ((E^{(2-)} = (E^{(3+)} = (E^{(3-)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | X^{(2)} | E^{(1-)} &= ((E^{(2+)} = (E^{(3+)} = (E^{(3-)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | X^{(3)} | E^{(1+)} &= ((E^{(1-)} = (E^{(3+)} = (E^{(3-)})) = 1 \\
 (E^{(1+)} | X^{(4)} | E^{(2+)} &= ((E^{(2-)} = (E^{(3+)} = (E^{(3-)})) = 1 \\
 (E^{(1-)} | E^{(1-)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | E^{(1+)} |) \\
 (E^{(1-)} | E^{(2+)} | E^{(2+)} &= (E^{(1+)} | E^{(2+)} |) \\
 (E^{(1-)} | E^{(2-)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | E^{(2-)} |) \\
 (E^{(1-)} | E^{(3+)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | E^{(3-)} |) \\
 (E^{(1-)} | E^{(3-)} | E^{(1-)} &= (E^{(1+)} | E^{(3+)} |) \\
 (E^{(1-)} | X^{(1)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(3)} |) \\
 (E^{(1-)} | X^{(2)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(1)} |) \\
 (E^{(1-)} | X^{(3)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(3)} |) \\
 (E^{(1-)} | X^{(4)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(4)} |) \\
 (E^{(2+)} | E^{(2+)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | E^{(1+)} |) \\
 (E^{(2+)} | E^{(2-)} | E^{(1-)} &= (E^{(1+)} | E^{(1-)} |) \\
 (E^{(2+)} | E^{(3+)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | E^{(3+)} |) \\
 (E^{(2+)} | E^{(3-)} | E^{(1-)} &= (E^{(1+)} | E^{(3-)} |) \\
 (E^{(2+)} | X^{(1)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(2)} |) \\
 (E^{(2+)} | X^{(2)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(1)} |) \\
 (E^{(2+)} | X^{(3)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(4)} |) \\
 (E^{(2+)} | X^{(4)} | E^{(1+)} &= (E^{(1+)} | X^{(3)} |)
 \end{aligned}$$

Продолжение

$$\begin{aligned}
 (L^{2-} L^{2-}) &= (L^{1+} L^{1+}) \\
 (L^{2-} L^{3+}) &= (L^{1+} L^{3-}) \\
 (L^{2-} L^{3-}) &= (L^{1+} L^{3+}) \\
 (L^{2-} X^{(1)}) &= (L^{1+} X^{(1)}) \\
 (L^{2-} X^{(2)}) &= (L^{1+} X^{(2)}) \\
 (L^{2-} X^{(3)}) &= (L^{1+} X^{(4)}) \\
 (L^{2-} X^{(4)}) &= (L^{1+} X^{(3)}) \\
 (L^{3+} L^{3+}) &= (L^{2+}) = (L^{12+}) = 1; \\
 &= (L^{15+}) = (L^{25+}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 2 \\
 (L^{3+} L^{3-}) &= (L^{2-}) = (L^{12-}) = 1; \\
 &= (L^{15-}) = (L^{25-}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 2 \\
 (L^{3+} X^{(1)}) &= (L^{1-}) = (L^{2+}) = (L^{2-}) = 1; \\
 &= (L^{3+}) = (L^{3-}) = 2 \\
 (L^{3+} X^{(2)}) &= (L^{3+} X^{(3)}) = (L^{3+} X^{(4)}) \\
 &= (L^{3+} X^{(1)}) \\
 (L^{3-} L^{3-}) &= (L^{3+} L^{3+}) \\
 (L^{3-} X^{(1)}) &= (L^{3-} X^{(2)}) = (L^{3-} X^{(3)}) \\
 &= (L^{3-} X^{(4)}) = (L^{3+} X^{(1)}) \\
 (X^{(1)} X^{(1)}) &= (L^{2-}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{15-}) = (L^{25+}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
 (X^{(1)} X^{(2)}) &= (L^{2+}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{15+}) = (L^{25-}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
 (X^{(1)} X^{(3)}) &= (L^{15-}) = (L^{25+}) = (L^{25-}) \\
 &= (X^{(1)}) = (X^{(2)}) = (X^{(3)}) \\
 &= (X^{(4)}) = 1 \\
 (X^{(1)} X^{(4)}) &= (X^{(1)} X^{(3)}) \\
 (X^{(2)} X^{(2)}) &= (X^{(1)} X^{(1)}) \\
 (X^{(2)} X^{(3)}) &= (X^{(1)} X^{(3)}) \\
 (X^{(2)} X^{(4)}) &= (X^{(1)} X^{(3)}) \\
 (X^{(3)} X^{(3)}) &= (L^{1-}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{25+}) = (L^{25-}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
 (X^{(3)} X^{(4)}) &= (L^{2-}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{15+}) = (L^{15-}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
 (X^{(4)} X^{(4)}) &= (X^{(3)} X^{(3)}) \\
 (L^{1-} W^{(1)} W^{(2)}) &= 1 \\
 (L^{1-} W^{(2)} W^{(1)}) &= 1 \\
 (L^{2+} W^{(m)}) &= (L^{1-} W^{(m)}) \\
 (L^{2-} W^{(m)}) &= (L^{1+} W^{(m)}) \\
 (L^{12+} W^{(1)} W^{(1)}) &= (W^{(2)}) = 1 \\
 (L^{12+} W^{(2)}) &= (L^{12+} W^{(1)}) \\
 (L^{12-} W^{(m)}) &= (L^{12+} W^{(m)}) \\
 (L^{15+} W^{(1)} W^{(2)}) &= 1; \quad (W^{(1)}) = 2 \\
 (L^{15+} W^{(2)} W^{(1)}) &= 1; \quad (W^{(2)}) = 2 \\
 (L^{15-} W^{(1)}) &= (L^{15+} W^{(2)}) = (L^{25+} W^{(1)}) \\
 &= (L^{25-} W^{(2)}) \\
 (L^{15-} W^{(2)}) &= (L^{15+} W^{(1)}) = (L^{25+} W^{(2)}) \\
 &= (L^{25-} W^{(1)})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (W^{(1)} W^{(1)} | L^{1+}) &= (L^{2-}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{15-}) = (L^{25+}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1; \\
 &= (L^{15+}) = (L^{25-}) = 2 \\
 (W^{(1)} W^{(2)} | L^{1-}) &= (L^{2+}) = (L^{12+}) = (L^{12-}) \\
 &= (L^{15+}) = (L^{25-}) = (X^{(1)}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1; \\
 &= (L^{15-}) = (L^{25+}) = 2 \\
 (W^{(2)} W^{(2)}) &= (W^{(1)} W^{(1)}) \\
 (L^{1-} L^{1-} | L^{1+}) &= (L^{2-}) = (L^{3-}) = (L^{4-}) \\
 &= (X^{(1)}) = (X^{(4)}) = 2; \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (L^{1+}) \\
 &= (L^{12+}) = (L^{15-}) = (L^{25+}) \\
 &= (L^{25-}) = 1 \\
 (L^{1-} L^{2-} | L^{1+}) &= (L^{2-}) = (L^{3-}) = (L^{4-}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(4)}) = 2; \\
 &= (X^{(1)}) = (X^{(3)}) = (L^{1-}) \\
 &= (L^{12-}) = (L^{15+}) = (L^{25+}) \\
 &= (L^{25-}) = 1 \\
 (L^{1-} L^{3-} | L^{1+}) &= (L^{2-}) = (L^{3-}) = (L^{4-}) \\
 &= (X^{(1)}) = (X^{(3)}) = 2; \\
 &= (X^{(2)}) = (L^{4-}) = (L^{2-}) \\
 &= (L^{12-}) = (L^{15+}) = (L^{15-}) \\
 &= (L^{25+}) = 1 \\
 (L^{1-} L^{4-} | L^{1+}) &= (L^{2-}) = (L^{3-}) = (L^{4-}) \\
 &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = 2; \\
 &= (X^{(1)}) = (X^{(4)}) = (L^{2+}) \\
 &= (L^{12+}) = (L^{15+}) = (L^{15-}) \\
 &= (L^{25-}) = 1 \\
 (L^{2-} L^{2-} | L^{1+}) &= (L^{1-} L^{1-}); \quad m=2, 3, 4 \\
 (L^{2-} L^{3-} | L^{1+}) &= (L^{1-} L^{2-}) \\
 (L^{2-} L^{4-} | L^{1+}) &= (L^{1-} L^{3-}) \\
 (L^{2-} L^{3-} | L^{1-}) &= (L^{1-} L^{4-}) \\
 (L^{1+} A^{(m)} | A^{(m)}) &= 1 \\
 (L^{1-} A^{(1)} | A^{(4)}) &= 1 \quad (L^{2-} A^{(1)} | A^{(3)}) = 1 \\
 (L^{1-} A^{(2)} | A^{(3)}) &= 1 \quad (L^{2-} A^{(2)} | A^{(4)}) = 1 \\
 (L^{1-} A^{(3)} | A^{(2)}) &= 1 \quad (L^{2-} A^{(3)} | A^{(1)}) = 1 \\
 (L^{1-} A^{(4)} | A^{(1)}) &= 1 \quad (L^{2-} A^{(4)} | A^{(2)}) = 1 \\
 (L^{1-} A^{(5)} | A^{(5)}) &= 1 \quad (L^{2-} A^{(5)} | A^{(5)}) = 1 \\
 (L^{2+} A^{(1)} | A^{(2)}) &= 1 \quad (L^{12+} A^{(1)} | A^{(1)}) = (A^{(2)}) = 1 \\
 (L^{2+} A^{(2)} | A^{(1)}) &= 1 \quad (L^{12+} A^{(2)} | A^{(2)}) = (L^{12+} A^{(1)}) \\
 (L^{2+} A^{(3)} | A^{(4)}) &= 1 \quad (L^{12+} A^{(3)} | A^{(3)}) = (A^{(4)}) = 1 \\
 (L^{2+} A^{(4)} | A^{(3)}) &= 1 \quad (L^{12+} A^{(4)} | A^{(4)}) = (L^{12+} A^{(3)}) \\
 (L^{2+} A^{(5)} | A^{(5)}) &= 1 \quad (L^{12+} A^{(5)} | A^{(5)}) = 2 \\
 (L^{12-} A^{(1)}) &= (L^{12+} A^{(3)}) = (L^{12-} A^{(2)}) \\
 (L^{12-} A^{(3)}) &= (L^{12+} A^{(1)}) = (L^{12-} A^{(4)}) \\
 (L^{12-} A^{(5)}) &= (L^{12+} A^{(5)}) \\
 (L^{15+} A^{(1)} | A^{(4)}) &= (A^{(5)}) = 1 \\
 (L^{15+} A^{(2)} | A^{(3)}) &= (A^{(5)}) = 1 \\
 (L^{15+} A^{(3)} | A^{(2)}) &= (A^{(5)}) = 1 \\
 (L^{15+} A^{(4)} | A^{(1)}) &= (A^{(5)}) = 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\Gamma^{(15+)} \Delta^{(5)} \Delta^{(1)}) &= (|\Delta^{(2)}\rangle = (|\Delta^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(5)}\rangle) = 1 \\
(\Gamma^{(15-)} \Delta^{(1)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(4)}) \\
(\Gamma^{(15-)} \Delta^{(2)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(3)}) \\
(\Gamma^{(15-)} \Delta^{(3)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(2)}) \\
(\Gamma^{(15-)} \Delta^{(4)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(1)}) \\
(\Gamma^{(15-)} \Delta^{(5)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(5)}) \\
(\Gamma^{(25+)} \Delta^{(1)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(2)}) \\
(\Gamma^{(25+)} \Delta^{(2)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(1)}) \\
(\Gamma^{(25+)} \Delta^{(3)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(4)}) \\
(\Gamma^{(25+)} \Delta^{(4)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(3)}) \\
(\Gamma^{(25+)} \Delta^{(5)}) &= (\Gamma^{(15+)} \Delta^{(5)}) \\
(\Gamma^{(25-)} \Delta^{(1)}) &= (\Gamma^{(25+)} \Delta^{(4)}) \\
(\Gamma^{(25-)} \Delta^{(2)}) &= (\Gamma^{(25+)} \Delta^{(3)}) \\
(\Gamma^{(25-)} \Delta^{(3)}) &= (\Gamma^{(25+)} \Delta^{(2)}) \\
(\Gamma^{(25-)} \Delta^{(4)}) &= (\Gamma^{(25+)} \Delta^{(1)}) \\
(\Gamma^{(25-)} \Delta^{(5)}) &= (\Gamma^{(25+)} \Delta^{(5)}) \\
(\Gamma^{(1+)} A^{(m)} | A^{(m)}\rangle &= 1 \\
(\Gamma^{(1-)} A^{(1)} | A^{(2)}\rangle &= 1 \\
(\Gamma^{(1-)} A^{(2)} | A^{(1)}\rangle &= 1 \\
(\Gamma^{(1-)} A^{(3)} | A^{(3)}\rangle &= 1 \\
(\Gamma^{(2+)} A^{(m)} | \rangle &= (\Gamma^{(1-)} A^{(m)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(2-)} A^{(m)} | \rangle &= (\Gamma^{(1+)} A^{(m)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(12+)} A^{(1)} | A^{(3)}\rangle &= 1 \\
(\Gamma^{(12+)} A^{(2)} | \rangle &= (\Gamma^{(12+)} A^{(1)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(12+)} A^{(3)} | A^{(1)}\rangle &= (|A^{(2)}\rangle = (|A^{(3)}\rangle) = 1 \\
(\Gamma^{(12-)} A^{(m)} | \rangle &= (\Gamma^{(12+)} A^{(m)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(15+)} A^{(1)} | A^{(2)}\rangle &= (|A^{(3)}\rangle) = 1; \\
&(\Gamma^{(15-)} A^{(2)} | \rangle) = (\Gamma^{(15+)} A^{(1)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(15+)} A^{(2)} | A^{(1)}\rangle &= (|A^{(3)}\rangle) = 1; \\
&(\Gamma^{(15-)} A^{(1)} | \rangle) = (\Gamma^{(15+)} A^{(2)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(15\pm)} A^{(3)} | A^{(1)}\rangle &= (|A^{(2)}\rangle) = 1; \\
&(\Gamma^{(15\pm)} A^{(3)} | \rangle) = 2; \quad (\Gamma^{(15-)} A^{(3)} | \rangle) \\
(\Gamma^{(25\pm)} A^{(m)} | \rangle &= (\Gamma^{(15\mp)} A^{(m)} | \rangle) \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(1)} | \Gamma^{(1+)}\rangle &= (|\Gamma^{(2+)}\rangle = (|\Gamma^{(15-)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(1)}\rangle) = 1 \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(2)} | \Gamma^{(2+)}\rangle &= (|\Gamma^{(12+)}\rangle = (|\Gamma^{(25-)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(2)}\rangle) = 1 \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(3)} | \Gamma^{(2-)}\rangle &= (|\Gamma^{(12-)}\rangle = (|\Gamma^{(25+)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(3)}\rangle) = 1 \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(4)} | \Gamma^{(1-)}\rangle &= (|\Gamma^{(12-)}\rangle = (|\Gamma^{(15+)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(4)}\rangle) = 1 \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(5)} | \Gamma^{(15+)}\rangle &= (|\Gamma^{(15-)}\rangle = (|\Gamma^{(25+)}\rangle = (|\Gamma^{(25-)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(5)}\rangle) = 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\Delta^{(5)} \Delta^{(5)} | \Gamma^{(1+)}\rangle &= (|\Gamma^{(1-)}\rangle = (|\Gamma^{(2+)}\rangle = (|\Gamma^{(2-)}\rangle) \\
&= (|\Gamma^{(15+)}\rangle = (|\Gamma^{(15-)}\rangle = (|\Gamma^{(25+)}\rangle) \\
&= (|\Gamma^{(25-)}\rangle = (|\Delta^{(1)}\rangle = (|\Delta^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(4)}\rangle) = 1; \\
&(|\Gamma^{(12+)}\rangle = (|\Gamma^{(12-)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle = (|\Sigma^{(4)}\rangle) = 2 \\
(A^{(1)} A^{(1)} | \Gamma^{(1+)}\rangle &= (|\Gamma^{(2-)}\rangle = (|\Gamma^{(15-)}\rangle = (|\Gamma^{(25+)}\rangle) \\
&= (|A^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(1)}\rangle = (|\Delta^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(5)}\rangle) = 1 \\
(A^{(1)} A^{(2)} | \Gamma^{(1-)}\rangle &= (|\Gamma^{(2+)}\rangle = (|\Gamma^{(15+)}\rangle = (|\Gamma^{(25-)}\rangle) \\
&= (|A^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(4)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(2)}\rangle = (|\Delta^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(5)}\rangle) = 1 \\
(A^{(1)} A^{(3)} | \Gamma^{(12+)}\rangle &= (|\Gamma^{(12-)}\rangle = (|\Gamma^{(15+)}\rangle = (|\Gamma^{(15-)}\rangle) \\
&= (|\Gamma^{(25+)}\rangle = (|\Gamma^{(25-)}\rangle = (|A^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(1)}\rangle = (|\Delta^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(4)}\rangle) = 1; \\
&(|\Delta^{(5)}\rangle) = 2 \\
(A^{(3)} A^{(3)} | \Gamma^{(1+)}\rangle &= (|\Gamma^{(1-)}\rangle = (|\Gamma^{(2+)}\rangle = (|\Gamma^{(2-)}\rangle) \\
&= (|\Gamma^{(12+)}\rangle = (|\Gamma^{(12-)}\rangle = (|A^{(1)}\rangle) \\
&= (|A^{(2)}\rangle = (|A^{(3)}\rangle) = 1; \\
(|\Gamma^{(15+)}\rangle &= (|\Gamma^{(15-)}\rangle = (|\Gamma^{(25+)}\rangle = (|\Gamma^{(25-)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(4)}\rangle = (|\Delta^{(1)}\rangle = (|\Delta^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Delta^{(3)}\rangle = (|\Delta^{(4)}\rangle) = 2; \\
&(|\Delta^{(5)}\rangle) = 4 \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(1)}) &= (\Delta^{(2)} \Delta^{(2)}) = (\Delta^{(3)} \Delta^{(3)}) = (\Delta^{(4)} \Delta^{(4)}) \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(2)}) &= (\Delta^{(3)} \Delta^{(4)}) \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(3)}) &= (\Delta^{(2)} \Delta^{(4)}) \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(4)}) &= (\Delta^{(2)} \Delta^{(3)}) \\
(\Delta^{(1)} \Delta^{(5)}) &= (\Delta^{(2)} \Delta^{(5)}) = (\Delta^{(3)} \Delta^{(5)}) = (\Delta^{(4)} \Delta^{(5)}) \\
(\Delta^{(1)} A^{(1)}) &= (A^{(2)} A^{(2)}) \\
(\Delta^{(1)} A^{(3)}) &= (A^{(2)} A^{(3)}) \\
(\Delta^{(1)} A^{(1)} | M^{(1)}\rangle &= (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(3)}\rangle) = 1; \\
(\Delta^{(3)} A^{(1)}) &= (\Delta^{(2)} A^{(2)}) = (\Delta^{(4)} A^{(2)}) = (\Delta^{(1)} A^{(1)} | \rangle); \\
(\Delta^{(1)} A^{(2)} | M^{(2)}\rangle &= (|\Sigma^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(4)}\rangle) = 1; \\
(\Delta^{(3)} A^{(2)}) &= (\Delta^{(2)} A^{(1)}) = (\Delta^{(4)} A^{(1)}) = (\Delta^{(1)} A^{(2)} | \rangle); \\
(\Delta^{(1)} A^{(3)} | M^{(1)}\rangle &= (|M^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(3)}\rangle = (|\Sigma^{(4)}\rangle) = 1; \\
(\Delta^{(m)} A^{(3)} | \rangle &= (\Delta^{(1)} A^{(3)} | \rangle); \quad m = 2, 3, 4; \\
(\Delta^{(5)} A^{(3)} | M^{(1)}\rangle &= (|M^{(2)}\rangle = (|\Sigma^{(1)}\rangle = (|\Sigma^{(2)}\rangle) \\
&= (|\Sigma^{(3)}\rangle = (|\Sigma^{(4)}\rangle) = 2
\end{aligned}$$

Таблицы Б2—Б4 в основном взяты из работы [21].

В последних 11 строках этой таблицы $\Sigma_i = (\pi, \pi, 0)$ (1/a); см. второе примечание к табл. 16.

Представления $\star \Delta^{(3)}$ и $\star \Delta^{(4)}$ соответствуют в обозначениях Херринга Δ'_2 и Δ'_1 (см. [78] в [176]); мы используем штрихи для обозначения различных волновых векторов (звезд) данного типа, например на одной линии или в плоскости. В остальном мы следуем обозначениям Херринга (см. также работу Лэкса и Хопфилда [81], где исправлены ошибки работы Херринга).

Таблица Б3

Коэффициенты приведения для симметризованных квадратов представлений (структура алмаза)

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= 1; \quad m = 1 \pm, 2 \pm \\
 ([\Gamma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(12+)}|) = 1; \quad m = 12 \pm \\
 ([\Gamma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = 1; \quad m = 15 \pm, 25 \pm \\
 ([L^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(1)}|) = 1; \quad m = 1 \pm, 2 \pm \\
 ([L^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(15+)}|) = (|X^{(2)}|) = (|X^{(4)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(1)}|) = 2; \quad m = 3 \pm \\
 ([X^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(12-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(1)}|) = (|X^{(4)}|) = 1; \quad m = 1, 2 \\
 ([X^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(1-)}|) = (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(12-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(1)}|) = (|X^{(4)}|) = 1; \quad m = 3, 4 \\
 ([\Delta^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Sigma^{(1)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = 1; \quad m = 1, 2, 3, 4^a \\
 ([\Delta^{(5)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(1-)}|) = (|\Gamma^{(2+)}|) = (|\Gamma^{(12-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = (|\Delta^{(2)}|) = (|\Delta^{(3)}|) \\
 &= (|\Sigma^{(2)}|) = (|\Sigma^{(3)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Sigma^{(1)}|) = 2 \\
 ([\Delta^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(25+)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = (|\Delta^{(3)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = (|\Sigma^{(1)}|) = 1; \quad m = 1, 2 \\
 ([\Delta^{(3)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(1-)}|) = (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(15+)}|) = (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Delta^{(2)}|) = (|\Delta^{(4)}|) = (|\Delta^{(5)}|) \\
 &= (|\Sigma^{(2)}|) = (|\Sigma^{(4)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = (|\Delta^{(3)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(25+)}|) = (|\Delta^{(1)}|) = (|\Delta^{(3)}|) = (|\Sigma^{(1)}|) = 2 \\
 ([W^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(12-)}|) = (|\Gamma^{(15+)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) \\
 &= (|X^{(1)}|) = (|X^{(2)}|) = (|X^{(4)}|) = (|\Sigma^{(2)}|) = (|\Sigma^{(3)}|) = 1; \quad (|\Sigma^{(1)}|) = 2; \quad m = 1, 2^b \\
 ([\Sigma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(12+)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(2)}|) = (|X^{(4)}|) = (|\Sigma^{(2)}|) = (|\Sigma^{(3)}|) = 1; \\
 &= (|X^{(1)}|) = (|\Sigma^{(1)}|) = 2; \quad m = 1, 2, 3, 4^b \\
 ([k]_{(2)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(2+)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(12+)}|) = 2; \quad (|\Gamma^{(15+)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = 3^c
 \end{aligned}$$

^a См. примечание к табл. 31.

^b См. примечание к табл. 31.

^c Метод базисных функций использовался для определения только представлений $\Gamma^{(m)}$.

Таблица Б4

Коэффициенты приведения для симметризованных кубов представлений

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma^{(m)}]_{(3)}|\Gamma^{(m)}) &= 1; \quad m = 1 \pm, 2 \pm \\
 ([\Gamma^{(12+)}]_{(3)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(2+)}|) = (|\Gamma^{(12+)}|) = 1 \\
 ([\Gamma^{(12-)}]_{(3)}|\Gamma^{(1-)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(12-)}|) = 1 \\
 ([\Gamma^{(15+)}]_{(3)}|\Gamma^{(2+)}) &= (|\Gamma^{(25+)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(15+)}|) = 2 \\
 ([\Gamma^{(15-)}]_{(3)}|\Gamma^{(2-)}) &= (|\Gamma^{(25-)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(15-)}|) = 2 \\
 ([\Gamma^{(25\pm)}]_{(3)}|\Gamma^{(1\pm)}) &= (|\Gamma^{(15\pm)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(25\pm)}|) = 2 \\
 ([X^{(1)}]_{(3)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(15-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|X^{(3)}|) = (|X^{(4)}|) = 1; \quad (|X^{(2)}|) = 2; \quad (|X^{(1)}|) = 4 \\
 ([X^{(2)}]_{(3)}|\Gamma^{(2+)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(15+)}|) = (|\Gamma^{(15-)}|) = (|X^{(1)}|) = (|X^{(2)}|) = 1; \quad (|X^{(4)}|) = 2; \quad (|X^{(3)}|) = 4 \\
 ([X^{(4)}]_{(3)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(1-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|\Gamma^{(25-)}|) = (|X^{(1)}|) = (|X^{(2)}|) = 1; \quad (|X^{(3)}|) = 2; \quad (|X^{(4)}|) = 4 \\
 ([L^{(1+)}]_{(3)}|L^{(2-)}) &= (|L^{(3+)}|) = 1; \quad (|L^{(1+)}|) = 2 \\
 ([L^{(2-)}]_{(3)}|L^{(1+)}) &= (|L^{(3-)}|) = 1; \quad (|L^{(2-)}|) = 2 \\
 ([L^{(3+)}]_{(3)}|L^{(1-)}) &= (|L^{(2-)}|) = (|L^{(3-)}|) = 2; \quad (|L^{(1+)}|) = (|L^{(2+)}|) = 4; \quad (|L^{(3+)}|) = 7 \\
 ([L^{(3-)}]_{(3)}|L^{(1+)}) &= (|L^{(2+)}|) = (|L^{(3+)}|) = 2; \quad (|L^{(1-)}|) = (|L^{(2-)}|) = 4; \quad (|L^{(3-)}|) = 7 \\
 ([K^{(1)}]_{(3)}|\Gamma^{(1+)}) &= (|\Gamma^{(1-)}|) = (|\Gamma^{(25+)}|) = (|\Gamma^{(25-)}|) = 1^a \\
 ([K^{(2)}]_{(3)}|\Gamma^{(m)}) &= ([K^{(1)}]_{(3)}|\Gamma^{(m)})^a \\
 ([K^{(3)}]_{(3)}|\Gamma^{(2+)}) &= (|\Gamma^{(2-)}|) = (|\Gamma^{(15+)}|) = (|\Gamma^{(15-)}|) = 1^a \\
 ([K^{(4)}]_{(3)}|\Gamma^{(m)}) &= ([K^{(3)}]_{(3)}|\Gamma^{(m)})^a
 \end{aligned}$$

^a См. третье примечание к табл. В3.

Таблица Б5

Главный блок коэффициентов Клебша — Гордана для произведений
 $D^{(*X)}(I) \otimes D^{(*X)}(I') \rightarrow D^{(*X)}(I'')$ (структура алмаза)

В этой таблице канонические векторы выбраны в виде

$$k_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) = X_1; \quad k_1' = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 0) = X_2'; \quad k_1'' = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 1) = X_3''.$$

Коэффициенты Клебша — Гордана $U_{1a1a', 1a''}$ записаны в матричной форме

$$\begin{pmatrix} U_{1111, 11} & U_{1111, 12} \\ U_{1112, 11} & U_{1112, 12} \\ U_{1211, 11} & U_{1211, 12} \\ U_{1212, 11} & U_{1212, 12} \end{pmatrix}.$$

Кроме того, в силу симметрии матричных представлений $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ имеет место равенство $X^{(2)} \otimes X^{(2)} = X^{(1)} \otimes X^{(1)}$.

В табл. Б5 — Б10 представления полной группы обозначены $X^{(j)}$ (вместо $*X^{(j)}$).

| $D^{(*X)}(I) \otimes D^{(*X)}(I')$ | $X^{(1)}$ | $X^{(2)}$ | $X^{(3)}$ | $X^{(4)}$ |
|------------------------------------|---|--|--|--|
| $X^{(1)} \otimes X^{(1)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(2)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \\ 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(2)} \otimes X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(2)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -i/\sqrt{8} & -i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} \\ i/\sqrt{8} & i/\sqrt{8} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$ |

Продолжение

| $D^{(k)l} \otimes D^{(k')l'}$ | $X^{(1)}$ | $X^{(2)}$ | $X^{(3)}$ | $X^{(4)}$ |
|-------------------------------|---|---|---|---|
| $X^{(3)} \otimes X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -i/2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & i/2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1/2 & i/2 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ i/2 & -1/2 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -i/\sqrt{2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(4)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i/2 & -i/2 \\ 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -1/2 & i/2 \\ 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & i/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ |

Таблица Б6

Элементы симметрии для вычисления блоков $(\sigma\sigma'\sigma'')$ коэффициентов Клебша — Гордана для произведения $D^{(*)X} (l) \otimes D^{(*)X} (l') \rightarrow D^{(*)X} (l'')$ (структура алмаза)

| σ | σ' | σ'' | φ_{Σ} | τ_{Σ} | φ_k | $\varphi_{k'}$ | $\varphi_{k''}$ |
|----------|-----------|------------|----------------------|-----------------|---------------|----------------|-----------------|
| 1 | 1 | 1 | ε | 0 | ε | ε | ε |
| 2 | 2 | 2 | δ_{3xyz} | 0 | ε | ε | ε |
| 3 | 3 | 3 | δ_{3xyz}^{-1} | 0 | ε | ε | ε |
| 1 | 2 | 3 | ρ_{yz} | 0 | ρ_{yz} | ρ_{xz} | ρ_{xy} |
| 2 | 3 | 1 | ρ_{xy} | 0 | ρ_{yz} | ρ_{xz} | ρ_{xy} |
| 3 | 1 | 2 | ρ_{xz} | 0 | ρ_{yz} | ρ_{xz} | ρ_{xy} |

Таблица Б7

Матрицы для вычисления блоков $(\sigma\sigma'\sigma'')$ коэффициентов Клебша — Гордана для произведения $D^{(*)X} (l) \otimes D^{(*)X} (l') \rightarrow D^{(*)X} (l'')$ (структура алмаза)

| | $D^{(k)l} (\{\rho_{yz} 0\})$ | $D^{(k')l'} (\{\rho_{xz} 0\})$ | $D^{(k'')l''} (\{\rho_{xy} 0\})$ |
|-----------|--|--|--|
| $X^{(1)}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(2)}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ |

Главный блок коэффициентов Клебша — Гордана для разложения
 $D^{(*)X}(\Gamma) \otimes D^{(*)X}(\Gamma') \rightarrow D^{(\Gamma)}(\Gamma'')$ (структура алмаза)

| | Γ^{1+} | Γ^{1-} | Γ^{2+} | Γ^{2-} | Γ^{12+} | Γ^{12-} |
|---------------------------|--|--|--|---|--|--|
| $X^{(1)} \otimes X^{(1)}$ | $\begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}$ | | | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 0 \\ 0 \\ 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(2)}$ | | $\begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 0 \\ 0 \\ 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)} \otimes X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 0 \\ 0 \\ -1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 0 \\ 0 \\ 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | | | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)} \otimes X^{(4)}$ | | | $\begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| | Γ^{15+} | | Γ^{15-} | | Γ^{25+} | Γ^{25-} |
| $X^{(1)} \otimes X^{(1)}$ | | | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ | |
| $X^{(1)} \otimes X^{(2)}$ | | | | | | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(3)}$ | $\begin{pmatrix} -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(1)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ -1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & -1/\sqrt{8} & 0 \\ 1/\sqrt{8} & 1/\sqrt{8} & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)} \otimes X^{(3)}$ | | | | | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $X^{(3)} \otimes X^{(4)}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$ | | | |

Таблица Б9

Элементы симметрии для вычисления блоков $(\sigma\sigma'\sigma'')$ коэффициентов Клебша — Гордана для произведения $D^{(*X)}(l) \otimes D^{(*X)}(l') \rightarrow D^{(\Gamma)}(l'')$ (структура алмаза)

| σ | σ' | σ'' | φ_{Σ} | τ_{Σ} | φ_k | $\varphi_{k'}$ | $\varphi_{k''}$ |
|----------|-----------|------------|----------------------|-----------------|---------------|----------------|----------------------|
| 3 | 2 | 1 | ε | 0 | ε | ε | ε |
| 2 | 1 | 1 | δ_{3xyz}^{-1} | 0 | ε | ε | δ_{3xyz}^{-1} |
| 1 | 3 | 1 | δ_{3xyz} | 0 | ε | ε | δ_{3xyz} |

Таблица Б10

Матрицы для вычисления блоков $(\sigma\sigma'\sigma'')$ коэффициентов Клебша — Гордана для произведения $D^{(*X)}(l) \otimes D^{(*X)}(l') \rightarrow D^{(\Gamma)}(l'')$ (структура алмаза)

| | |
|--|---|
| $\Gamma^{1\pm}(\{\delta_{3xyz} 0\}) = 1$ | $\Gamma^{1\pm}(\{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}) = 1$ |
| $\Gamma^{2\pm}(\{\delta_{3xyz} 0\}) = 1$ | $\Gamma^{2\pm}(\{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}) = 1$ |
| $\Gamma^{12\pm}(\{\delta_{3xyz} 0\}) = \begin{pmatrix} \varepsilon^2 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$ | $\Gamma^{12\pm}(\{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}) = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{pmatrix}$ |
| $\Gamma^{15\pm}(\{\delta_{3xyz} 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\Gamma^{15\pm}(\{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\Gamma^{25\pm}(\{\delta_{3xyz} 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\Gamma^{25\pm}(\{\delta_{3xyz}^{-1} 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |

$\varepsilon = e^{2\pi i/3}$

Пример использования проективных представлений: точка X в алмазе

В т. 1, § 41—44, мы обсуждали свойства проективных представлений точечных групп, в особенности точечных групп волнового вектора $\mathfrak{F}(\mathbf{k})$, и, в частности, показали в т. 1, § 44, эквивалентность метода малой группы и метода проективных представлений. При построении неприводимых представлений пространственной группы волнового вектора $\mathfrak{G}(\mathbf{k})$ можно использовать любой из этих методов. В т. 2, § 14, мы воспользовались методом малой группы для генерирования допустимых неприводимых представлений звезд *X , *L , Γ в структуре алмаза. В этом приложении мы хотим проиллюстрировать применение для этих целей стандартных таблиц. Имеется несколько хорошо известных книг, в том числе Брэдли и Крэнелла [173], Ковалева [72] и Зака, Кэшера, Глука и Гура [174]. Таблицы Ковалева [72] широко используются, поэтому мы выберем их для нашего примера. Предупреждаем читателя, что в таблицах Ковалева имеются некоторые ошибки, поэтому всегда желательно проверять результат как «изнутри», так и по другим источникам.

Пусть φ_{l_λ} — элемент точечной группы \mathfrak{F} , изоморфной точечной группе волнового вектора $\mathfrak{F}(\mathbf{k})$, см. (т. 1, 41.11). Множество неприводимых матриц $D^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}$ с законом умножения

$$D^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}(\varphi_{l_\lambda}) \cdot D^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}(\varphi_{l_\mu}) = r^{(\mathbf{k})}(\lambda, \mu) D^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}(\varphi_{l_{\lambda\mu}}), \quad (\text{B.1})$$

где

$$r^{(\mathbf{k})}(\lambda, \mu) \equiv \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{L_{\lambda,\mu}}) \quad (\text{B.2})$$

и $\mathbf{R}_{L_{\lambda,\mu}}$ — вектор решетки, определенный в (т. 1, 41.4), образуют допустимое неприводимое проективное представление. Матрицы проективных представлений для всех точечных групп с использованием этой фактор-системы табулированы Харли [175], так что нужные матрицы можно просто найти в таблицах этой работы. Матрицы Ковалева [72] определяются соотношением

$$\hat{D}^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}(\varphi_{l_\lambda}) \equiv \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_{l_\lambda}) D^{(\mathbf{k})}{}^{(m)}(\varphi_{l_\lambda}), \quad (\text{B.3})$$

где τ_{l_λ} — нетривиальная трансляция, входящая в элемент $\{\varphi_{l_\lambda} | \tau_{l_\lambda}\}$. Используемое здесь фактор-множество определяется следующим образом:

$$\hat{r}^{(k)}(\lambda, \mu) \equiv \exp[-i(\varphi_{l_\lambda} \cdot k - k) \tau_{l_\mu}]. \quad (\text{B.4})$$

Ясно, что мы можем получить нужные нам представления $D^{(k)(m)}$ для каждого представителя смежных классов из табулированных Ковалевым представлений $\hat{D}^{(k)(m)}$, используя соотношения (B.3), т. е. умножая на $\exp(-ik \cdot \tau_{l_\lambda})$. Это — простое масштабное преобразование.

Обратимся теперь к случаю звезды $\star X$ в алмазе. В § 14 [см. (14.23)] мы выбрали X_1 в качестве канонического волнового вектора. Но для сравнения с таблицами Ковалева более удобно выбрать в качестве такового вектор $X_3(0, 0, 2\pi/a)$. Технику, используемую в этом приложении, легко преобразовать к прежнему виду, построив соответствующую сопряженную подгруппу (см. табл. 2 в работе [23]). При построении представлений полной группы не имеет значения, какой из векторов звезды выбран в качестве канонического; в этом можно убедиться, если индуцировать представления $D^{(\star X)(m)}$ с помощью приводимых ниже результатов и затем сравнить их с табл. Б1, содержащей системы характеров. Читатель должен вспомнить здесь выражения (14.23) — (14.36).

Фактор-группа $\mathcal{G}(X_3)/\mathcal{I} \equiv \mathfrak{F}(X_3)$ изоморфна группе диэдра D_{4h} , которая может быть определена тремя образующими элементами A, B, C ; мы выберем их следующим образом:

$$A \sim \delta_{4z}, \quad B \sim \rho_y, \quad C \sim \rho_z. \quad (\text{B.5})$$

Этот выбор отличается от (14.23), однако соотношения (14.24) при этом не меняются. Каждый из образующих элементов комбинируется с нетривиальной трансляцией τ_1 . Как легко видеть, фактор-система (B.2) для соответствующих проективных представлений при использовании образующих элементов принимает следующий вид:

$$r(A, A) = r(B, A) = r(B, B) = r(B, C) = r(A, C) = -1, \quad (\text{B.6})$$

$$r(A^3, B) = r(C, C) = r(C, B) = r(C, A) = +1. \quad (\text{B.7})$$

Переход к фактор-системе Ковалева (B.4) требует умножения на величину $\exp(-iX_3 \cdot \tau_1) = -i$. Соответственно имеем

$$D^{(k)(l)}(\{\varphi_{x_3} | \tau_1\}) = -i \hat{D}^{(k)(l)}(\varphi_{x_3}), \quad (\text{B.8})$$

где φ_{x_3} — поворот из группы \mathfrak{F} , а $\hat{D}^{(k)(l)}$ — матрицы Ковалева. На величину $-i$ умножаются *только* те матрицы, для которых представители смежных классов содержат нетривиальную

трансляцию. Матрицы Ковалева $\hat{\tau}^{(j)}(h_\alpha)$ (где $j = 1, 2, 3, 4$ и h_α — элемент пространственной группы) необходимо привести в соответствие с обычно используемыми обозначениями Херринга [78]. Для элементов пространственной группы это соответствие имеет вид

$$\{\delta_{4z} | \tau_1\} \rightarrow h_{14} \rightarrow A, \quad \{\rho_y | \tau_1\} \rightarrow h_{27} \rightarrow B, \quad \{\rho_z | \tau_1\} \rightarrow h_{28} \rightarrow C. \quad (B.9)$$

Для неприводимых представлений мы используем наши обычные обозначения $D^{(\star)(j)} \rightarrow D^{(X)(j)}$, где X_3 — канонический вектор. Тогда, используя табл. 159 из книги Ковалева [72], имеем

$$\begin{aligned} D^{(X)(1)} &\rightarrow \hat{\tau}^{(3)}, & D^{(X)(2)} &\rightarrow \hat{\tau}^{(4)}, \\ D^{(X)(3)} &\rightarrow \hat{\tau}^{(2)}, & D^{(X)(4)} &\rightarrow \hat{\tau}^{(1)}. \end{aligned} \quad (B.10)$$

В табл. В1 приведены матрицы неприводимых представлений для всех образующих элементов. Используя, далее, закон умножения (B.1), можно с помощью этих образующих матриц построить все матрицы представления, а затем с помощью последних — матрицы неприводимых представлений $D^{(\star X)(j)}$ полной группы.

Таблица В1

Образующие матрицы неприводимых представлений в точке X_3

| | $\{\delta_{4z} \tau_1\}$ | $\{\rho_y \tau_1\}$ | $\{\rho_z \tau_1\}$ |
|----------------|---|--|---|
| $D^{(X_3)(1)}$ | $\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ |
| $D^{(X_3)(2)}$ | $\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ |
| $D^{(X_3)(3)}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ |
| $D^{(X_3)(4)}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$ |

Этот пример показывает, каким образом можно установить связь между известными из литературы таблицами проективных представлений и таблицами этой книги. Эта связь может оказаться полезной при изучении новых случаев.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблицы для структуры типа цинковой обманки: $F\bar{4}3m; T_d^2$

В этом приложении даны таблицы правил отбора и связанных с ними характеристик для структуры цинковой обманки. Эта структура характеризуется пространственной группой $F\bar{4}3m$, или T_d^2 . Чтобы не дублировать описанные выше результаты для структуры алмаза, мы будем максимально использовать приведенные выше таблицы.

Группа симметрии цинковой обманки является подгруппой индекса 2 группы O_h^7 :

$$O_h^7 = T_d^2 + \{i | \tau_1\} T_d^2, \quad (\text{Г.1})$$

где представитель класса смежности $\{i | \tau_1\}$ состоит из операции инверсии и нетривиальной трансляции τ_1 . Тогда группа трансляции и обратная решетка остаются теми же, что и для группы алмаза O_h^7 (табл. 1). Поворотные элементы симметрии совпадают с набором $\{\varphi | 0\}$ из левого столбца табл. 2. Операторами пространственной группы являются элементы $\{\varphi_i | R_L\}$, где $i = 1, \dots, 24$ и R_L — элемент гранецентрированной группы трансляций \mathfrak{T} . Векторы зоны Бриллюэна и их компоненты для групп цинковой обманки и алмаза тождественны, однако для некоторых k кратность различна благодаря тому, что фактор-группа содержит только 24 поворотных элемента. Вся эта информация собрана в табл. Г1.

Неприводимые представления группы T_d^2 были получены Парментаром [177]; в этом приложении мы следуем его обозначениям, за некоторыми исключениями, отмеченными особо. Поскольку группа симметрии цинковой обманки является симморфной, имеются лишь обычные (векторные) представления, т. е. все элементы фактор-множеств для неприводимых представлений точечных групп $\mathfrak{F}(k)$, в том числе и для k , лежащих на границе зоны, равны единице. Таким образом, фактически единственной проблемой является классификация представлений. В табл. Г2 приведены найденные Парментаром характеры

Таблица Г1

Симметрия структуры цикловой обманки: T_d^2 ; $F\bar{4}3m$

| | |
|---|--|
| а. Группа трансляции: | гранецентрированная кубическая (табл. 1) |
| б. Поворотные элементы: | фактор-множество $\{\Phi_i 0\}$, $i = 1, \dots, 24$, см. левый столбец табл. 2 |
| в. Волновые векторы точек зоны: | как в табл. 3, за исключением кратности следующих точек: Λ ($s=4$); M ($s=12$); k ($s=24$) |
| г. Правила отбора по волновому вектору: | как в табл. 15 и 16, за исключением следующих: |

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------|
| Обычные | $(LZ M) = 2$; | $M_1 = (\pi, \pi, -\kappa - \pi) (1/a)$ | |
| | $(LZ M') = 2$; | $M'_1 = (\pi, \pi, \kappa - \pi) (1/a)$ | |
| | $(L\Sigma M) = 1$; | $M_1 = (\kappa + \pi, \kappa + \pi, \pi) (1/a)$ | |
| | $(L\Sigma M') = 1$; | $M'_1 = (\kappa - \pi, \kappa - \pi, \pi) (1/a)$ | |
| | $(L\Sigma k) = 1$; | $k_1 = (\pi + \kappa, \kappa - \pi, -\pi) (1/a)$ | |
| | $(L\Delta M) = 1$; | $M_1 = (\pi, \pi, \pi + \kappa) (1/a)$ | |
| | $(L\Delta M') = 1$; | $M'_1 = (\pi, \pi, \pi - \kappa) (1/a)$ | |
| | $(\Sigma\Lambda M) = 1$; | $M_1 = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', \kappa') (1/a)$ | |
| | $(\Sigma\Lambda M') = 1$; | $M'_1 = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', \kappa') (1/a)$ | |
| | $(\Sigma\Lambda k) = 1$; | $k_1 = (\kappa + \kappa', \kappa - \kappa', -\kappa') (1/a)$ | |
| | $(\Delta\Lambda M) = 1$; | $M_1 = (\kappa, \kappa, \kappa' + \kappa) (1/a)$ | |
| | $(\Delta\Lambda M') = 1$; | $M'_1 = (\kappa, \kappa, \kappa - \kappa') (1/a)$ | |
| | $(\Lambda\Lambda' \Lambda'') = 1$; | $\Lambda''_1 = (\kappa + \kappa', \kappa + \kappa', \kappa + \kappa') (1/a)$ | |
| | $(\Lambda\Lambda' M) = 1$; | $M_1 = (\kappa - \kappa', \kappa - \kappa', \kappa + \kappa') (1/a)$ | |
| | Симметризованные | $([X]_{(2)} \Gamma) = 3$; | $(X) = 1$ |
| | | $([\Lambda]_{(2)} \Lambda') = 1$; | $(\Delta') = 1$ |
| $([2\Lambda]_{(2)} \Lambda') = 3$; | | $(\Delta') = 4$ | |
| $([W]_{(2)} \Gamma) = 3$; | | $(X) = 2$; $(\Sigma) = 1$ | |
| $([Z]_{(2)} \Gamma) = 6$; | | $(\Delta) = 2$; $(\Delta') = 1$; $(k) = 1$; | |
| | | $(X) = 2$; $(\Sigma) = 1$; $(\Sigma') = 1$ | |
| $([k]_{(2)} \Gamma) = 12$; | | $(k) = 12$ | |
| $([X]_{(3)} \Gamma) = 1$; | | $(X) = 3$ | |
| $([W]_{(3)} W) = 4$; | | $(\Delta) = 4$; $(L) = 2$ | |

Таблица Г2

Неприводимые представления групп волновых векторов для точек симметрии решетки цинковой обманки [177]

Таблица характеров представлений группы волнового вектора Γ

| 24 | Γ | Γ_1 | Γ_2 | Γ_{11} | Γ_{15} | Γ_{25} |
|----|----------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | E | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| 3 | C_4^2 | 1 | 1 | 2 | -1 | -1 |
| 8 | C_3 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| 6 | IC_4 | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| 6 | IC_2 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 |

Таблица характеров представлений группы волнового вектора Δ . (Два различных оператора IC_2 соответствуют поворотам вокруг двух осей второго порядка, перпендикулярных Δ .) Представления Δ_3 и Δ_4 объединяются при учете обращения времени

| 4 | Δ | Δ_1 | Δ_2 | Δ_3 | Δ_4 |
|---|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | E | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | IC_2 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | IC_2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 1 | $C_{4\parallel}^2$ | 1 | 1 | -1 | -1 |

Таблица характеров представлений группы волнового вектора Λ

| 6 | Λ | Λ_1 | Λ_2 | Λ_3 |
|---|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | E | 1 | 1 | 2 |
| 2 | C_3 | 1 | 1 | -1 |
| 3 | IC_2 | 1 | -1 | 0 |

Таблица характеров представлений группы волновых векторов Σ и Z

| 2 | Σ | Z | Σ_1 | Σ_2 |
|---|----------|----------------|------------|------------|
| 1 | E | E | 1 | 1 |
| 1 | IC_2 | $C_{4\perp}^2$ | 1 | -1 |

Продолжение табл. Г2

Таблица характеров представлений группы волнового вектора X

| δ | X | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 |
|----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | E | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 2 | $C_{4\perp}^2$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 |
| 1 | $C_{4\parallel}^2$ | 1 | 1 | 1 | 1 | -2 |
| 2 | $IC_{4\parallel}$ | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 2 | IC_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 |

Таблица характеров представлений группы волнового вектора W . (Два различных оператора IC_4 соответствуют поворотам вокруг оси четвертого порядка, параллельной диагонали грани, содержащей точку W .) Представления W_3 и W_4 объединяются при учете обращения времени

| δ | W | W_1 | W_2 | W_3 | W_4 |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | E | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | IC_4 | 1 | -1 | i | $-i$ |
| 1 | IC_4 | 1 | -1 | $-i$ | i |
| 1 | C_4^2 | 1 | 1 | -1 | -1 |

неприводимых представлений групп волнового вектора, а в табл. Г3 — соотношения совместности.

Правила отбора по волновому вектору, отличающиеся по сравнению с алмазом для звезд $*\Lambda$, $*H$, $*M$, приведены в табл. Г1 для обычных и симметризованных произведений.

В табл. Г4 даны коэффициенты приведения для произведений представлений группы T_d^2 , которые эквивалентны приведенным в табл. Б2 результатам для алмаза и получены тем же методом группы приведения.

В табл. Г5, аналогичной табл. Б2 для алмаза, приведены правила отбора для структуры цинковой обманки; в обоих случаях они были получены прямой проверкой. Заметим, что в T_d^2 звезда $*\Lambda$ содержит 4 вектора и что $*\Lambda$ и $*(-\Lambda)$ следует считать различными. Поэтому мы имеем

$$*\Lambda \otimes *\Lambda = *\Lambda' \oplus 2*\Lambda', \quad (\text{Г.2})$$

$$*\Lambda \otimes *(-\Lambda) = 4\Gamma \oplus *\Sigma', \quad (\text{Г.3})$$

где

$$\Lambda_1 = (k, k, k) (1/a), \quad \Lambda'_1 = (2k, 2k, 2k) (1/a),$$

$$\Delta'_1 = (2k, 0, 0) (1/a), \quad \Sigma'_1 = (2k, 2k, 0) (1/a).$$

Согласно (Г.2) и (Г.3), имеются две возможности для прямой проверки результата приведения для произведений $\star \Lambda^{(m)} \otimes \otimes \star (-\Lambda)^{(m')}$ и $\star \Lambda^{(m)} \otimes \star \Lambda^{(m')}$; оба эти произведения имеют одинаковые характеры в фактор-группе \mathcal{G}/\mathcal{Z} . Чтобы избежать

Таблица Г3

Совместность представлений групп волновых векторов для структуры цинковой обманки (T_d^2) и структур каменной соли (O_h^5) и алмаза (O_h^7) [177]

| T_d^2 | O_h^5 | T_d^2 | O_h^7 |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Γ_1 | Γ_1 или $\Gamma_{2'}$ | Γ_1 | Γ_1 или $\Gamma_{2'}$ |
| Γ_2 | Γ_2 или $\Gamma_{1'}$ | Γ_2 | Γ_2 или $\Gamma_{1'}$ |
| Γ_{12} | Γ_{12} или $\Gamma_{12'}$ | Γ_{12} | Γ_{12} или $\Gamma_{12'}$ |
| Γ_{15} | Γ_{15} или $\Gamma_{25'}$ | Γ_{15} | Γ_{15} или $\Gamma_{25'}$ |
| Γ_{25} | Γ_{25} или $\Gamma_{15'}$ | Γ_{25} | Γ_{25} или $\Gamma_{15'}$ |
| Δ_1 | Δ_1 или $\Delta_{2'}$ | Δ_1 | Δ_1 или $\Delta_{2'}$ |
| Δ_2 | Δ_2 или $\Delta_{1'}$ | Δ_2 | Δ_2 или $\Delta_{1'}$ |
| Δ_3 } Δ_4 } | Δ_5 | Δ_3 } Δ_4 } | Δ_5 |
| Λ_1 | Λ_1 | Λ_1 | Λ_1 |
| Λ_2 | Λ_2 | Λ_2 | Λ_2 |
| Λ_3 | Λ_3 | Λ_3 | Λ_3 |
| Σ_1 | Σ_1 или Σ_3 | Σ_1 | Σ_1 или Σ_3 |
| Σ_2 | Σ_2 или Σ_4 | Σ_2 | Σ_2 или Σ_4 |
| Z_1 | Z_1 или Z_2 | Z_1 } Z_2 } | Z_1 |
| Z_2 | Z_3 или Z_4 | X_1 } X_2 } | X_1 |
| X_1 | X_1 или $X_{2'}$ | X_3 } | X_1 |
| X_2 | X_2 или $X_{1'}$ | X_2 } X_4 } | X_2 |
| X_3 | X_3 или $X_{4'}$ | X_5 | X_3 или X_4 |
| X_4 | X_4 или $X_{3'}$ | W_1 } W_3 } | W_1 |
| X_5 | X_5 или $X_{5'}$ | W_2 } W_1 } | W_2 |
| W_1 | W_1 или W_2 | | |
| W_2 | $W_{1'}$ или $W_{2'}$ | | |
| W_3 } W_4 } | W_3 | | |

Коэффициенты приведения для решетки типа цинковой обманки [21]

$$\begin{aligned}
\{\Gamma^{(1)} k_j^{(m)} | k_j^{(m)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} L^{(1)} | L^{(2)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} L^{(2)} | L^{(1)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} L^{(3)} | L^{(3)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} X^{(1)} | X^{(2)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} X^{(2)} | X^{(1)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} X^{(3)} | X^{(4)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} X^{(4)} | X^{(3)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(2)} X^{(5)} | X^{(5)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(12)} L^{(1)} | L^{(3)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(12)} L^{(2)} | L^{(3)}\} &= 1 \\
\{\Gamma^{(12)} L^{(3)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = (L^{(3)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(12)} X^{(1)} | X^{(1)}\} &= (X^{(2)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(12)} X^{(2)} | X^{(1)}\} &= (X^{(2)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(12)} X^{(3)} | X^{(3)}\} &= (X^{(4)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(12)} X^{(4)} | X^{(3)}\} &= (X^{(4)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(12)} X^{(5)} | X^{(5)}\} &= 2 \\
\{\Gamma^{(15)} L^{(1)} | L^{(1)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} L^{(2)} | L^{(2)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} L^{(3)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = 1; \quad (L^{(3)}) = 2 \\
\{\Gamma^{(15)} X^{(1)} | X^{(3)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} X^{(2)} | X^{(4)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} X^{(3)} | X^{(1)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} X^{(4)} | X^{(2)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(15)} X^{(5)} | X^{(1)}\} &= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) \\
&= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} L^{(1)} | L^{(2)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} L^{(2)} | L^{(1)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} L^{(3)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = 1; \quad (L^{(3)}) = 2 \\
\{\Gamma^{(25)} X^{(1)} | X^{(4)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} X^{(2)} | X^{(3)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} X^{(3)} | X^{(2)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} X^{(4)} | X^{(1)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{\Gamma^{(25)} X^{(5)} | X^{(5)}\} &= (\Gamma^{(15)} X^{(5)})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\{L^{(1)} L^{(1)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(15)}) = (X^{(1)}) = (X^{(3)}) \\
&= (X^{(5)}) = 1 \\
\{L^{(1)} L^{(2)} | \Gamma^{(2)}\} &= (\Gamma^{(25)}) = (X^{(2)}) = (X^{(4)}) \\
&= (X^{(5)}) = 1 \\
\{L^{(1)} L^{(3)} | \Gamma^{(12)}\} &= (\Gamma^{(15)}) = (\Gamma^{(25)}) \\
&= (X^{(1)}) = (X^{(2)}) \\
&= (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1; \\
&\quad (X^{(5)}) = 2 \\
\{L^{(1)} X^{(1)} | L^{(1)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{L^{(1)} X^{(2)} | L^{(2)}\} &= (L^{(3)}) = 1 \\
\{L^{(1)} X^{(3)}\} &= (L^{(1)} X^{(1)}) \\
\{L^{(1)} X^{(4)}\} &= (L^{(1)} X^{(2)}) \\
\{L^{(1)} X^{(5)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = 1; \quad (L^{(3)}) = 2 \\
\{L^{(2)} L^{(2)}\} &= (L^{(1)} L^{(1)}) \\
\{L^{(2)} L^{(3)}\} &= (L^{(1)} L^{(3)}) \\
\{L^{(2)} X^{(1)}\} &= (L^{(1)} X^{(2)}) \\
\{L^{(2)} X^{(2)}\} &= (L^{(1)} X^{(1)})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\{L^{(2)} X^{(3)}\} &= (L^{(1)} X^{(2)}) \\
\{L^{(2)} X^{(4)}\} &= (L^{(1)} X^{(1)}) \\
\{L^{(2)} X^{(5)}\} &= (L^{(1)} X^{(5)}) \\
\{L^{(3)} L^{(3)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(2)}) = (\Gamma^{(12)}) = 1; \\
&\quad (\Gamma^{(15)}) = (\Gamma^{(25)}) \\
&= (X^{(1)}) = (X^{(2)}) = (X^{(3)}) \\
&= (X^{(4)}) = 2; \quad (X^{(5)}) = 4 \\
\{L^{(3)} X^{(1)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = 1; \quad (L^{(3)}) = 2 \\
\{L^{(3)} X^{(2)}\} &= (L^{(3)} X^{(1)}) \\
\{L^{(3)} X^{(3)}\} &= (L^{(3)} X^{(1)}) \\
\{L^{(3)} X^{(4)}\} &= (L^{(3)} X^{(1)}) \\
\{L^{(3)} X^{(5)} | L^{(1)}\} &= (L^{(2)}) = 2; \quad (L^{(3)}) = 4 \\
\{X^{(1)} X^{(1)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (X^{(1)}) = (X^{(2)}) = 1 \\
\{X^{(1)} X^{(2)} | \Gamma^{(2)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (X^{(1)}) = (X^{(2)}) = 1 \\
\{X^{(1)} X^{(3)} | \Gamma^{(15)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{X^{(1)} X^{(4)} | \Gamma^{(25)}\} &= (X^{(5)}) = 1 \\
\{X^{(1)} X^{(5)} | \Gamma^{(15)}\} &= (\Gamma^{(25)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) \\
&= (X^{(5)}) = 1 \\
\{X^{(2)} X^{(2)}\} &= (X^{(1)} X^{(1)}) \\
\{X^{(2)} X^{(3)}\} &= (X^{(1)} X^{(4)}) \\
\{X^{(2)} X^{(4)}\} &= (X^{(1)} X^{(3)}) \\
\{X^{(2)} X^{(5)}\} &= (X^{(1)} X^{(5)}) \\
\{X^{(3)} X^{(3)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
\{X^{(3)} X^{(4)} | \Gamma^{(2)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (X^{(3)}) = (X^{(4)}) = 1 \\
\{X^{(3)} X^{(5)} | \Gamma^{(15)}\} &= (\Gamma^{(25)}) = (X^{(1)}) = (X^{(2)}) \\
&= (X^{(5)}) = 1 \\
\{X^{(4)} X^{(4)}\} &= (X^{(3)} X^{(3)}) \\
\{X^{(4)} X^{(5)}\} &= (X^{(3)} X^{(5)}) \\
\{X^{(5)} X^{(5)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(2)}) = (\Gamma^{(15)}) = (\Gamma^{(25)}) \\
&= (X^{(1)}) = (X^{(2)}) = (X^{(3)}) \\
&= (X^{(4)}) = 1; \\
&\quad (\Gamma^{(12)}) = (X^{(5)}) = 2 \\
\{W^{(1)} W^{(1)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(25)}) \\
&= (X^{(1)}) = (X^{(4)}) \\
&= (\Sigma^{(1)}) = (\Sigma^{(2)}) = 1 \\
\{W^{(1)} W^{(2)} | \Gamma^{(2)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(15)}) \\
&= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) \\
&= (\Sigma^{(1)}) = (\Sigma^{(2)}) = 1 \\
\{W^{(1)} W^{(3)} | \Gamma^{(15)}\} &= (\Gamma^{(25)}) = (X^{(5)}) \\
&= (\Sigma^{(1)}) = (\Sigma^{(2)}) = 1 \\
\{W^{(3)} W^{(3)} | \Gamma^{(1)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(25)}) \\
&= (X^{(2)}) = (X^{(3)}) \\
&= (\Sigma^{(1)}) = (\Sigma^{(2)}) = 1 \\
\{W^{(3)} W^{(4)} | \Gamma^{(2)}\} &= (\Gamma^{(12)}) = (\Gamma^{(15)}) \\
&= (X^{(1)}) = (X^{(4)}) \\
&= (\Sigma^{(1)}) = (\Sigma^{(2)}) = 1 \\
\{W^{(1)} W^{(4)}\} &= (W^{(1)} W^{(3)}) \\
\{W^{(2)} W^{(2)}\} &= (W^{(1)} W^{(1)}) \\
\{W^{(2)} W^{(3)}\} &= (W^{(1)} W^{(3)}) \\
\{W^{(4)} W^{(4)}\} &= (W^{(3)} W^{(3)})
\end{aligned}$$

Таблица Г5

Дополнительные коэффициенты приведения для структуры цинковой обманки [21]

$$\langle \Gamma^{(2)} \Delta^{(1)} | \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Gamma^{(2)} \Delta^{(2)} | \Delta^{(1)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(2)} \Delta^{(m)} | \Delta^{(m)} \rangle = 1; \quad m = 3, 4$$

$$\langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(1)} | \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(2)} | \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(1)} | \rangle$$

$$\langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(3)} | \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(4)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(4)} | \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \Delta^{(3)} | \rangle$$

$$\langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(1)} | \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(4)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(2)} | \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(4)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(3)} | \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(25)} \Delta^{(1)} | \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(2)} | \rangle$$

$$\langle \Gamma^{(25)} \Delta^{(2)} | \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(1)} | \rangle$$

$$\langle \Gamma^{(25)} \Delta^{(3)} | \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \Delta^{(3)} | \rangle$$

$$\langle \Gamma^{(2)} A^{(1)} | A^{(2)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(2)} A^{(2)} | A^{(1)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(2)} A^{(3)} | A^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(12)} A^{(1)} | A^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(12)} A^{(2)} | A^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(12)} A^{(3)} | A^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(15)} A^{(1)} | A^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(15)} A^{(2)} | A^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(15)} A^{(3)} | A^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = 1; \quad \langle \Delta^{(3)} \rangle = 2$$

$$\langle \Gamma^{(25)} A^{(1)} | A^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(25)} A^{(2)} | A^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Gamma^{(25)} A^{(3)} | \rangle = \langle \Gamma^{(15)} A^{(3)} | \rangle$$

$$\langle \Delta^{(1)} \Delta^{(1)} | \Gamma^{(1)} \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(1)} \rangle = 1$$

$$\langle \Delta^{(1)} \Delta^{(2)} | \Gamma^{(2)} \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = 1$$

$$\langle \Delta^{(1)} \Delta^{(3)} | \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1^a$$

$$\langle \Delta^{(3)} \Delta^{(3)} | \Gamma^{(1)} \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = 1^b$$

$$\langle \Delta^{(3)} \Delta^{(3)} | \Gamma^{(2)} \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(1)} \rangle = 1^b$$

$$\langle \Delta^{(1)} A^{(1)} | \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(1)} \rangle = 1^a$$

$$\langle \Delta^{(1)} A^{(2)} | \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = 1^a$$

$$\langle \Delta^{(1)} A^{(3)} | \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(4)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1$$

$$\langle \Delta^{(3)} A^{(3)} | A^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = 1; \quad \langle \Delta^{(1)} \rangle = \langle \Delta^{(2)} \rangle = \langle \Delta^{(3)} \rangle = \langle \Delta^{(4)} \rangle = 2$$

$$\langle \Delta^{(1)} (-A)^{(1)} | \Gamma^{(1)} \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = 1^c$$

$$\langle \Delta^{(1)} (-A)^{(2)} | \Gamma^{(2)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = 1$$

$$\langle \Delta^{(1)} (-A)^{(3)} | \Gamma^{(12)} \rangle = \langle \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = 1$$

$$\langle \Delta^{(3)} (-A)^{(3)} | \Gamma^{(1)} \rangle = \langle \Gamma^{(2)} \rangle = \langle \Gamma^{(12)} \rangle = 1; \quad \langle \Gamma^{(15)} \rangle = \langle \Gamma^{(25)} \rangle = \langle \Sigma^{(1)} \rangle = \langle \Sigma^{(2)} \rangle = 2$$

^a Представления $\Delta^{(3)}$ и $\Delta^{(4)}$ вырождены и взаимопереставляемы.

^b Неоднозначность этого приведения возникает благодаря вырожденности $\Delta^{(3)}$ и $\Delta^{(4)}$.

^c См. текст, уравнения (Г2) и (Г3).

неопределенности, мы должны просто использовать нужные правила отбора по волновому вектору (Г.2) или (Г.3). Отметим также, что вырождение представлений $\star\Delta^{(3)}$ и $\star\Delta^{(4)}$ позволяет менять их взаимно местами. Табл. Г6 и Г7 дают соответственно коэффициенты приведения для симметризованных квадратов и кубов представлений.

Таблица Г6

Коэффициенты приведения для симметризованных квадратов представлений (структура цинковой обманки) [21]

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= 1; \quad m=1, 2 \\
 ([\Gamma^{(12)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = 1 \\
 ([\Gamma^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([\Gamma^{(15)}]) = 1; \quad m=15, 25 \\
 ([L^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(15)}]) = ([X^{(1)}]) = ([X^{(3)}]) = 1; \quad m=1, 2 \\
 ([L^{(3)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([\Gamma^{(25)}]) = ([X^{(2)}]) = ([X^{(4)}]) = ([X^{(5)}]) = 1; \\
 & \quad ([\Gamma^{(15)}]) = ([X^{(1)}]) = ([X^{(3)}]) = 2 \\
 ([X^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([X^{(1)}]) = 1; \quad m=1, 2 \\
 ([X^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([X^{(3)}]) = 1; \quad m=3, 4 \\
 ([X^{(5)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(2)}]) = ([\Gamma^{(15)}]) = ([X^{(1)}]) = ([X^{(3)}]) = ([X^{(5)}]) = 1; \quad ([\Gamma^{(12)}]) = 2 \\
 ([A^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([A^{(1)}]) = ([\Sigma^{(1)}]) = 1; \quad m=1, 2 \\
 ([A^{(m)}]_{(2)}|\Gamma^{(2)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([A^{(1)}]) = ([\Sigma^{(1)}]); \quad m=3, 4 \\
 ([A^{(m)}]_{(2)}|A^{(1)}) &= ([A^{(1)}]) = 1; \quad m=1, 2 \\
 ([A^{(3)}]_{(2)}|A^{(1)}) &= ([A^{(3)}]) = ([A^{(2)}]) = ([A^{(3)}]) = 1^a; \quad ([A^{(1)}]) = 2 \\
 ([W^{(1)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([X^{(1)}]) = ([X^{(4)}]) = ([\Sigma^{(1)}]) = 1 \\
 ([W^{(2)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([W^{(1)}]_{(2)}) \\
 ([W^{(5)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(12)}]) = ([X^{(2)}]) = ([X^{(3)}]) = ([\Sigma^{(1)}]) = 1 \\
 ([W^{(3)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([W^{(3)}]_{(2)}) \\
 ([Z^{(1)}]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(2)}]) = 1; \quad ([\Gamma^{(12)}]) = 2^b \\
 ([Z^{(2)}]_{(2)}|\Gamma^{(m)}) &= ([Z^{(1)}]_{(2)}|\Gamma^{(m)})^b \\
 ([k]_{(2)}|\Gamma^{(1)}) &= ([\Gamma^{(2)}]) = 1; \quad ([\Gamma^{(12)}]) = 2 \\
 ([\Gamma^{(15)}]_{(2)}|\Gamma^{(25)}) &= 3^b
 \end{aligned}$$

^a Представления $\Delta^{(3)}$ и $\Delta^{(4)}$ вырождены и взаимопереставляемы.

^b Только представления $\Gamma^{(m)}$ найдены с использованием метода базисных функций.

В табл. Г8 указана симметрия и тип фононов в главных критических точках. Как и в случае алмаза, некоторая неопределенность этих результатов может быть устранена путем измерения или расчета симметрии собственных векторов динамической матрицы. Табл. Г9 и Г10 содержат информацию о проявлении двух- и трехфононных процессов в спектрах инфракрасного поглощения и (или) комбинационного рассеяния. Эти

таблицы аналогичны табл. 36 и 38 для алмаза, хотя и не столь полны, как последние.

Таблица Г7

Коэффициенты приведения для симметризованных кубов представлений [21]

$$\begin{aligned}
 ([\Gamma^{(m)}]_{(3)} | \Gamma^{(m)}) &= 1; \quad m=1, 2 \\
 ([\Gamma^{(12)}]_{(3)} | \Gamma^{(1)}) &= (|\Gamma^{(2)}|) = (|\Gamma^{(12)}|) = 1 \\
 ([\Gamma^{(15)}]_{(3)} | \Gamma^{(1)}) &= (|\Gamma^{(25)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(15)}|) = 2 \\
 ([\Gamma^{(25)}]_{(3)} | \Gamma^{(2)}) &= (|\Gamma^{(15)}|) = 1; \quad (|\Gamma^{(25)}|) = 2 \\
 ([X^{(1)}]_{(3)} | \Gamma^{(1)}) &= (|X^{(2)}|) = 1; \quad (|X^{(1)}|) = 2 \\
 ([X^{(3)}]_{(3)} | \Gamma^{(1)}) &= (|X^{(4)}|) = 1; \quad (|X^{(3)}|) = 2 \\
 ([X^{(5)}]_{(3)} | \Gamma^{(1)}) &= (|\Gamma^{(2)}|) = (|\Gamma^{(15)}|) = (|\Gamma^{(25)}|) = (|X^{(1)}|) \\
 &= (|X^{(2)}|) = (|X^{(3)}|) = (|X^{(4)}|) = 1; \quad (|X^{(5)}|) = 6 \\
 ([L^{(1)}]_{(3)} | L^{(3)}) &= 1; \quad (|L^{(1)}|) = 3; \\
 ([L^{(3)}]_{(3)} | L^{(1)}) &= (|L^{(2)}|) = 6; \quad (|L^{(3)}|) = 9
 \end{aligned}$$

Таблица Г8

Критические точки и симметрия фононов для группы T_d^2 [22]

| Критические точки | Ветвь | Представления |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| Γ | $O(\Gamma)$ | $\Gamma^{(15)}$ |
| $\star X$ | $TO(X)$ | $\star X^{(5)}$ |
| | $LO(X)$ | $\star X^{(1)}$ или $\star X^{(3)}$ |
| | $LA(X)$ | $\star X^{(1)}$ или $\star X^{(3)}$ |
| | $TA(X)$ | $\star X^{(5)}$ |
| $\star L$ | $TO(L)$ | $\star L^{(3)}$ |
| | $LO(L)$ | $\star L^{(1)}$ |
| | $LA(L)$ | $\star L^{(1)}$ |
| | $TA(L)$ | $\star L^{(3)}$ |
| $\star W$ | $O_1(W); O_2(W); O_3(W)$ } $A_1(W); A_2(W); A_3(W)$ а } | $\star W^{(m)}; m=1, 2, 3, 4$ |

^а Вопреки распространенному мнению разделение колебаний в точке $\star W$ на продольные и поперечные невозможно ни для цинковой обманки, ни для алмаза. Единственным обоснованием утверждений о возможности разделения является тот факт, что для алмаза в двухпараметрической модели (при α и $\beta \neq 0$, см. [178]) три ветви в $\star W$ (каждая из которых 12-кратно вырождена с $s=6, l_m=2$) совпадают с ветвями в $\star X$. Поэтому мы обозначаем здесь ветви для оптических и акустических колебаний просто $O_j(W)$ и $A_j(W)$.

Таблица Г9

Двухфононные процессы в решетках типа цинковой обманки [22]

| Симметрия | Оптическая активность ^b | Тип |
|---|--|---|
| <i>Обертоны</i> | | |
| $[\Gamma^{(15)}]_{(2)}$ | Д; КР | 2O (Г) |
| $[\star X^{(5)}]_{(2)}$ | Д; КР | 2TO (X) и 2TA (X) |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)}$ | КР } КР } | 2LO (X) и 2LA (X) |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)}$ | | |
| $[\star L^{(3)}]_{(2)}$ | Д (2); КР | 2TO (L) и 2TA (L) |
| $[\star L^{(1)}]_{(2)}$ | Д; КР | 2LO (L) и 2LA (L) |
| $[\star W^{(m)}]_{(2)}$; $m = 1, 2, 3, 4$ | КР } КР } | 2O ₁ (W); 2O ₂ (W); 2O ₃ (W); 2A ₁ (W); 2A ₂ (W); 2A ₃ (W) |
| | | |
| <i>Комбинации</i> | | |
| $\star X^{(5)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР } Д; КР } Д; КР } | TO (X) + LO (X); TO (X) + LA (X); |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | | TA (X) + LO (X); TA (X) + LA (X) |
| $\otimes \star X^{(5)}$ | | TO (X) + TA (X) |
| $\star X^{(3)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР | LO (X) + LA (X) |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(1)}$ | Д; КР | TO (L) + LO (L); TO (L) + LA (L); TA (L) + LO (L); TA (L) + LA (L) |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(3)}$ | Д; КР | TO (L) + TA (L) |
| $\star L^{(1)} \otimes \star L^{(1)}$ | Д; КР | LO (L) + LA (L) |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(1)}$ | КР } КР } КР } КР } Д; КР } Д; КР } Д; КР } Д; КР } Д; КР } Д; КР } | |
| $\star W^{(2)} \otimes \star W^{(2)}$ | | |
| $\star W^{(3)} \otimes \star W^{(3)}$ | | |
| $\star W^{(4)} \otimes \star W^{(4)}$ | | |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(2)}$ | | |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(3)}$ | | |
| $\star W^{(1)} \otimes \star W^{(4)}$ | | |
| $\star W^{(2)} \otimes \star W^{(3)}$ | | |
| $\star W^{(2)} \otimes \star W^{(4)}$ | | |
| $\star W^{(3)} \otimes \star W^{(4)}$ | | |

^a Более детальную информацию привести невозможно ввиду неопределенностей классификации для звезды $\star W$. Следует, однако, отметить, что в приведенном перечне комбинаций два фонона должны принадлежать разным ветвям, даже если они имеют одинаковую симметрию.

^b В этой таблице, как и в следующей, символ Д (n) означает, что результат приведения содержит n раз представленные $\Gamma^{(15)}$, т. е. данная комбинация имеет n -кратную дипольную активность. Это обозначение уже использовалось выше (см. табл. 38). См. обсуждение этого вопроса в статье [22].

Таблица Г10

Трехфононные процессы в решетках типа цинковой обманки [22]

| Симметрия | Оптическая активность | Тип |
|---|-----------------------|---|
| <i>Обертоны</i> | | |
| $[\Gamma^{(15)}]_{(3)}$ | Д; КР | 3O (Γ) |
| $[\star X^{(5)}]_{(3)}$ | Д; КР | 3TO (X) и 3TA (X) |
| $[\star X^{(1)}]_{(3)}$ | КР } КР } | 3LO (X) и 3LA (X) |
| $[\star X^{(3)}]_{(3)}$ | | |
| $[\star L^{(m)}]_{(3)}$; $m = 1, 3$ | неактивны | |
| $[\star W^{(m)}]_{(3)}$; $m = 1, 2, 3, 4$ | неактивны | |
| <i>Простые комбинации</i> | | |
| $\star X^{(5)} \otimes \star X^{(1)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | TO (X) + O (Γ) + {LA (X) или LO (X)} |
| $\otimes \star X^{(3)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | TO (X) + O (Γ) + {LA (X) или LO (X)} |
| $\otimes \star X^{(5)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (5); КР | TO (X) + TA (X) + O (Γ) |
| $\star X^{(1)} \otimes \star X^{(3)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д; КР | LO (X) + LA (X) + O (Γ) |
| $\otimes \star X^{(5)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | TA (X) + O (Γ) + {LA (X) или LO (X)} |
| $\star X^{(3)} \otimes \star X^{(5)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | TA (X) + O (Γ) + {LA (X) или LO (X)} |
| $\star X^{(5)} \otimes \star X^{(3)} \otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР | TO (X) + LA (X) + LO (X); TA (X) + LA (X) + LO (X) |
| $\star X^{(5)} \otimes \star X^{(1)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (3); КР | TO (X) + TA (X) + {LA (X) или LO (X)} ^a |
| $\star X^{(5)} \otimes \star X^{(3)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (3); КР | TO (X) + TA (X) + {LO (X) или LA (X)} ^a |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(1)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (3); КР | TO (L) + LO (L) + O (Γ); TO (L) + LA (L) + O (Γ); TA (L) + LO (L) + O (Γ); TA (L) + LA (L) + O (Γ) |
| $\star L^{(1)} \otimes \star L^{(1)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | LO (L) + LA (L) + O (Γ) |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(3)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (6); КР | TO (L) + TA (L) + O (Γ) |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(1)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (6); КР | TO (L) + LO (L) + TO (X); TO (L) + LA (L) + TO (X); TA (L) + LO (L) + TO (X); TA (L) + LA (L) + TO (X); TO (L) + LO (L) + TA (X); TO (L) + LA (L) + TA (X); TA (L) + LO (L) + TA (X); TA (L) + LA (L) + TA (X) |

| Симметрия | Оптическая активность | Тип |
|---|-----------------------|--|
| $\left. \begin{array}{l} \otimes \star X^{(1)} \\ \otimes \star X^{(3)} \end{array} \right\}$ | Д (3); КР | $\left. \begin{array}{l} TO(L) + LO(L) + \{LA(X) \text{ или } LO(X)\}; \\ TO(L) + LA(L) + \{LA(X) \text{ или } LO(X)\}; \\ TA(L) + LO(L) + \{LA(X) \text{ или } LO(X)\}; \\ TA(L) + LA(L) + \{LA(X) \text{ или } LO(X)\} \end{array} \right\}$ |
| $\star L^{(1)} \otimes \star L^{(1)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (3); КР | $\begin{array}{l} LO(L) + LA(L) + TO(X); \\ LO(L) + LA(L) + TA(X) \end{array}$ |
| $\left. \begin{array}{l} \otimes \star X^{(1)} \\ \otimes \star X^{(3)} \end{array} \right\}$ | Д (2); КР | $\left. \begin{array}{l} LO(L) + LA(L) + \{LA(X) \text{ или } LO(X)\} \\ TO(L) + TA(L) + TO(X); \\ TO(L) + TA(L) + TA(X); \end{array} \right\}$ |
| $\star L^{(3)} \otimes \star L^{(3)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (12); КР | |
| $\left. \begin{array}{l} \otimes \star X^{(1)} \\ \otimes \star X^{(3)} \end{array} \right\}$ | Д (6); КР | $\left. \begin{array}{l} TO(L) + TA(L) + LA(X); \\ TO(L) + TA(L) + LO(X) \end{array} \right\}$ |
| $\star W^{(m)} \otimes \star W^{(m')} \otimes \Gamma^{(15)}$ $m, m' = 1, 2, 3, 4$ | Д (2 или 3); КР | |
| $\star W^{(m)} \otimes \star W^{(m')} \otimes \star X^{(m'')}$ | Д; КР | Разрешены любые комбинации $TO(X)$, $TA(X)$, $LO(X)$, $LA(X)$ и фононов из двух разных ветвей звезды $\star W$ |

Общие комбинации

| | | |
|---|-----------|---|
| $[\star X^{(5)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (4); КР | $2TO(X) + O(\Gamma); 2TA(X) + O(\Gamma)$ |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | $\left. \begin{array}{l} O(\Gamma) + LO(X); O(\Gamma) + LA(X) \end{array} \right\}$ |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | |
| $[\star X^{(5)}]_{(2)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (3); КР | $2TO(X) + TA(X);^b$ $2TA(X) + TO(X)^b$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (2); КР | $2TO(X) + LO(X); 2TO(X) + LA(X);$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (2); КР | $2TA(X) + LO(X); 2TA(X) + LA(X)$ |
| $[\star X^{(1)}]_{(2)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д; КР | $\left. \begin{array}{l} 2LO(X) + TO(X); 2LO(X) + TA(X); \\ 2LO(X) + LA(X); \end{array} \right\}$ |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д; КР | |
| $[\star X^{(3)}]_{(2)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д; КР | $\left. \begin{array}{l} 2LA(X) + TO(X); 2LA(X) + TA(X); \\ 2LA(X) + LO(X) \end{array} \right\}$ |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д; КР | |
| $[\star L^{(3)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (5); КР | $2TO(L) + O(\Gamma); 2TA(L) + O(\Gamma)$ |
| $[\star L^{(1)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ | Д (2); КР | $2LO(L) + O(\Gamma); 2LA(L) + O(\Gamma)$ |

Продолжение табл. Г10

| Симметрия | Оптическая активность | Тип |
|---|-----------------------|--|
| $[\star L^{(3)}]_{(2)} \otimes \star X^{(5)}$ | Д (7); КР | 2TO (L) + TO (X); 2TO (L) + TA(X); 2TA (L) + TO (X); 2TA (L) + TA (X) |
| $\otimes \star X^{(1)}$ | Д (3); КР | } 2TO (L) + LO (X); 2TO (L) + LA (X); |
| $\otimes \star X^{(3)}$ | Д (3); КР | |
| $[\star W^{(m)}]_{(2)} \otimes \Gamma^{(15)}$ $m = 1, 2, 3, 4$ | Д (2); КР | Разрешены все комбинации фонона O (Γ) с обертонами фононов $\star W^{(m)}$ |
| $[\star W^{(m)}]_{(2)} \otimes \star X^{(m')}$ | Д; КР | Разрешены все комбинации фононов TO (X), TA (X), LO (X), LA (X) с обертонами фононов $\star W^{(m)}$ |

^a Два фонона $\star X^{(5)}$ принадлежат разным ветвям.

^b Здесь два фонона $\star X^{(5)}$ принадлежат одной и той же ветви, а третий фонон — другой ветви с симметрией $\star X^{(5)}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw Hill, New York, 1949. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, М., 1959.)
2. Lax M., Burstein E., Phys. Rev., **97**, 42 (1955).
3. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955. (Имеется перевод: Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.)
4. Ambegaokar V., Conway J. M., Baum G., в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon, New York, 1965, p. 265.
5. Bilz H., в книге: Phonons in Perfect Lattices and Lattices with Point Imperfections, ed. R. Stevenson, Plenum, New York, 1966.
6. Валлис Р. Ф., Ипатова И. П., Марадудин А. А., ФТТ, **8**, 1064 (1966).
7. Ипатова И. П., Марадудин А. А., Wallis R. F., Phys. Rev., **155**, 882 (1967).
8. Szigeti B., Proc. Roy Soc. (London), **A258**, 377 (1960).
9. Виноградов В. С. ФТТ, **4**, 712 (1962).
10. Wehner R., Phys. Stat. Sol., **15**, 725 (1966).
11. Cochran W., Cowley R. A., Phonons in Perfect Crystals, Encyclopedia of Physics, vol. XXV/2a, Springer, Berlin, 1967.
12. Bilz H., Strauch D., Wehner R. K., Infrared Absorption and Raman Scattering in Pure and Perturbed Crystals, Encyclopedia of Physics, vol. XXV/2d, Springer, Berlin, 1968.
13. Sparks M., Sham L. J., Solid State Comm., **11**, 1451 (1972); Phys. Rev. **B8**, 3037 (1973); Phys. Rev. Lett., **31**, 718 (1973).
14. Mills D. L., Maradudin A. A., Phys. Rev., **B8**, 1617 (1973).
15. Bendow B., Ying S. C., Yukon S. P., Phys. Rev., **B8**, 1679 (1973).
16. Rosenstock H. B., Phys. Rev., **B9**, 1963 (1974).
17. Placzek G., Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, в книге: Handbuch der Radiologie, band VI, 2, Acad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934. (Имеется перевод: Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, 1935.)
18. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford, 1954. (Имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.)
19. Heitler W., Quantum Theory of Radiation, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1954. (Имеется перевод: В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.)
20. Platzman P. P., Tzoar N., Phys. Rev., **182**, 510 (1969).
21. Birman J. L., Phys. Rev., **127**, 1093 (1962).
22. Birman J. L., Phys. Rev., **131**, 1489 (1963).
23. Birman J. L., в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon, New York, 1965, p. 669.
24. Loudon R., Phys. Rev., **137**, 1784 (1965).

25. *Birman J. L., Berenson R.*, Phys. Rev., **B9**, 4512 (1974).
26. *Birman J. L.*, Phys. Rev., **B9**, 4518 (1974).
27. *Poulet H.*, Ann. de phys., **10**, 908 (1955).
28. *Koster G. F., Dimmock J. O., Wheeler R. G., Statz H.*, Properties of the Thirty-Two Point Groups, MIT Press, 1963.
29. *Loudon R.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A275**, 218 (1963).
30. *Loudon R.*, Adv. Phys., **13**, 423 (1964).
31. *Poulet H., Mathieu J.-P.*, Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux, Gordon and Breach, Paris, 1970. (Имеется перевод: А. Пуле, Ж.-П. Марье, Колебательные спектры и симметрия кристаллов, «Мир», М., 1973.)
32. *Leibfried G.*, Handbuch der Physik, Bd VII/2, Springer, Berlin, 1957. (Имеется перевод: Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М., 1963).
33. *Leibfried G., Ludwig W.*, Solid State Physics (ed. F. Seitz, D. Turnbull), vol. 12, 1961, p. 275.
34. *Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Ipatova I. P.*, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd ed., Academic Press, New York, 1971.
35. *Nye J. F.*, Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, Oxford 1957. (Имеется перевод: Дж. Ней, Физические свойства кристаллов, «Мир», М., 1967.)
36. *Cohen M. H., Ruvalds J.*, Phys. Rev. Lett., **23**, 1378 (1969).
37. *Ruvalds J., Zawadowski A.*, Phys. Rev., **B2**, 1172 (1970).
38. *Huang K., E. R. A.* Report L/T 239 (1950); Proc. Roy. Soc. (London), **A208**, 352 (1951).
39. *Cowley R. A.*, в книге: Phonons in Perfect Lattices and Lattices with Point Imperfections, ed. R. Stevenson, Plenum, New York, 1966.
40. *Bruce A. D., Cowley R. A.*, J. Phys., **C5**, 595 (1972).
41. *Maradudin A. A., Fein A. E.*, Phys. Rev., **128**, 2589 (1962).
42. *Cowley R. A.*, Proc. Phys. Soc. (London), **84**, 281 (1964).
43. *Cowley R. A.*, J. Phys. Radium, **26**, 659 (1965).
44. *Гуревич Л. Э., Ипатова И. П.*, ФТТ, **4**, 2065 (1962).
45. *Гуревич Л. Э., Ипатова И. П.*, ЖЭТФ, **45**, 231 (1963).
46. *Абрикосов А. А.*, ЖЭТФ, **43**, 1083 (1962).
47. *Maradudin A. A., Ipatova I. P.*, Techn. Report, University of California, Irvine, 1966; J. Math. Phys., **9**, 525 (1968).
48. *Bruce A. D.*, J. Phys., **C6**, 174 (1973).
49. *Ganguly A. K., Birman J. L.*, Phys. Rev., **162**, 806 (1967).
50. *Mills D. L., Burstein E.*, Phys. Rev., **188**, 1465 (1969).
51. *Fano U.*, Phys. Rev., **103**, 1202 (1956).
52. *Horfield J. J.*, Phys. Rev., **112**, 1555 (1958).
53. *Овандер Л. Н.*, Усп. физ. наук, **86**, 3 (1965).
54. *Horfield J. J.*, Phys. Rev., **182**, 945 (1969).
55. *Bendow B., Birman J. L.*, Phys. Rev., **B1**, 1678 (1970).
56. *Barker A. S., Jr., Loudon R.*, Rev. Mod. Phys., **44**, 18 (1972).
57. *Deverin J. A., Mauroyannis C.*, Helv. Phys. Acta, **45**, 1005 (1972).
58. *Zeyher R., Ting C. S., Birman J. L.*, Phys. Rev., **B10**, 1725 (1974).
59. *Bendow B., Birman J. L., Ganguly A. K., Damen T. C., Leite R. C. C., Scott J. F.*, Optics Comm., **1**, 267 (1970).
60. *Callender R., Sussman S. S., Selders M., Chang R. K.*, Phys. Rev., **B7**, 388 (1973).
61. *Compaan A., Cummins H. Z.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 41 (1973).
62. *Martin R. M.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. M. Balkanski. Flammarion, Paris, 1971.
63. *Martin R. M.*, Phys. Rev., **B4**, 3676, 1971.
64. International Tables for X-ray Crystallography, vol. 1: Symmetry Groups, eds. N. Henry, K. Lonsdale, Kynoch Press, Birmingham, 1965.

65. Jagodzinski H., в книге: Encyclopedia of Physics, vol. VII/1, Springer, Berlin, 1955.
66. Boukaert L., Smoluchowski R., Wigner E., Phys. Rev., 50, 58 (1936). (Имеется перевод в книге: Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, «Наука», М., 1970, стр. 187.)
67. Chen L. C., Berenson R., Birman J. L., Phys. Rev., 170, 639 (1968).
68. Hamermesh M., Group Theory, Addison-Wesley, Reading, 1964. (Имеется перевод: М. Хамермеш, Теория групп, «Мир», М., 1966.)
69. Voerner H., Representations of Groups, 2nd ed., North Holland, Amsterdam, 1972.
70. Hall M., Theory of Groups, Macmillan, 1950.
71. Loudon R., Elliott R. J., Journ. Phys. Chem. Solids, 15, 146 (1960).
72. Ковалев О. В., Неприводимые представления пространственных групп, изд-во АН УССР, Киев, 1961.
73. Berenson R., Theory of Crystal Clebsch — Gordan Coefficients, Ph. D. Thesis, New York, University, 1974.
74. Lax M., Proceedings of the Exceter Conf. on Physics of Semiconductors, ed. A. C. Shickland, London, 1962, p. 395.
75. Hulin M., Phys Stat. Sol., 21, 607 (1967).
76. Aviron A., Zak J., Journ. Math. Phys., 9, 2138 (1968).
77. Караваев Г. Ф., ФТТ, 6, 3676 (1964).
78. Herrara C., Journ. Franklin Inst., 233, 525 (1942).
79. Rode D. L., Phys. Stat. Sol. (b), 53, 245 (1972).
80. Streitwolf H. W., Phys. Stat. Sol., 37, K47 (1970).
81. Lax M., Hopfield J. J., Phys. Rev., 124, 115 (1961).
82. Lax M., Birman J. L., Phys. Stat. Sol., 49, K153 (1972).
83. Ganesan S., Burstein E., Karo A. M., Hardy J. R., Journ. de phys. (France), 26, 639 (1965).
84. Burstein E., Johnson F. A., Loudon R., Phys. Rev., A139, 1240 (1965).
85. Karo A. M., Hardy J. R., Phys. Rev., 141, 696 (1966).
86. Cowley R. A., Cochran W., Brockhouse B. N., Woods A. D. B., Phys. Rev., 131, 1030 (1963).
87. Warren J. L., Yarnell J. L., Dolling G., Cowley R. A., Phys. Rev., 158, 805 (1967).
88. Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1965. (Имеется перевод: Дж. Слэтер, Диэлектрики, полупроводники, металлы, «Мир», М., 1969.)
89. Rosenstock H. B., Journ. Phys. Chem. Solids, 2, 44 (1957).
90. Phillips J. C., Rosenstock H. B., Journ. Phys. Chem. Solids, 5, 288 (1958).
91. Johnson F. A., Loudon R., Proc. Roy Soc. (London), A281, 274 (1964).
92. Phillips J. C., Phys. Rev., 113, 147 (1959).
93. Dolling G., Cowley R. A., Proc. Phys. Soc. (London), 88, 463 (1966).
94. Koster G. F., Solid State Physics, 5, 173 (1957).
95. Bilz H., Geick R., Renk K. F., в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, New York 1965, p. 355.
96. Hardy J. R., Smith S. D., Phil. Mag., 6, 1163 (1961).
97. Solin S. A., Ramdas A. K., Phys. Rev., B1, 1687 (1970).
98. Krishnan R. S., Proc. Indian Acad. Sci., A26, 399 (1947).
99. Wehner R., Borik H., Kress W., Goodwin A. R., Smith S. D., Solid State Comm., 5, 307 (1967).
100. Johnson F. A., Proc. Phys. Soc. (London), 73, 265 (1959).
101. Temple P. A., Hathaway C. E., Phys. Rev., B7, 3685 (1973).
102. Balkanski M., Nusimovici M., Phys. Stat. Solidi, 5, 635 (1964).
103. Weinstein B. A., Cardona M., Solid State Comm., 10, 961 (1972).
104. Collins R. J., Fan H. Y., Phys. Rev., 93, 674 (1954).
105. Fray S. J., Johnson F. A., Quarrington J. E., Proc. Phys. Soc. (London), 85, 153 (1965).

106. *Weinstein B. A., Cardona M.*, Phys. Rev., **B7**, 2545 (1973).
107. *Nilsson G., Nelin G.*, Phys. Rev., **B3**, 364 (1971).
108. *Nelin G., Nilsson G.*, Phys. Rev., **B5**, 3151 (1972).
109. *Lax M.*, в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 179.
110. *Musgrave M. J. M., Pople J. A.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A268**, 474 (1962).
111. *Born M.*, Ann. Phys., **4**, 44 (1914).
112. *Tubino R., Piseri L., Zerbi G.*, J. Chem. Phys., **56**, 1022 (1972).
113. *Dolling G., Cowley R. A., Woods A. D. B.*, Can. J. Phys., **43**, 1397 (1965).
114. *Cowley R. A.*, Adv. Phys., **12**, 421 (1963).
115. *Hardy J. R., Karo A. M.*, в книге: Light Scattering Spectra of Solids, ed. G. F. Wright, Springer, Berlin, 1969, p. 99.
116. *Karo A. M., Hardy J. R.*, Phys. Rev., **181**, 1272 (1969).
117. *Welsh H. L., Crawford M. F., Staple W. J.*, Nature, **164**, 737 (1949).
118. *Smart C., Wilkinson G. R., Karo A. M., Hardy J. R.*, в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, New York, 1965, p. 387.
119. *Bilz H., Genzel L., Happ H.*, Zs. Phys., **160**, 535 (1960).
120. *Bilz H., Genzel L.*, Zs. Phys., **169**, 53 (1962).
121. *Krauzman M.*, в книге: Light Scattering Spectra of Solids, ed. G. F. Wright, Springer, New York, 1969, p. 109.
122. *Krauzman M.*, Thèse de Doctrat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris, 1969.
123. *Hardy J. R., Karo A. M., Morrison I., Sennett C. T., Russel J. R.*, Phys. Rev., **179**, 837 (1969).
124. *Стеханов А. И., Корольков А. П.*, в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, New York, 1965, p. 119.
125. *Kleinman L.*, Solid State Comm., **3**, 47 (1967).
126. Light Scattering Spectra of Solids, ed. G. F. Wright, Springer, Berlin, 1969.
127. Phonons, ed. M. A. Nusimovici, Flammarion, Paris 1971.
128. Light Scattering in Solids, ed. M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971.
129. Localized Excitations in Solids, ed. R. F. Wallis, Plenum, New York, 1969.
130. Физика примесных центров в кристаллах, под ред. Г. С. Завта, АН ЭССР, Таллин, 1972.
131. *Wnston H., Halford R. M.*, J. Chem. Phys., **17**, 607 (1950).
132. *Loudon R.*, Proc. Phys. Soc. (London), **84**, 379 (1964).
133. *Maradudin A. A.*, Solid State Physics, eds. F. Seitz, D. Turnbull, vol. 18, 273; vol. 19 1, 1966. (Имеется перевод: А. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристалла, «Мир», М., 1968.)
134. *Лифшиц И. М.*, Усп. физ. наук., **83**, 617 (1964).
135. *Ludwig W.*, в книге: Ergeb. der exacten Naturwissenschaften, eds. S. Flügge, F. Trendelenburg, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1964.
136. *Maradudin A. A.*, Reports Progr. Phys., **28**, 378 (1969).
137. *Dawber A. G., Elliott R. J.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A273**, 222 (1963).
138. *Balkanski M., Nazarewich W.*, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 437 (1964); **27**, 671 (1966).
139. *Angress J. F., Smith S. D., Renk K. F.*, в книге: Lattice Dynamics, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, New York, 1965.
140. *Angress J. F., Goodwin A. R., Smith S. D.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A287**, 64 (1965).
141. *Bellomante L., Pryce M. H. L.*, Proc. Phys. Soc. (London), **89**, 967; **973** (1966).
142. *Elliott R. J., Pfeuty P.*, в книге: Localized Excitations in Solids, ed. R. F. Wallis, Plenum, New York, 1969, p. 193.
144. *Bilz H., Zeyher R., Wehner R. K.*, Phys. Stat. Sol., **20**, K167 (1967).

145. *Ganguly A., Birman J. L.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. F. Wright, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1969, p. 487.
146. *Mulazzi E.*, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 228 (1970).
147. *Leigh R. S., Szigetti B.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. F. Wright, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1969, p. 477.
148. *Anastassakis E., Filler A., Burstein E.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. Wright, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1969, p. 421.
149. *Wigner E. P.*, *Group Theory and Applications to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York, 1959. (Имеется перевод: *Е. Вигнер*, Теория групп, ИЛ, М., 1961.)
150. *Hartmann H.*, *Phys. Rev.*, **147**, 663 (1966).
151. *Anastassakis E., Burstein E.*, *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 313; 563 (1971); **33**, 519 (1972).
152. *Anastassakis E., Iwasa S., Burstein E.*, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1051 (1966).
153. *Burstein E.*, в книге: *Dynamical Processes in Solid State Optics*, ed. R. Kubo, N. Kamimura, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 34.
154. *Worlock J. M., Fleury P.*, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 1176 (1967); **18**, 665 (1965).
155. *Worlock J. M.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. F. Wright, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1969, p. 415.
156. *Dvorak V.*, *Phys. Rev.*, **159**, 652 (1967).
157. *Daman T. C., Shah J.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. 2, **16**, 29 (1971).
158. *Gerdeiri F., Buchenauer C. J., Pollak F. H., Cardona M.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. 2, **16**, 29 (1971).
159. *Hobson G. S., Paige E. G. S.*, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **88**, 437 (1966).
160. *Humphreys L. B., Maradudin A. A.*, *Solid State Comm.*, **11**, 1003 (1972).
161. *Schönflüss A.*, *Kristallsystem und Kristallstruktur*, Leipzig, 1891; *Theorie der Kristallstrukturen*, Berlin, 1923.
162. *Федоров Е. С.*, Симметрия и структура кристаллов, основные работы, изд-во АН СССР, М., 1949.
163. *Seitz F.*, *Ann. Math.*, **37**, 17 (1936).
164. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, «Наука», М., 1974.
165. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, часть I, «Наука», М., 1976.
166. *Wigner E. P.*, *Göttingen Nachrichten, Math-Phys. Klasse*, 546 (1932).
167. *Barnes K. B., Brattein R., Seitz F.*, *Phys. Rev.*, **48**, 582 (1935).
168. *Atomic Structure and Properties of Solids (Proc. Course LII, International School of Physics E. Fermi)*, Academic Press, New York, 1972.
169. *Love W. F., Miller S. C., Jr.*, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups*, Pruett Publ. Co., Colorado, 1967.
170. *Neubuser J.*, *Proc. IInd Colloquium on Group Theory in Physics*, Nijmegen, 1973.
171. *Worlton T. G., Warren J. L.*, *Computer Phys. Comm.*, **3**, 88 (1972).
172. *Warren J. L.*, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 38 (1970).
173. *Bradley D. J., Cracknell A. J.*, *Mathematical Theory of Symmetry in Crystals*, Oxford University Press, 1972.
174. *Zak J., Casher A., Gluck M., Gur Y.*, *The Irreducible Representations of Space Groups*, Benjamin, New York, 1969.
175. *Hurley A. C.*, *Phil. Trans. Roy Soc. (London)*, **260**, 1 (1966).
176. *Döring W., Zehler V.*, *Ann. Phys.*, **13**, 214 (1953).
177. *Parmenter R. H.*, *Phys. Rev.*, **100**, 573 (1955).
178. *Herman F.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **8**, 405 (1959).
179. *Berenson R.*, *Phys. Rev.*, (1977).
180. *Koster G. F.*, *Phys. Rev.*, **109**, 227 (1958).
181. *Birman J. L., Lee T. K., Berenson R.*, *Phys. Rev.*, **B14**, 316 (1976).

182. *Luttinger J. M.*, Phys. Rev., **102**, 1030 (1956).
183. *Бур Г. Л., Пикус Г. Е.*, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, «Наука», М., 1972.

ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ РЕДАКТОРОМ ПЕРЕВОДА

- 184*. *Толыго К. Б.*, ЖЭТФ, **20**, 497 (1950).
185*. *Raunio G., Almqvist L., Stendman R.*, Phys. Rev., **178**, 1496 (1969).
186*. *Кристофель Н. Н.*, Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах, «Наука», М., 1974.
187*. *Barker A. S., Jr., Sievers A. J.*, Rev. Mod. Phys., **47**, Suppl. 2 (1975).
188*. *Ребане К. К., Завт Г. С., Ребане Л. А.*, в сб. «Комбинационное рассеяние света», «Наука», М., 1978.
189*. The Theory of Light Scattering in Solids, Proceedings of the First Soviet — American Symposium, Eds. V. M. Agronovich, J. L. Birman, Nauka, Moscow, 1976.
190*. Light Scattering in Solids, Eds. M. Balkanski, R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, Flammarion, Paris, 1976.

Некоторые применения кристаллических коэффициентов Клебша — Гордана ¹⁾

1. Введение

Цель этого дополнения — проиллюстрировать применение кристаллических коэффициентов Клебша — Гордана в некоторых физических проблемах. В частности, мы покажем, что использование этих коэффициентов обеспечивает эффективный метод непосредственного определения независимых элементов тензоров, возникающих в теории рассеяния света (комбинационного рассеяния, бриллюэновского рассеяния, рассеяния при наличии «морфических эффектов»), а также тензоров, определяющих эффективные гамильтонианы.

Установление связи этих тензоров с коэффициентами Клебша — Гордана существенно в двух аспектах. Во-первых, разделение физической величины на два сомножителя — коэффициент Клебша — Гордана и приведенный матричный элемент — обеспечивает максимальное упрощение задачи, допускаемое симметрией. Во-вторых, оказывается возможным представить операторы высоких порядков и их матричные элементы как линейные комбинации соответствующих величин более низких порядков, причем коэффициентами в этих линейных комбинациях являются коэффициенты Клебша — Гордана. Таким образом, область использования коэффициентов Клебша — Гордана достаточно широка.

2. Тензор комбинационного рассеяния

Рассмотрим прежде всего тензор собственного (без участия морфических эффектов) комбинационного рассеяния. Падающий фотон с волновым вектором k_i , поляризацией e_i и частотой ω_i рассеивается в состояние (k_s, e_s, ω_s) с одновременным рождением или уничтожением одного или более оптических фононов,

¹⁾ Это дополнение написано профессором Р. Беренсоң.

Полную интенсивность рассеянного света можно представить в виде

$$I \sim \sum_{\alpha\beta} |\epsilon_{s\alpha} P_{\alpha\beta} \epsilon_{l\beta}|^2, \quad (2.1)$$

где α, β определяют декартовы компоненты, а $P_{\alpha\beta}$ — тензор комбинационного рассеяния. Тензор $P_{\alpha\beta}$ зависит от координат ионов и может быть разложен в ряд Тейлора по смещениям ионов, или, что эквивалентно, по фононным переменным $Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$, где σ обозначает ряд представления $D^{(l)}$, по которому преобразуется $Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$. Таким образом,

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{l\sigma} P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\sigma \\ l'\sigma'}} P_{\alpha\beta}^{(2)}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \sigma\sigma' \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \sigma' \end{smallmatrix}\right) + \dots, \quad (2.2)$$

где

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) = \left. \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)} \right|_0, \quad P_{\alpha\beta}^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) \partial Q\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \sigma' \end{smallmatrix}\right)} \right|_0. \quad (2.3)$$

Коэффициенты $P^{(1)}$ обуславливают однофононное рассеяние, $P^{(2)}$ — двухфононное и т. д.

Поскольку тензор $P^{(1)}$ определен для равновесных положений, он инвариантен относительно операций симметрии кристалла. Следовательно, произведение $P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$ преобразуется по представлению $D^{(l)}$. Однако $P_{\alpha\beta}$ представляет собой симметричный тензор второго ранга, который преобразуется по симметризованному произведению векторных представлений $[D^{(v)} \otimes D^{(v)}]_2$. Следовательно, для любой групповой операции P_R имеем

$$P_R \sum_{l\sigma} P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) = \sum_{l\sigma\sigma'} P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) D^{(l)}(R)_{\sigma\sigma'} Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma' \end{smallmatrix}\right) = \\ = \sum_{\alpha\beta} \sum_{l\sigma} [D^{(v)}(R)_{\alpha\alpha} D^{(v)}(R)_{\beta\beta}]_2 P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right). \quad (2.4)$$

Поскольку координаты $Q\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$ независимы, имеем

$$\sum_{\sigma} P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right) D^{(l)}(R)_{\bar{\mu}\sigma} = \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 P_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \bar{\mu} \end{smallmatrix}\right). \quad (2.5)$$

Умножая обе части уравнения (2.5) на $D^{(l)}(R)_{\bar{\mu}\mu}^*$ и суммируя по $\bar{\mu}$, получаем

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \mu \end{smallmatrix}\right) = \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 D^{(l)}(R)_{\bar{\mu}\mu} P_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \bar{\mu} \end{smallmatrix}\right). \quad (2.6)$$

Обозначим через $U^{l\nu \times v_1}$ матрицу Клебша — Гордана, которая осуществляет полное приведение произведения $[D^{(v)} \otimes D^{(v)}]_2$. Мы можем воспользоваться теперь свойствами коэффициентов Клебша — Гордана, описанными в т. 1, § 18, в частности уравнением (т. 1, 18.23). Суммируя уравнение (2.6) по R , имеем

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \mu \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{|I|} \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\mu}} \sum_{\gamma} U_{\bar{\alpha}\beta, l\gamma\bar{\mu}}^{l\nu \times v_1} U_{\alpha\beta, l\gamma\bar{\mu}}^{l\nu \times v_1*} P_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \bar{\mu} \end{smallmatrix}\right). \quad (2.7)$$

Уравнение (2.6) позволяет вычислить $P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$. На самом деле (2.6) представляет собой систему уравнений для каждой операции симметрии R ; поэтому необходимо обычным образом найти решения этой системы, устанавливающие связь между элементами тензора. Однако уравнение (2.7) более полезно, поскольку оно тождественно удовлетворяется подстановкой

$$P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \mu \end{smallmatrix}\right) = \sum_{\gamma} A(l\gamma) U_{\alpha\beta, l\gamma\mu}^{l\nu \times v_1*}, \quad (2.8)$$

где $A(l\gamma)$ не зависит от индексов (α, β, μ) . Напомним, что индекс γ определяет кратность. Мы видим, что при отсутствии кратности (когда каждое представление $D^{(l)}$ встречается в разложении произведения $[D^{(v)} \otimes D^{(v)}]_2$ только один раз) тензор $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ равен константе, помноженной на коэффициент Клебша — Гордана. В общем случае $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ является линейной комбинацией коэффициентов Клебша — Гордана. Эти коэффициенты приведены в книге [28].

До сих пор мы полагали, что представление $D^{(v)}$ является неприводимым. Можно обобщать теорию на случай более общих тензоров рассеяния, считая $D^{(v)}$ суммой неприводимых представлений $D^{(l)}$. Тогда, вводя обозначение

$$D_{i\alpha, i'\beta}^{(v)} = \delta_{ii'} D_{\alpha\beta}^{(l)}, \quad (2.9)$$

имеем

$$P_{i\alpha i'\beta}^{(l)} \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} = \sum_{\gamma} A(i i' l \gamma) U_{\alpha\beta}^{l \times l''}{}_{\gamma\sigma} \quad (2.10)$$

Индексы $i\alpha$ и $i'\beta$ относятся к строкам неприводимых представлений $D^{(i)}$ и $D^{(i')}$. Они соответствуют обычным декартовым индексам, поскольку базисные функции, преобразующиеся по строкам представлений $D^{(i)}$ и $D^{(i')}$, либо представляют собой компоненты вектора (x, y, z) , либо связаны с (x, y, z) унитарным преобразованием. Дальнейшие обобщения теории связаны с учетом эффектов обращения времени [25, 26].

3. Тензор бриллюэновского рассеяния

При определении тензора комбинационного рассеяния первого порядка мы рассматривали возбуждение оптического фонона, описывающего смещения атомов решетки и обусловленное ими возмущение периодического потенциала и электрон-решеточное взаимодействие. Возбуждающий и рассеянный свет характеризуется малыми волновыми векторами $\mathbf{k} \ll \mathbf{B}_H$ (где \mathbf{B}_H — вектор обратной решетки), поэтому фонон также имеет малый волновой вектор, который полагается равным нулю. Для акустических колебаний с $\mathbf{k} = 0$, которые играют аналогичную роль в бриллюэновском рассеянии, главный член электрон-фононного взаимодействия пропорционален компонентам деформации. Если для комбинационного рассеяния тензор $P_{\alpha\beta}$ разлагается по степеням смещений, то для бриллюэновского рассеяния необходимо проводить разложение по степеням $\partial Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix} / \partial k^i = k^i Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix}$. Здесь $Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix}$ — координата акустического фонона, преобразующаяся по строке σ векторного представления $D^{(\nu)}$, а k^i — волновой вектор, преобразующийся как i -я компонента $D^{(\nu)}$.

Разложение тензора рассеяния $P_{\alpha\beta}$ по степеням $k^i Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix}$ можно записать в виде

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\sigma i} P_{\alpha\beta}^{i\sigma} k^i Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

где

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \left. \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial \left[k^i Q \begin{pmatrix} \nu \\ \sigma \end{pmatrix} \right]} \right|_0 \quad (3.2)$$

Таблица 1

Коэффициенты Клебша — Гордана для группы T_d

| $U_{\mu\mu'} \times \Gamma_{\mu''}^3$ $\Gamma_{\mu\mu''}^3$ | μ, μ' $\Gamma_{\mu\mu''}^3$ | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------------|------|--------------|---------------|------|
| | 1, x | 1, y | 1, z | 2, x | 2, y | 2, z |
| Γ_1^4 | $-\sqrt{3}/2$ | 0 | 0 | $-1/2$ | 0 | 0 |
| Γ_2^4 | 0 | $\sqrt{3}/2$ | 0 | 0 | $-1/2$ | 0 |
| Γ_3^4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Γ_x^5 | $-1/2$ | 0 | 0 | $\sqrt{3}/2$ | 0 | 0 |
| Γ_y^5 | 0 | $-1/2$ | 0 | 0 | $-\sqrt{3}/2$ | 0 |
| Γ_z^5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

| $U_{\mu\mu'} \times \Gamma_{\mu''}^4$ $\Gamma_{\mu\mu''}^4$ | μ, μ' $\Gamma_{\mu\mu''}^4$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|------|------|------|---------------|--------------|------|--------------|----------------------|
| | 1, x | 1, y | 1, z | 2, x | 2, y | 2, z | 3, x | 3, y | 3, z |
| Γ_2^4 | $1/\sqrt{3}$ | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{3}$ | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{3}$ |
| Γ_3^4 | $1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 | 0 | $-1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Γ_2^3 | $1/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 0 | $-\sqrt{2}/\sqrt{3}$ |
| Γ_1^4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | 0 | $1/\sqrt{2}$ | 0 |

Поскольку как k^l , так и $Q\left(\begin{smallmatrix} v \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$ преобразуются по векторному представлению, тензор второго ранга $P_{\alpha\beta}^{i\sigma}$ для каждой операции R должен удовлетворять уравнению

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \sum_{\substack{\bar{\alpha}\bar{\beta} \\ \bar{\sigma}\bar{i}}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 D^{(v)}(R)_{\bar{\sigma}\sigma}^* D^{(v)}(R)_{\bar{i}\bar{i}}^* P_{\alpha\beta}^{\bar{i}\bar{\sigma}}. \quad (3.3)$$

Используя уравнение (т. 1, 18.19), мы можем записать

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \sum_{\substack{\bar{\alpha}\bar{\beta} \\ \bar{\sigma}\bar{i}}} \sum_{\substack{l \\ v\bar{v}}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 D^{(l)}(R)_{v\bar{v}}^* U_{\bar{\sigma}\bar{i}, l\bar{v}}^{[v \times v]^*} U_{\sigma i, l v}^{[v \times v]} P_{\alpha\beta}^{\bar{i}\bar{\sigma}}, \quad (3.4)$$

где для упрощения обозначений мы опустили индекс кратности.

Таблица II

Тензоры комбинационного рассеяния $P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix}\right)$ для группы T_d

$$l = \Gamma^1: \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix}$$

$$l = \Gamma^3 (\sigma=1): \begin{pmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{pmatrix}, \quad l = \Gamma^3 (\sigma=2): \begin{pmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$l = \Gamma^5 (\sigma=1): \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix}, \quad l = \Gamma^5 (\sigma=2): \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \quad l = \Gamma^5 (\sigma=3): \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Суммируя обе части уравнения (3.4) по R и используя (т. 1, 18.23), находим

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \sum_{\substack{\bar{\alpha}\bar{\beta} \\ \bar{\sigma}\bar{i}}} \sum_{\substack{l \\ v\bar{v}}} \frac{1}{|l|} U_{\bar{\alpha}\bar{\beta}, l\bar{v}}^{[v \times v]} U_{\alpha\beta, l v}^{[v \times v]^*} U_{\bar{\sigma}\bar{i}, l\bar{v}}^{(v \times v)^*} U_{\sigma i, l v}^{(v \times v)} P_{\alpha\beta}^{\bar{i}\bar{\sigma}}. \quad (3.5)$$

Это уравнение тождественно удовлетворяется подстановкой

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \sum_{lv} C(l) U_{\sigma i, l v}^{(v \times v)} U_{\alpha\beta, l v}^{[v \times v]^*}. \quad (3.6)$$

Используя уравнение (2.8), мы можем записать

$$P_{\alpha\beta}^{i\sigma} = \sum_{lv} B(l) U_{\sigma i, l v}^{(v \times v)} P_{\alpha\beta}^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} l \\ v \end{smallmatrix}\right). \quad (3.7)$$

Следовательно, компоненты тензора Бриллюэна представляют собой линейные комбинации компонент тензора комбинационного рассеяния первого порядка. Коэффициентами этой линейной комбинации являются коэффициенты Клебша — Гордана.

Таблица III

Тензоры бриллюэновского рассеяния $P_{\alpha\beta}^{i\sigma}$ для группы T_d

$$\begin{array}{lll}
 P_{\alpha\beta}^{xx} = \begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & c' & \cdot \\ \cdot & \cdot & c' \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{yy} = \begin{pmatrix} c' & \cdot & \cdot \\ \cdot & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & c' \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{zz} = \begin{pmatrix} c' & \cdot & \cdot \\ \cdot & c' & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix} \\
 P_{\alpha\beta}^{xy} = \begin{pmatrix} \cdot & c'' & \cdot \\ c'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{yx} = \begin{pmatrix} \cdot & c'' & \cdot \\ c'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{zx} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & c'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ c'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \\
 P_{\alpha\beta}^{xz} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & c'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ c'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{yz} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c'' \\ \cdot & c'' & \cdot \end{pmatrix}, & P_{\alpha\beta}^{zy} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c'' \\ \cdot & c'' & \cdot \end{pmatrix}
 \end{array}$$

В качестве примера рассмотрим тензор Бриллюэна для группы T_d . В табл. I и II приведены соответственно коэффициенты Клебша — Гордана и тензор комбинационного рассеяния для этой группы. Используя соотношение (3.7), мы можем вычислить теперь тензор Бриллюэна для группы T_d ; результат приведен в табл. III.

4. Морфические эффекты

Описанную выше теорию легко применить и к другим матричным элементам. Рассмотрим влияние внешней силы (например, напряжения или электрического поля) на рассеяние света в кристаллах. Эти морфические эффекты изучались недавно в работах [151, 160]. В качестве примера рассмотрим тензор комбинационного рассеяния первого порядка $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ в присутствии внешней однородной силы F_λ^l (преобразующейся по строке λ представления $D^{(l)}$). Тензор $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ в этом случае можно представить в виде

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} \begin{pmatrix} j \\ \lambda \end{pmatrix} = \sum_{l\sigma} \left\{ \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial Q \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix}} \bigg|_0 Q \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} + \frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial Q \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} \partial F_\lambda^l} \bigg|_0 Q \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} F_\lambda^l \right\}. \quad (4.1)$$

Обозначим

$$\bar{P}_{\alpha\beta, \lambda}^j \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial Q \begin{pmatrix} l \\ \sigma \end{pmatrix} \partial F_\lambda^l} \bigg|_0. \quad (4.2)$$

Эта величина преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{P}'_{\alpha\beta, \lambda} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right) &= \\ &= \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\sigma}\bar{\lambda}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 D^{(l)}(R)_{\bar{\sigma}\sigma}^* D^{(l)}(R)_{\bar{\lambda}\lambda}^* \bar{P}'_{\bar{\alpha}\bar{\beta}, \bar{\lambda}} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (4.3)$$

В зависимости от типа внешней силы $D^{(l)}$ может быть неприводимым представлением, суммой неприводимых представлений или произведением представлений. Ниже мы рассмотрим несколько конкретных примеров.

А. Комбинационное рассеяние, индуцированное электрическим полем. В случае комбинационного рассеяния, индуцированного электрическим полем, F'_λ преобразуется по векторному представлению $D^{(v)}$, так что

$$\bar{P}^E_{\alpha\beta, \lambda} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right) = \sum_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\sigma}\bar{\lambda}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 D^{(l)}(R)_{\bar{\sigma}\sigma}^* D^{(v)}(R)_{\bar{\lambda}\lambda}^* \bar{P}^E_{\bar{\alpha}\bar{\beta}, \bar{\lambda}} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right). \quad (4.4)$$

Используя процедуру, описанную в п. 3, мы видим

$$\bar{P}^E_{\alpha\beta, \lambda} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right) = \sum_{m\mu} A(lm) U_{\sigma\lambda, m\mu}^{(l \times v)} P_{\alpha\beta}^{(l)} \left(\begin{matrix} m \\ \mu \end{matrix} \right). \quad (4.5)$$

Следовательно, тензор комбинационного рассеяния, индуцированного полем, является линейной комбинацией тензоров рассеяния первого порядка, причем в качестве коэффициентов в этих линейных комбинациях выступают коэффициенты Клебша — Гордана произведения $D^{(l)} \otimes D^{(v)}$. Эти тензоры можно вычислить для группы T_d с помощью табл. I и II; результат дается в табл. IV.

Б. Комбинационное рассеяние, индуцированное градиентом поля. В этом случае F'_λ преобразуется по представлению $D^{(v)} \otimes D^{(v)}$, и поэтому

$$\begin{aligned} \bar{P}^{\nabla E}_{\alpha\beta, \mu\nu} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right) &= \sum_{\substack{\bar{\alpha}\bar{\beta} \\ \bar{\mu}\bar{\nu}}} [D^{(v)}(R)_{\bar{\alpha}\alpha} D^{(v)}(R)_{\bar{\beta}\beta}]_2 \times \\ &\times D^{(v)}(R)_{\bar{\mu}\mu}^* D^{(v)}(R)_{\bar{\nu}\nu}^* D^{(l)}(R)_{\bar{\sigma}\sigma}^* \bar{P}^{\nabla E}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}, \bar{\mu}\bar{\nu}} \left(\begin{matrix} l \\ \sigma \end{matrix} \right), \end{aligned} \quad (4.6)$$

где μ указывает координату поля, а ν — координату градиента.

Таблица IV

Тензоры комбинационного рассеяния, индуцированного полем $\bar{P}_{\alpha\beta, \lambda}^E \left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix} \right)$, для группы T_d

| | $\lambda = x$ | $\lambda = y$ | $\lambda = z$ |
|-----------------|---|---|---|
| $l = \Gamma^1:$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d' \\ \cdot & d' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & d' & \cdot \\ d' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| $l = \Gamma^3:$ | $\sigma = 1 \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -m \\ \cdot & -m & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -m \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -m & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & 2m & \cdot \\ 2m & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| | $\sigma = 2 \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{3} m \\ \cdot & \sqrt{3} m & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -m\sqrt{3} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -m\sqrt{3} & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | 0 |
| $l = \Gamma^4:$ | $\sigma = 1 \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & n & \cdot \\ \cdot & \cdot & -n \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & p & \cdot \\ p & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -p \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -p & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| | $\sigma = 2 \begin{pmatrix} \cdot & -p & \cdot \\ -p & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -n & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & n \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & p \\ \cdot & p & \cdot \end{pmatrix}$ |
| | $\sigma = 3 \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & p \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ p & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -p \\ \cdot & -p & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} n & \cdot & \cdot \\ \cdot & -n & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| $l = \Gamma^5:$ | $\bar{P}_{\alpha\beta, \lambda}^E \left(\begin{smallmatrix} \Gamma^5 \\ \sigma \end{smallmatrix} \right) = P_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}$ равен тензору бриллюэновского рассеяния (см. табл. III). | | |

Используя запись

$$D^{(v)}(R)_{\nu\nu}^* D^{(l)}(R)_{\sigma\sigma}^* = U_{\nu\sigma, \kappa\bar{p}}^{(v \times l)*} D^{(\kappa)}(R)_{\bar{p}p}^* U_{\nu\sigma, \kappa p}^{(v \times l)} \quad (4.7)$$

и следуя затем изложенной в п. 3 методике, получаем

$$\bar{P}_{\alpha\beta, \mu\nu}^{vE} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix} \right) = \sum_{\kappa p} A(l\kappa) U_{\nu\sigma, \kappa p}^{(v \times l)} \bar{P}_{\alpha\beta, \mu}^E \left(\begin{smallmatrix} \kappa \\ p \end{smallmatrix} \right), \quad (4.8)$$

Тензоры комбинационного рассеяния, индуцированного градиентом поля $\bar{P}_{\alpha\beta, \mu\nu}^{\nabla E} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \sigma \end{smallmatrix} \right)$, для группы T_d

$$l = \Gamma^1: \quad \bar{P}_{\alpha\beta, \mu\nu}^{\nabla E}(\Gamma^1) = \bar{P}_{\alpha\beta, \mu}^E \left(\begin{smallmatrix} \Gamma^5 \\ \nu \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{см. табл. IV})$$

$$l = \Gamma^2: \quad \bar{P}_{\alpha\beta, \mu x}^{\nabla E}(\Gamma^2) = \bar{P}_{\alpha\beta, \mu}^E \left(\begin{smallmatrix} \Gamma^4 \\ 1 \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{см. табл. IV})$$

$$\bar{P}_{\alpha\beta, \mu y}^{\nabla E}(\Gamma^2) = \bar{P}_{\alpha\beta, \mu}^E \left(\begin{smallmatrix} \Gamma^4 \\ 2 \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{см. табл. IV})$$

$$\bar{P}_{\alpha\beta, \mu z}^{\nabla E}(\Gamma^2) = \bar{P}_{\alpha\beta, \mu}^E \left(\begin{smallmatrix} \Gamma^4 \\ 3 \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{см. табл. IV})$$

$l = \Gamma^3 \quad \mu \quad \nu$

$\sigma = 1$

$\sigma = 2$

$$x \quad x \quad \begin{pmatrix} -\alpha & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}\gamma - \beta & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{3}\gamma - \beta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \sqrt{3}\alpha & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\gamma + \sqrt{3}\beta & \cdot \\ \cdot & \cdot & \gamma + \sqrt{3}\beta \end{pmatrix}$$

$$y \quad x \quad \begin{pmatrix} \cdot & -\sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot \\ -\sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & -\delta + \sqrt{3}\epsilon & \cdot \\ -\delta + \sqrt{3}\epsilon & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$z \quad x \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \sqrt{3}\delta - \epsilon \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \delta + \sqrt{3}\epsilon \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta + \sqrt{3}\epsilon & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$x \quad y \quad \begin{pmatrix} \cdot & -\sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot \\ -\sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & \delta - \sqrt{3}\epsilon & \cdot \\ \delta - \sqrt{3}\epsilon & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$y \quad y \quad \begin{pmatrix} -\sqrt{3}\gamma - \beta & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\alpha & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{3}\gamma - \beta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \gamma - \sqrt{3}\beta & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}\alpha & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\gamma - \sqrt{3}\beta \end{pmatrix}$$

$$z \quad y \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\sqrt{3}\delta - \epsilon \\ \cdot & -\sqrt{3}\delta - \epsilon & \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\delta - \sqrt{3}\epsilon \\ \cdot & -\delta - \sqrt{3}\epsilon & \cdot \end{pmatrix}$$

$$x \quad z \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 2\epsilon \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 2\epsilon & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 2\delta \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 2\delta & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Продолжение табл. V

| $l = \Gamma^3$ | μ | ν | $\sigma = 1$ | $\sigma = 2$ | |
|----------------|-------|-------|--|--|--|
| y | z | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 2\varepsilon \\ \cdot & 2\varepsilon & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2\delta \\ \cdot & -2\delta & \cdot \end{pmatrix}$ | |
| z | z | | $\begin{pmatrix} 2\beta & \cdot & \cdot \\ \cdot & 2\beta & \cdot \\ \cdot & \cdot & 2\alpha \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 2\gamma & \cdot & \cdot \\ \cdot & -2\gamma & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | |
| $l = \Gamma^4$ | μ | ν | $\sigma = 1$ | $\sigma = 2$ | $\sigma = 3$ |
| x | x | | 0 | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -\gamma' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -\gamma' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \gamma' & \cdot \\ \gamma' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| y | x | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \alpha' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\beta' \\ \cdot & -\beta' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \varepsilon' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \lambda' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \delta' \end{pmatrix}$ |
| z | x | | $\begin{pmatrix} \cdot & -\alpha' & \cdot \\ -\alpha' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -\varepsilon' & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\delta' & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\lambda' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta' \\ \cdot & \beta' & \cdot \end{pmatrix}$ |
| x | y | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \beta' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\alpha' \\ \cdot & -\alpha' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -\lambda' & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\varepsilon' & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\delta' \end{pmatrix}$ |
| y | y | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \gamma' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \gamma' & \cdot \end{pmatrix}$ | 0 | $\begin{pmatrix} \cdot & -\gamma' & \cdot \\ -\gamma' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| z | y | | $\begin{pmatrix} \delta' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \varepsilon' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \lambda' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \alpha' & \cdot \\ \alpha' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -\beta' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -\beta' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| x | z | | $\begin{pmatrix} \cdot & -\beta' & \cdot \\ -\beta' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \lambda' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \delta' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \varepsilon' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha' \\ \cdot & \alpha' & \cdot \end{pmatrix}$ |
| y | z | | $\begin{pmatrix} -\delta' & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\lambda' & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\varepsilon' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \beta' & \cdot \\ \beta' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -\alpha' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -\alpha' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| z | z | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -\gamma' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\gamma' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \gamma' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \gamma' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | 0 |

| $l = \Gamma^3$ | μ | ν | $\sigma=1$ | $\sigma=2$ | $\sigma=3$ |
|----------------|-------|-------|--|--|--|
| x | x | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha'' \\ \cdot & \alpha'' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \delta'' & \cdot \\ \delta'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| y | x | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \beta'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \gamma'' \\ \cdot & \cdot & \gamma'' \\ \cdot & \gamma'' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \lambda'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \mu'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \epsilon'' \end{pmatrix}$ |
| z | x | | $\begin{pmatrix} \cdot & \beta'' & \cdot \\ \beta'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \lambda'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \mu'' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \gamma'' \\ \cdot & \gamma'' & \cdot \end{pmatrix}$ |
| x | y | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \gamma'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \gamma'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta'' \\ \cdot & \beta'' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \mu'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \lambda'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \epsilon'' \end{pmatrix}$ |
| y | y | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \delta'' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \alpha'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \delta'' & \cdot \\ \delta'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| z | y | | $\begin{pmatrix} \epsilon'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \lambda'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \mu'' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \beta'' & \cdot \\ \beta'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \gamma'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \gamma'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| x | z | | $\begin{pmatrix} \cdot & \gamma'' & \cdot \\ \gamma'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \mu'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \lambda'' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta'' \\ \cdot & \beta'' & \cdot \end{pmatrix}$ |
| y | z | | $\begin{pmatrix} \epsilon'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \mu'' & \cdot \\ \cdot & \cdot & \lambda'' \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \gamma'' & \cdot \\ \gamma'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \beta'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |
| z | z | | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \delta'' & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \delta'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \delta'' & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \cdot & \alpha'' & \cdot \\ \alpha'' & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ |

т. е. тензор рассеяния, индуцированного градиентом поля, является линейной комбинацией тензоров рассеяния, индуцированного полем. Для группы T_d эти тензоры перечислены в табл. V.

В. Комбинационное рассеяние, индуцированное деформацией. Поскольку тензор деформации преобразуется по симметризованному произведению представлений $[D^{(v)} \otimes D^{(v)}]_2$, тензор рассеяния, индуцированного деформацией, можно получить путем симметризации тензора рассеяния, индуцированного полем (табл. V), по индексам $\mu\nu$.

5. Тензоры рассеяния для группы C_{6v}

Мы проиллюстрируем далее использование коэффициентов Клебша — Гордана для вычисления формы тензоров рассеяния с использованием изложенных выше методов для кристаллов симметрии C_{6v} . В случае группы C_{6v} векторное произведение является суммой неприводимых представлений. Используя обозначения работы [28], имеем

$$D^{(v)} = \begin{pmatrix} \Gamma^5 & \\ & \Gamma^2 \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

где Γ^2 и Γ^5 — представления, базисами которых являются соответственно z и $2^{-1/2}(x - iy, -x - iy)$. Это представление можно преобразовать таким образом, что его базисом будет (x, y, z) ; для этого надо перейти от Γ^5 к $\bar{\Gamma}^5$ следующим образом:

$$\bar{\Gamma}^5 = A^5 \Gamma^5 (A^5)^{-1}, \quad (5.2)$$

где

$$A^5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -i & -i \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Коэффициенты Клебша — Гордана для группы C_{6v} с использованием при необходимости преобразованного базиса можно получить из результатов Костера и др. [28] с помощью преобразований, изложенных в т. 1, § 18, в частности уравнения (т. 1, 18.30). Тензоры бриллюэновского и комбинационного рассеяния (включая морфические эффекты) получены для группы C_{6v} описанными в предыдущих пунктах методами и табулированы в работе [179].

6. Эффективные гамильтонианы

В качестве примера задач другого типа, в которых полезно использование коэффициентов Клебша — Гордана, мы рассмотрим матричные элементы, возникающие в теории эффективного гамильтониана. Напомним, что в общем случае матричный элемент оператора O' между начальным состоянием ψ'_0 и конечным

ψ_λ^i для системы с симметрией G при условии, что O^j , ψ^i и ψ^i преобразуются по представлениям $D^{(j)}$, $D^{(i)}$ и $D^{(i)}$ соответственно, можно записать в виде [149, 180]

$$\langle \psi_\lambda^i | O_\alpha^j | \psi_\beta^i \rangle = \sum_\gamma a_{j\lambda\gamma} U_{\alpha\beta, i\gamma\lambda}^{j \times i*}, \quad (6.1)$$

где $a_{j\lambda\gamma}$ — константа, не зависящая от α , β и λ .

Рассмотрим теперь эффективный гамильтониан, появляющийся в $k \cdot p$ -теории метода эффективной массы [181—183]. Этот гамильтониан может зависеть от волнового вектора, тензора деформации, внешнего поля и т. д. Совокупность всех этих величин обозначим через \mathcal{H} и запишем

$$\mathcal{H} = \{\mathcal{H}^{(1)}\} + \dots + \{\mathcal{H}^{(i)}\} + \dots + \{\mathcal{H}^{(k)}\}, \quad (6.2)$$

где каждый набор величин $\mathcal{H}^{(i)}$ преобразуется по некоторому неприводимому представлению пространственной группы G . Можно показать [183], что гамильтониан $\mathcal{H}(\mathcal{H})$ можно записать в виде

$$\mathcal{H}(\mathcal{H}) = \sum_i a_i \delta_{i, jj*} \sum_l X_l^{(i)} \mathcal{H}_l^{(i)*}, \quad (6.3)$$

где a_i — константы и

$$\delta_{i, jj*} = \begin{cases} 1, & \text{если } D^{(i)} \text{ содержится в } D^{(j)} \otimes D^{(j)*}, \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (6.4)$$

Матричный элемент $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathcal{H})$ между вырожденными состояниями ψ_α^i и ψ_β^j дается выражением

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathcal{H}) = \langle \psi_\alpha^i | \mathcal{H}(\mathcal{H}) | \psi_\beta^j \rangle, \quad (6.5)$$

или

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathcal{H}) = \sum_i a_i \delta_{i, jj*} \sum_l \langle \psi_\alpha^i | X_l^{(i)} | \psi_\beta^j \rangle \mathcal{H}_l^{(i)*}. \quad (6.6)$$

Следовательно, $|l_j|^2$ элементов матрицы $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathcal{H})$ выражаются через независимые элементы тензора $X_{i, \alpha\beta}^j$. Но из уравнения (6.1) следует

$$X_{i, \alpha\beta}^j = \sum_\gamma a_{i\lambda\gamma} U_{\alpha\beta, i\gamma\lambda}^{j \times i*} = \sum_\gamma a_{j\lambda\gamma} U_{\alpha\beta, i\gamma\lambda}^{j* \times j}, \quad (6.7)$$

так что

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathcal{H}) = \sum_{i\lambda\gamma} a_{j\lambda\gamma} U_{\alpha\beta, i\gamma\lambda}^{j* \times j} \mathcal{H}_l^{(i)*}. \quad (6.8)$$

Отметим, что коэффициенты, входящие в последнее выражение, представляют собой коэффициенты Клебша — Гордана пространственной группы, определенные в т. 1, § 60, и в т. 2, § 16. Поскольку вычисление этих коэффициентов не представляет особых трудностей, уравнение (6.8) дает сравнительно простой рецепт построения эффективного гамильтониана даже в случаях сильного вырождения.

Резонансное вторичное свечение примесных центров кристаллов

К. К. Ребане, В. В. Хижняков

1. Введение

Назначение данной статьи — дополнить изложенную в книге теорию комбинационного рассеяния рассмотрением тех качественных изменений, которые имеют место в резонансном случае по сравнению с нерезонансным. То, что изменения действительно существенны, следует уже из того, что в резонансном случае обычно возбуждается люминесценция, спектральные и временные характеристики которой существенно иные, чем при нерезонансном рассеянии. Однако люминесценция не охватывает целиком всего возбуждаемого в резонансе излучения, хотя часто и составляет основную его часть по интенсивности; всегда имеется также упругое (релеевское) и неупругое (комбинационное) рассеяние со свойствами, аналогичными нерезонансному релеевскому и комбинационному рассеянию. Кроме того, как было показано теоретически в работе [1] и экспериментально в работе [2], в резонансном случае часто можно выделить еще один вид излучения — горячую люминесценцию.

Все излучение в целом, представляющее собой отклик вещества на фотовозбуждение, принято называть вторичным свечением. Пользуясь этим термином, можно сказать, что в нерезонансном случае вторичное свечение сводится лишь к относительно слабому рассеянию света, в то время как в резонансном оно становится намного (на несколько порядков) интенсивнее и во многих актуальных случаях может рассматриваться как состоящее из нескольких компонентов с существенно различными свойствами. Отсюда следует, что одним из основных вопросов, возникающих при переходе к резонансному возбуждению, является классификация резонансного вторичного свечения (РВС).

Проблема классификации РВС является одной из фундаментальных проблем физики оптических свойств вещества. В связи с люминесценцией она исследовалась Вавиловым [3], предложившим использовать для ее классификации наряду со спектральными признаками критерий длительности послесвечения (и тесно связанный с ним критерий тушения). Степанов и Апа-

насевич [4] указали на важную роль «промежуточных процессов» для разделения люминесценции и рассеяния.

Отмеченные выше критерии длительности и промежуточных процессов во многих случаях весьма полезны. Однако они носят лишь качественный характер и не решают проблему в целом. Детальная теория, рассматривающая в рамках единого подхода все компоненты РВС, была развита в работах [5—12] (см. также [13, 14]). Эта теория непосредственно применима к примесным центрам кристаллов. Однако полученные в работах [5—12] результаты содержат и выводы общего характера. Наиболее важным таким результатом было доказательство того, что формула второго порядка для рассеяния света [формула (т. 2, 6.1) основного текста книги] в резонансном случае описывает все компоненты РВС, включая и люминесценцию [5]. Тем самым удалось объединить теории рассеяния света и люминесценции и углубить понимание природы этих явлений, что позволило также совместно описать все компоненты РВС и на такой основе решить проблему его классификации. В частности, стало ясно, что точное разделение РВС на различные компоненты в принципе невозможно; такое разделение можно провести лишь приближенно, причем только при выполнении определенных условий для соотношения скоростей радиационного распада и процессов релаксации. В примесных центрах кристаллов эти условия обычно очень хорошо выполняются. Поэтому указанное разделение здесь не только возможно, но и необходимо для достижения правильного понимания физики явления. Ниже мы коротко изложим основные положения этой теории.

2. Исходные формулы теории

Исходными формулами теории РВС примесных центров являются формулы (т. 2, 6.1)—(т. 2, 6.5) данной книги для сечения рассеяния:

$$I(\omega_0, \Omega) = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda'} I_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\omega_0, \Omega) \epsilon_{\bar{\lambda}} \epsilon_{\bar{\lambda}'}, \quad (1)$$

$$I_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\omega_0, \Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i(\Omega - \omega_0)\mu} \langle P_{\lambda\lambda'}(\mu) P_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}^+ \rangle_0, \quad (2)$$

где ω_0 и Ω — частоты первичного (возбуждающего) и вторичного (излученного) фотонов, $\langle \dots \rangle_0 = Z_0^{-1} \sum_{v_0} \exp(-E_{v_0}/kT) \langle v_0 | \dots | v_0 \rangle$ — знак квантостатистического усреднения по исходным колебательным состояниям $|v_0\rangle$, E_{v_0} — их энергии, $Z_0 = \sum_{v_0} \exp(-E_{v_0}/kT)$ — статистическая сумма, ϵ_{λ} и $\epsilon_{\lambda'}$ — декартовы компоненты еди-

нических векторов поляризации первичного и вторичного фотонов, $P_{\lambda\lambda'}$ — оператор поляризуемости, который в резонансном случае при учете одного невырожденного основного и одного невырожденного возбужденного электронных уровней может быть представлен в виде [8, 10]

$$P_{\lambda\lambda'} = \int_0^{\infty} d\tau' e^{-i\omega_0\tau'} M_{\lambda}^+ e^{iH_1\tau' - \gamma\tau'} M_{\lambda'} e^{-iH_0\tau'}. \quad (3)$$

Здесь $\hbar = 1$, M_{λ}^+ и $M_{\lambda'}$ — электронные матричные элементы для поглощения и излучения фотонов; H_0 и H_1 — колебательные гамильтонианы основного и возбужденного электронных состояний примесного центра, описываемого в адиабатическом приближении Борна — Оппенгеймера; γ — оператор затухания возбужденного электронного состояния, $P_{\lambda'\lambda}^+$ — сопряженный с $P_{\lambda\lambda'}$ оператор,

$$P_{\lambda\lambda'}(\mu) = e^{iH_0\mu} P_{\lambda\lambda'} e^{-iH_0\mu}. \quad (4)$$

Если подставить (3) и (4) в формулу (2), то формула (1) приведет к виду

$$I(\omega_0, \Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\infty} d\tau' e^{i\Omega\mu - i\omega_0(\mu + \tau' - \tau)} a(\mu, \tau, \tau'), \quad (5)$$

где

$$a(\mu, \tau, \tau') = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} A_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\mu, \tau, \tau') \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\lambda'} \varepsilon_{\bar{\lambda}} \varepsilon_{\bar{\lambda}'}, \quad (6)$$

$$A_{\lambda\lambda'\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}(\mu, \tau, \tau') =$$

$$= \langle M_{\lambda}^+ e^{iH_1\tau' - \gamma\tau'} M_{\lambda'} e^{iH_0\mu} M_{\bar{\lambda}} e^{-iH_1\tau - \gamma\tau} M_{\bar{\lambda}'}^+ e^{-iH_0(\mu + \tau' - \tau)} \rangle_0. \quad (7)$$

Существенно, что переменным интегрирования μ , τ и τ' , фигурирующим в формуле (5), может быть придано наглядное физическое содержание, непосредственно связанное с процессами релаксации [15]. Переменные τ и τ' описывают время, прошедшее от поглощения первичного фотона до излучения вторичного фотона в двух амплитудах вероятности, а время μ — разность времен в двух амплитудах после излучения вторичного фотона. Следовательно, среднее время двух амплитуд

$$s = (\tau + \tau')/2 \quad (8)$$

имеет смысл времени жизни возбужденного состояния; время

$$s' = \tau' - \tau \quad (9)$$

описывает разность фаз двух амплитуд, приобретенную за время жизни промежуточного (возбужденного) состояния, а

время μ — разность фаз, приобретенную за весь процесс преобразования первичного фотона во вторичный. Если рассматриваемый двухфотонный процесс разделить на два этапа: 1) приготовление промежуточного состояния, 2) задержка системы в промежуточном состоянии, то время s' будет описывать разность фаз, приобретенную на первом этапе, время $\mu - s'$ — разность фаз, приобретенную на втором этапе, а μ — суммарную разность фаз обоих этапов.

В соответствии с этим коррелятор A , рассматриваемый как функция $\mu = s'$, описывает фазовую корреляцию при возбуждении, его зависимость от μ дает фазовую корреляцию при излучении, а зависимость от s' определяет затухание корреляции фаз между поглощением и излучением. Тем самым коррелятор A , рассматриваемый как функция s' , описывает фазовую релаксацию системы в промежуточном состоянии, а его зависимость от s определяется процессами энергетической релаксации в этом состоянии.

Сделаем следующее замечание. Формулы (1) — (7) написаны применительно к невырожденным основному и возбужденному электронным состояниям. Однако если в этих формулах все операторы понимать как матрицы операторов, то они будут справедливы и в том случае, когда уровни вырождены или квазивырождены (см. [8]).

3. Выделение люминесценции

Формулы предыдущего параграфа, соответствующие второму приближению метода возмущений, хорошо известны и служат для описания рассеяния света. Ниже будет показано, что эти же формулы описывают и двухфотонный трехступенчатый процесс поглощения — люминесценции [поглощение (1), релаксация (2), люминесценция (3)] [5—7].

Возьмем для простоты случай невырожденных электронных состояний и ограничимся приближением Кондона ($M_\lambda, M_{\lambda'} = \text{const}$). Тогда

$$a(\mu, \tau, \tau') = \frac{B}{2\pi} e^{-\gamma(\tau + \tau')} A(\mu, \tau, \tau'), \quad (10)$$

где

$$A(\mu, \tau, \tau') = \langle e^{iH_1\tau'} e^{iH_0\mu} e^{-iH_1\tau} e^{-iH_0(\mu + \tau' - \tau)} \rangle_0, \quad (11)$$

$$B = |(\epsilon M)(\epsilon' M)|^2, \quad (\epsilon M) = \sum_\lambda \epsilon_\lambda M_\lambda. \quad (12)$$

Используя переменные s и $y = \mu + s'$, коррелятор $A(\mu, \tau, \tau')$ (11) можно привести к следующему виду:

$$A(\mu, s, y) = \left\langle F_\mu^+ \left(s + \frac{y - \mu}{2} \right)_1 F_y'(0) \right\rangle_1, \quad (13)$$

где $\langle \dots \rangle_1 = \text{Sp}(\rho_1 \dots)$ — знак квантостатистического усреднения по колебательным состояниям возбужденного электронного уровня; $\rho_1 = Z_1^{-1} \exp(-H_1/kT)$ — колебательная матрица плотности в возбужденном электронном состоянии; $Z_1 = \text{Sp}(e^{-H_1/kT})$, $F_\mu^+(t)_1 = e^{iH_1 t} F_\mu^+ e^{-iH_1 t}$ — оператор F_μ^+ в момент времени t в представлении Гейзенберга,

$$F_\mu^+ = e^{iH_0 t} e^{-iH_1 t},$$

$$F'_y = (Z_1/Z_0) e^{-H_0/kT} e^{H_1/kT} F_y.$$

Выделим в корреляторе $A(\mu, s, y)$ незатухающую при $s \rightarrow \infty$ часть

$$A^0(\mu, y) = \lim_{s \rightarrow \infty} A(\mu, s, y).$$

Учтем, что предел $s \rightarrow \infty$ соответствует усреднению по времени s за бесконечно большой промежуток времени. Но, согласно эргодической теореме [16], среднее по времени равно среднему по ансамблю. Следовательно,

$$A^0(\mu, y) = \langle F_\mu^+ \rangle_1 \langle F'_y \rangle_1 = \langle e^{iH_0 t} e^{-iH_1 t} \rangle_1 \langle e^{iH_1 y} e^{-iH_0 y} \rangle_0. \quad (14)$$

Полученная формула соответствует значению корреляционной функции после установления теплового равновесия по колебаниям в промежуточном (возбужденном) электронном состоянии, т. е. после окончания энергетической релаксации в этом состоянии. Отметим, что мультипликативная форма $A^0(\mu, y)$ означает отсутствие корреляции фаз первичного и вторичного фотонов. Это и естественно — энергетическая релаксация всегда приводит и к фазовой релаксации. Подчеркнем также, что формула (14) справедлива только для достаточно больших систем с непрерывным энергетическим спектром. В противном случае коррелятор $A(\mu, s, y)$ будет периодически изменяющейся функцией s с периодом, определяемым циклом Пуанкаре.

Разность $A'(\mu, s, y) = A(\mu, s, y) - A^0(\mu, y)$ описывает изменение корреляционной функции в процессе энергетической (и сопровождающей ее фазовой) релаксации. Область времени s , в которой $A'(\mu, s, y)$ заметно отлична от нуля, удовлетворяет условию $s \leq \Gamma_l^{-1}$, где Γ_l — характерная скорость энергетической релаксации. Хорошо известно, что в центрах люминесценции отмеченная скорость обычно гораздо больше скорости радиационного затухания:

$$\Gamma_l/\gamma \gg 1, \quad (15)$$

причем это неравенство весьма сильное ($\Gamma_l/\gamma \sim 10^4 - 10^7$). Центры, удовлетворяющие условию (15), мы называем быстро-релаксирующими. Поскольку коррелятор $A'(\mu, s, y)$ заметно

отличается от нуля лишь в области $s \sim \Gamma_l^{-1}$, в быстрорелаксирующих центрах интенсивность спектра, описываемого $A'(\mu, s, y)$, на много порядков меньше соответствующей интенсивности спектра, описываемого $A^0(\mu, y)$. Таким образом, в случае быстрорелаксирующих центров коррелятор $A^0(\mu, y)$ описывает основную по интенсивности часть излучения, определяемого формулой второго порядка. Покажем, что эта часть соответствует обычной люминесценции (ОЛ).

Подставим в (5) $A^0(\mu, y)$ вместо $A(\mu, \tau, \tau')$ и перейдем к переменным интегрирования s и y :

$$I_{\text{ОЛ}}(\omega_0, \Omega) = \frac{B}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \int_0^{\infty} ds \int_{\mu-2s}^{\mu+2s} dy e^{i\Omega\mu - i\omega_0 y - 2\gamma s} A^0(\mu, y). \quad (16)$$

Учтем (14) и перепишем $\langle F_y \rangle_0$ в виде

$$\langle F_y \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\mu' \langle F_{\mu'} \rangle_0 \delta(\mu' - y) = \frac{1}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} d\mu' d\nu \langle F_{\mu'} \rangle e^{i(y-\mu')\nu}.$$

Подставляя эту формулу в (16) и интегрируя сначала по y , а затем по s и ν , получим

$$I_{\text{ОЛ}}(\omega_0, \Omega) = \frac{B}{2\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu' e^{-i\omega_0 \mu'} \langle F_{\mu'} \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i\Omega\mu} \langle F_{\mu}^+ \rangle_1 e^{-\gamma|\mu-\mu'|}.$$

Если еще учесть, что в спектре поглощения центров линии с шириной $\leq \gamma$ обычно отсутствуют, то можно принять $\gamma|\mu-\mu'| \approx \approx \gamma(|\mu| + |\mu'|)$. В результате выражение для $I_{\text{ОЛ}}(\omega_0, \Omega)$ приводится к виду

$$I_{\text{ОЛ}}(\omega_0, \Omega) = \frac{3}{8\pi} \kappa(\omega_0) J(\Omega), \quad (17)$$

где

$$\kappa(\omega_0) = \frac{4\pi B}{3\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu' e^{-i\omega_0 \mu' - \gamma|\mu'|} \langle e^{iH_{\text{ОЛ}} \mu'} e^{-iH_{\text{ОЛ}} \mu'} \rangle_0$$

есть спектр поглощения, а

$$J(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i\Omega\mu - \gamma|\mu|} \langle e^{iH_{\text{ОЛ}} \mu} e^{-iH_{\text{ОЛ}} \mu} \rangle_1 \quad (18)$$

— нормированный на единицу спектр люминесценции [17]. Появление в (17) множителя $\kappa(\omega_0)$ имеет очевидный физический смысл: $\kappa(\omega_0)$ определяет число фотонов, поглощаемых центрами люминесценции из первичного потока. Если теперь просуммировать полученное выражение по направлениям поляризации и из-

лучения, то множитель $3/8\pi$ в (17) сократится и останется лишь произведение $\kappa(\omega_0)J(\Omega)$. Так как спектр люминесценции в (17) нормирован на единицу, интегральная интенсивность люминесценции, как это и должно быть из физических соображений, совпадает с вероятностью поглощения фотона возбуждения [5, 6].

Таким образом, мы пришли к выводу, что формула второго порядка для резонансного рассеяния действительно описывает и ОЛ, причем в случае быстрорелаксирующих центров ОЛ дает основной вклад в интегральное сечение резонансного рассеяния.

Сделаем следующие замечания.

Выше при выделении люминесценции использовалось приближение Кондона. Можно показать, однако, что подобное выделение можно провести с учетом отклонения от приближения Кондона [10], а также вырождения электронных уровней возбужденного состояния [8, 18]. Его можно провести и для РВС экситонов [19]. Кроме того, можно показать, что предположение о тепловом равновесии в исходном состоянии также не является необходимым для выделения люминесценции; указанное выделение можно провести и для чистого исходного состояния системы при условии, что энергетический спектр ее непрерывен [20].

4. Критерии классификации компонентов РВС

В обычных случаях быстрой колебательной релаксации часть РВС, остающаяся после выделения ОЛ, имеет гораздо меньшую интенсивность, чем ОЛ. Тем не менее она наблюдается экспериментально и несет важную, не содержащуюся в ОЛ информацию о кристалле и его взаимодействии со светом. Эта часть спектра РВС, не сводящаяся к ОЛ, как было показано выше, описывается коррелятором $A'(\mu, s, y)$, в котором временные аргументы s и y описывают поведение системы в промежуточном (возбужденном электронном) состоянии: $s' = y - \mu$ описывает изменение фазы, а s — время жизни системы в этом состоянии. Как известно, длительности фазовой Γ_t^{-1} и энергетической Γ_t^{-1} релаксаций могут существенно отличаться, причем всегда $\Gamma_t \geq \Gamma_t$ — «срыв» фазы квантового состояния возможен и без уменьшения времени жизни системы на заданном энергетическом уровне. Кроме того, в тех случаях, когда релаксация распадается на несколько последовательных этапов (например, на ряд переходов между подуровнями), фазовая память существенно нарушается уже на первом этапе, а энергетическая релаксация заканчивается позднее.

Во всех тех случаях, когда длительность фазовой релаксации существенно меньше длительности энергетической релакса-

ции, имеет смысл различать излучение, испускаемое до потери фазовой «памяти» о возбуждении, и излучение, испускаемое после окончания фазовой, но до завершения энергетической релаксации. Излучение на первом этапе по своим свойствам должно быть аналогично нерезонансному рассеянию. Излучение на втором этапе аналогично ОЛ в том отношении, что оно также происходит после потери фазовой «памяти» о возбуждении, но отличается от нее тем, что обусловлено переходами из неравновесного колебательного состояния. Первую часть излучения мы называем резонансным релеевским и комбинационным рассеянием (РРКР), вторую — горячей люминесценцией (ГЛ).

Из сказанного выше следует, что в формуле (5) РРКР должно описываться малой областью времен $s \sim |s'| \sim \Gamma_i^{-1}$, ГЛ — областью средних времен $s: \Gamma_i^{-1} \ll s \sim \Gamma_i^{-1}$, а ОЛ — областью больших времен $s: \Gamma_i^{-1} \ll s \sim \gamma^{-1}$. Что это действительно так для ОЛ, было показано выше. Ниже будет показано, что это верно также для РРКР и ГЛ.

Сделаем следующие замечания:

а. Использованное выше определение РРКР как излучения, испускаемого лишь на этапе фазовой релаксации в промежуточном состоянии, предполагает, что РРКР составляет лишь часть (обычно небольшую) всего резонансного рассеяния (РВС).

б. Абсолютное разделение РВС на РРКР, ГЛ и ОЛ невозможно, поскольку процессы фазовой релаксации, энергетической релаксации и радиационного затухания происходят совместно, хотя и имеют часто существенно разную скорость.

5. Горячая люминесценция

Выше при выделении ОЛ мы рассмотрели асимптотический предел корреляционной функции $A(\mu, s, y)$ при $s \rightarrow \infty$, который дает приближенное значение указанной функции при

$$s \gg \Gamma_i^{-1}. \quad (19)$$

Это значение, как мы видели, имеет мультипликативный вид, что соответствует отсутствию корреляции фаз при поглощении первичного и испускании вторичного фотонов. Однако для потери указанной корреляции не обязательно выполнение условия (19); достаточным является выполнение более мягкого условия

$$s \gg \Gamma_i^{-1}. \quad (20)$$

В тех случаях, когда $\Gamma_i \gg \Gamma_l$, т. е. скорость фазовой релаксации существенно превышает скорость энергетической релак-

сации, последнее условие может выполняться и при $s \sim \Gamma_l^{-1}$. В таком случае

$$A(\mu, s, y) = \langle e^{iH_1(s+s'/2)} F_\mu^+ e^{-iH_1(s+s'/2)} F_y \rangle_0 \approx \langle e^{iH_1 s} F_\mu^+ e^{-iH_1 s} \rangle_0 \langle F_y \rangle_0 = \langle F_y \rangle_0 \langle F_\mu^+ \rangle_s.$$

Здесь $\langle \dots \rangle_s = \text{Sp}(\rho_s \dots)$ — знак усреднения по неравновесному колебательному состоянию с матрицей плотности

$$\rho_s = e^{-iH_1 s} \rho_0 e^{iH_1 s}.$$

Эта матрица плотности изменяется со временем s , т. е. описывает колебательную релаксацию в возбужденном электронном состоянии. В пределе $s \rightarrow \infty$ имеем $\rho_s \rightarrow \rho_1$, т. е. после колебательной релаксации указанная матрица плотности превращается в температурно равновесную матрицу плотности ρ_1 . Разность $\rho'_s = \rho_s - \rho_1$ описывает отклонение колебательного состояния от температурно равновесного в ходе релаксации. Аналогично корреляционная функция

$$A'(\mu, s, y) = \langle F_y \rangle_0 \langle F_\mu^+ \rangle'_s = \langle F_y \rangle_0 \text{Sp}(\rho'_s F_\mu^+) \quad (21)$$

описывает изменение корреляционной функции центра после завершения фазовой, но в ходе процесса энергетической релаксации в возбужденном электронном состоянии. Поэтому определяемый этой функцией спектр

$$I'(\omega_0, \Omega) = \frac{8\pi}{3} \kappa(\omega_0) J_{\text{ГЛ}}(\Omega) \quad (22)$$

по приведенной выше классификации относится к ГЛ. В формуле (22) $J_{\text{ГЛ}}(\Omega)$ — спектр ГЛ, равный

$$J_{\text{ГЛ}}(\Omega) \approx 2\gamma \int_t^\infty ds e^{-2\gamma s} I_{\text{ГЛ}}(s, \Omega), \quad (23)$$

где t удовлетворяет условию $\Gamma_l^{-1} \ll t \ll \Gamma_l^{-1}$, а

$$I_{\text{ГЛ}}(s, \Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i\Omega\mu} \langle F_\mu^+ \rangle'_s \quad (24)$$

может быть интерпретирован как зависящий от времени s «мгновенный» спектр ГЛ, где s — время, прошедшее после возбуждения центра¹⁾. Выше при получении формул (22) — (24) мы

¹⁾ Отмеченная интерпретация является не совсем точной, поскольку не учитывает ограничения, налагаемые соотношением неопределенности Гейзенберга на спектральное и временное разрешение зависящего от времени спектра РВС. Последовательная теория зависящих от времени спектров РВС, учитывающая указанные ограничения, развита в работе [21].

учли, что при условии (20) пределы интегрирования по y можно заменить на $\pm \infty$, а нижний предел интеграла по s заменили на t .

В работах [21—24] разработана теория зависящих от времени спектров резонансного вторичного свечения. Из полученных формул, а особенно из результатов проведенных на ЭВМ расчетов [21] этих спектров для конкретных моделей примесного центра, наглядно видно, каким образом по прохождении возбуждающего светового импульса последовательно возникают и накапливают интенсивность релеевское и комбинационное рассеяние, горячая люминесценция и обычная люминесценция. Вместе с тем зависящие от времени спектры РВС служат прекрасной иллюстрацией временного критерия Вавилова [3] различия рассеяния от люминесценции (дополненного, конечно, горячей люминесценцией).

6. Релеевское рассеяние. Оптическая теорема

Выше было показано, что спектр РВС, описываемый формулой второго порядка, содержит ОЛ и ГЛ. В этом спектре должен содержаться еще компонент типа релеевского и комбинационного рассеяния. Это ясно уже из общих соображений: упругое рассеяние, дающее в спектре РВС примесного центра при монохроматическом возбуждении неуширенную δ -образную линию, должно быть всегда. В соответствии с приведенной выше классификацией эта линия излучается при полном сохранении фазовой корреляции между поглощением первичного и излучением вторичного фотонов, поскольку, как легко видеть, она описывается асимптотическим значением корреляционной функции $A(\mu, \tau, \tau')$ при $\mu \rightarrow \infty$ (предполагается, что строго δ -образную форму в спектре РВС имеет только релеевская линия). В приближении Кондона для невырожденных основного и возбужденного состояний

$$A_R(\tau, \tau') = \lim_{\mu \rightarrow \infty} \langle F_{\tau'} e^{iH_0 \mu} F_{\tau}^+ e^{-iH_0 \mu} \rangle_0 = \\ = \langle F_{\tau'} \rangle_0 \langle F_{\tau}^+ \rangle_0 = \langle e^{-iH_0 \tau'} e^{iH_1 \tau'} \rangle_0 \langle e^{iH_0 \tau} e^{-iH_1 \tau} \rangle_0 \neq 0. \quad (25)$$

Поэтому в рассматриваемом приближении часть спектра, описываемая этим коррелятором, действительно соответствует δ -образной релеевской линии конечной интенсивности, в чем легко убедиться, подставив (25) в (5) вместо $A(\mu, \tau, \tau')$ и проинтегрировав по μ :

$$I_R(\omega_0, \Omega) = B \delta(\Omega - \omega_0) |\Phi^0(\omega_0)|^2. \quad (26)$$

Здесь

$$\Phi^0(\omega_0) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0\tau - \gamma\tau} \langle F_{\tau} \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\bar{\kappa}(\omega)}{\omega_0 - \omega} + i\pi\bar{\kappa}(\omega_0) \quad (27)$$

— амплитуда релеевского рассеяния, $\bar{\kappa}(\omega_0)$ — нормированный на единицу спектр поглощения.

Таким образом, в рассматриваемом случае зависимость амплитуды релеевского рассеяния от частоты возбуждения целиком определяется спектром поглощения. При этом указанная зависимость, как это и должно быть, совпадает с дисперсией действительной и мнимой частей показателя преломления.

Интересно отметить, что формулу (26) можно получить также иным способом, основанным на оптической теореме [16]. Действительно, согласно этой теореме, мнимая часть амплитуды упругого рассеяния вперед равна

$$\text{Im } \Phi^0(\omega_0) = \frac{B^{1/2}\omega_0}{4\pi c} \bar{\kappa}(\omega_0). \quad (28)$$

Но в приближении Кондона угловая зависимость упругого (релеевского) рассеяния целиком определяется множителем $(\epsilon M)^2 (\epsilon' M')^2$. Поэтому в таком приближении из (28) сразу же находятся мнимая часть амплитуды упругого рассеяния на любой угол и, учитывая дисперсионное соотношение, ее действительная часть. Получающаяся при этом формула совпадает с формулой (26).

Основываясь на формуле (26), легко оценить долю релеевского рассеяния во вторичном свечении. Пусть σ — характерная ширина полосы поглощения в области частоты ω_0 . По порядку величины она, очевидно, равна $\Gamma_i(\sigma \sim \Gamma_i)$. Поскольку $\bar{\kappa}(\omega_0) \sim \frac{1/\gamma}{\sigma + \gamma}$, а $|\Phi^0(\omega_0)|^2 \sim 1/(\sigma + \gamma)^2 B$, релеевское рассеяние составляет $\gamma/(\sigma + \gamma)$ -ю часть всего РВС. В случае быстро релаксирующих спектров эта часть, как это и должно быть, очень мала — в σ/γ раз меньше ОЛ.

Подчеркнем, что $\sigma \sim \Gamma_i$ определяет скорость процессов фазовой релаксации. Последние процессы хотя и не ведут обязательно к установлению теплового равновесия по колебаниям (к нему ведет энергетическая релаксация, скорость которой Γ_i , как отмечалось, может быть гораздо меньше Γ_i), но тем не менее уменьшают долю релеевского рассеяния во вторичном свечении за счет увеличения доли горячей люминесценции.

Отметим также, что, как это видно из формулы (27), актуальная область значений τ и τ' для релеевского рассеяния удовлетворяет условию $\tau, \tau' \sim \sigma^{-1} \sim \Gamma_i^{-1}$. Поэтому релеевскому рассеянию соответствует область времен $s = (\tau + \tau')/2 \sim \Gamma_i^{-1}$, что согласуется с приведенными выше критериями классификации.

7. РВС в конкретных моделях

1. Модель со сдвигом положений равновесия ядер. а. Расчет корреляционной функции. Обратимся теперь к более детальному исследованию свойств компонентов РВС. Сначала рассмотрим следующую модель. Предполагается, что основное и возбужденное электронные состояния не вырождены; используется приближение Кондона; считается, что колебательные гамильтонианы H_0 и H_1 отличаются лишь положением равновесия ядер, т. е.

$$H_1 = \omega_1 + e^\nabla H_0 e^{-\nabla}, \quad (29)$$

где

$$H_0 = \sum_j \omega_j \left(a_j^\dagger a_j + \frac{1}{2} \right) + H_{\text{анг}}; \quad (30)$$

здесь a_j^\dagger и a_j — операторы рождения и уничтожения фоновой частоты ω_j , e^∇ — унитарный оператор сдвига, в котором

$$\nabla = \sum_j \xi_{0j} (a_j^\dagger - a_j); \quad (31)$$

ξ_{0j}^2 — стоксовы потери, приходящиеся на осциллятор j ; $H_{\text{анг}}$ — оператор ангармонизма; ω_1 — частота чисто электронного перехода.

В этой модели спектр РВС при монохроматическом возбуждении, согласно (5), описывается формулой

$$I(\omega_0, \Omega) = \frac{B}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \iint_0^{\infty} d\tau d\tau' \times \\ \times \exp[i(\Omega - \omega_0)\mu - i(\omega_1 - \omega_0)(\tau' - \tau) - \gamma(\tau + \tau')] A(\mu, \tau, \tau'), \quad (32)$$

где

$$A(\mu, \tau, \tau') = \langle e^{\nabla} e^{-\nabla(\tau')} e^{\nabla(\mu + \tau')} e^{-\nabla(\mu + \tau' - \tau)} \rangle_0 \quad (33)$$

($\nabla(x) = e^{iH_0 x} \nabla e^{-iH_0 x}$). Таким образом, в рассматриваемой модели задача нахождения РВС сводится к расчету коррелятора (33). В случае малого ангармонизма указанный расчет легко выполним с помощью теоремы Блоха о парных корреляциях [25]. Действительно, $A(\mu, \tau, \tau')$ можно переписать в виде

$$A(\mu, \tau, \tau') = \langle P e^{\mathcal{L}} \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle P L^n \rangle_0,$$

где

$$\mathcal{L} = \nabla - \nabla(\tau') + \nabla(\mu + \tau') - \nabla(\mu + \tau' - \tau),$$

а P — знак упорядочения, располагающий операторы в том порядке, в котором они фигурируют в формуле (33). Для линейного оператора, согласно отмеченной теореме, $\langle PL^{2k} \rangle_0 = \langle PL^2 \rangle_0^k \times \times (2k)!/2^k \cdot k!$, а $\langle PL^{2k+1} \rangle_0 = 0$. Поэтому

$$A(\mu, \tau, \tau') = \exp\left(\frac{1}{2} \langle PL^2 \rangle_0\right) = \exp\{g(\mu) + g(\mu + \tau' - \tau) + g(\tau') + g(-\tau) - g(\mu + \tau') - g(\mu - \tau)\}, \quad (34)$$

где функция

$$g(x) = \langle V^2 \rangle_0 - \langle \nabla \nabla(x) \rangle_0 \quad (35)$$

определяет логарифм фурье-образа спектров поглощения и люминесценции [15]. Таким образом, в рассматриваемой модели все релаксационные свойства трехвременной корреляционной функции целиком определяются функцией $g(x)$. В гармоническом приближении эта функция равна

$$g(x) = \sum_j \xi_{0j}^2 [(e^{i\omega_j x} - 1)(\bar{n}_j + 1) + (e^{-i\omega_j x} - 1)\bar{n}_j], \quad (36a)$$

где $\bar{n}_j = [\exp(\omega_j/kT) - 1]^{-1}$ есть среднее число фононов частоты ω_j при температуре T . В случае малого ангармонизма основной эффект, связанный с его учетом, состоит в перенормировке частот фононов и в их затухании. При этом [5]

$$g(x) \approx \sum_j \xi_{0j}^2 [(e^{i\omega_j x - \Gamma_j |x|} - 1)(\bar{n}_j + 1) + (e^{-i\omega_j x - \Gamma_j |x|} - 1)\bar{n}_j], \quad (36b)$$

где Γ_j — константа ангармонического распада, а ω_j — перенормированная частота фонона j .

Из приведенных формул следует, что при $x = \pm\infty$ $g(x) \rightarrow f_0$, где $f_0 = \langle V^2 \rangle = \sum_j \xi_{0j}^2 (2\bar{n}_j + 1)$, как известно [21], определяет логарифм вероятности бесфононной (чисто электронной) линии. По порядку величины $f_0 \sim S(2\bar{n} + 1)$, где S — безразмерные стоксовы потери. По своему физическому содержанию $g(x) - f_0$ описывает временное развитие когерентного колебательного пакета. Область времени $|x|$, в которой эта функция заметно отлична от нуля, определяет характерное время распывания этого пакета Γ^{-1} . Это время в рассматриваемой модели, очевидно, и является характерным временем энергетической релаксации: $\Gamma = \Gamma_l$. Из формулы (36) следует, что время Γ^{-1} не может быть короче среднего периода колебаний $2\pi/\bar{\omega}$ ($\bar{\omega}$ — средняя частота фононов). В тех случаях, когда нет медленно затухающих локальных (или псевдолокальных) колебаний, Γ^{-1} сравнимо с $\bar{\omega}^{-1}$. Если такие колебания есть, то Γ^{-1} может достигать многих периодов колебаний. Однако, как отмечалось, в обычных быстро релаксирующих центрах всегда $\Gamma \ll \gamma$.

б. Обычная люминесценция. Из приведенных выше свойств функции $g(x)$ следует, что $A^0(\mu, y) = \lim_{s \rightarrow \infty} A(\mu, s, y) = \exp[g(\mu) + g(y)]$ (как и раньше, $s + (\tau + \tau')/2$, $y = \mu + \tau' - \tau$). Подстановка $A^0(\mu, y)$ в (32) действительно дает формулу (17), причем в рассмотренной модели нормированные на единицу спектры поглощения и люминесценции имеют вид

$$\begin{aligned} \bar{\kappa}(\omega_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{i(\omega_1 - \omega_0)y + g(y) - 2\gamma|y|}, \\ J(\Omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{i(\Omega - \omega_1)\mu + g(\mu) - 2\gamma|\mu|}. \end{aligned} \quad (37)$$

Как известно, при слабом и среднем электрон-фононном взаимодействии ($S \leq 1$) основной вклад в эти спектры дают бесфононный переход, а также переходы с рождением небольшого числа фононов. В этом случае указанные спектры, как правило, имеют четкую квазилинейную структуру. При этом форма парциального спектра n -фононных переходов определяется сверткой n -го порядка функции

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i x \tau} [g(x) - f_0]. \quad (38)$$

При сильном электрон-фононном взаимодействии ($S \gg 1$) основной вклад (по интенсивности) в эти спектры дают многофононные переходы. Поэтому указанные спектры также имеют большую по сравнению с $\bar{\omega}$ ширину, а их форма хорошо описывается гауссовой кривой:

$$\begin{aligned} \bar{\kappa}(\omega_0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi m_2}} \exp\{- (\omega_0 - \omega_x)^2 / 2m_2\}, \\ J(\Omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi m_2}} \exp\{- (\Omega - \omega_L)^2 / 2m_2\}. \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь

$$\omega_L = \omega_1 - m_1, \quad \omega_x = \omega_1 + m_1,$$

m_1 — первый, а m_2 — второй момент $\varphi(x)$:

$$m_1 = \dot{g}(0) = \sum_j \xi_{0j}^2 \omega_j \sim S\bar{\omega},$$

$$m_2 = \ddot{g}(0) = \sum_j \xi_{0j}^2 \omega_j^2 (2\bar{n}_j + 1) \sim S\bar{\omega}^2 (2\bar{n} + 1).$$

в. n -фононное резонансное рассеяние. Спектр РВС, определяемый формулами (32)–(36), можно представить в виде раз-

ложения по порядку рассеяния на фононах. Для этого следует переписать коррелятор $A(\mu, \tau, \tau')$ в виде

$$A(\mu, \tau, \tau') = e^{g(\tau') + g(-\tau)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} K^n(\mu, \tau, \tau'), \quad (40)$$

где

$$\begin{aligned} K(\mu, \tau, \tau') &= g(\mu) + g(\mu + \tau' - \tau) - g(\mu + \tau') - g(\mu - \tau) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ix\mu} \varphi(x) (e^{ix\tau'} - 1) (e^{-ix\tau} - 1). \end{aligned} \quad (41)$$

Подставим разложение (40) в (32) и проинтегрируем по μ . Мы получим

$$W(\omega_0, \Omega) = \sum_n W_n(\omega_0, \Omega). \quad (42)$$

Здесь

$$\begin{aligned} W_n(\omega_0, \Omega) &= \frac{B}{n!} \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_n \varphi(x_1) \dots \varphi(x_n) \times \\ &\times \left| \sum_{p_1, p_2, \dots, p_n=0}^1 (-1)^{p_1 + p_2 + \dots + p_n} \Phi^0(\Omega + p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_n x_n) \right|^2 \times \\ &\times \delta(\Omega - \omega_0 + x_1 + x_2 + \dots + x_n), \end{aligned} \quad (43)$$

где в согласии с (27)

$$\Phi^0(\omega) = i \int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega_0 - \omega)\tau + g(\tau) - \nu\tau} = i\pi \bar{\kappa}(\omega) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega' \bar{\kappa}(\omega')}{\omega - \omega'}.$$

Выпишем в явном виде члены нулевого, первого и второго порядка [5]:

$$W_0(\omega_0, \Omega) = I_R(\omega_0, \Omega) = B |\Phi^0(\omega_0)|^2 \delta(\Omega - \omega_0), \quad (44)$$

$$W_1(\omega_0, \Omega) = B \varphi(\omega_0 - \Omega) |\Phi^0(\omega_0) - \Phi^0(\Omega)|^2, \quad (45)$$

$$W_2(\omega_0, \Omega) =$$

$$= \frac{B}{2} \int dx \varphi(x) \varphi(\omega_0 - \Omega - x) |\Phi^0(\omega_0) + \Phi^0(\Omega) - 2\Phi^0(\omega_0 - x)|^2. \quad (46)$$

Отсюда видно, что член нулевого порядка описывает релеевскую линию, интенсивность которой полностью согласуется с полученной ранее формулой (26). Член первого порядка дает однофононные, а член второго порядка — двухфононные повторения указанной линии.

Разложение (42) является общим; оно содержит все компоненты РВС, в том числе ОЛ¹⁾. Поэтому интерпретация произвольного члена в разложении (42) как резонансного комбинационного рассеяния (РКР) некоторого порядка (понимаемого в указанном выше смысле как та часть всего спектра резонансного рассеяния, которая соответствует испусканию вторичного фотона до окончания фазовой релаксации) была бы неправильной. Однако во многих актуальных случаях, по крайней мере для членов небольших порядков, такая интерпретация часто верна. Чтобы убедиться в справедливости сказанного, рассмотрим, например, случай больших стоксовых потерь. В этом случае при возбуждении в области максимума полосы поглощения и для частот Ω вблизи релеевской линии ОЛ можно не учитывать. В этом случае РВС в отмеченной области практически полностью определяется несколькими первыми слагаемыми в разложении (42), которое можно назвать РКР. Рассмотрим их подробнее.

Используя безразмерную частоту возбуждения

$$z = (\omega_0 - \omega_k) / \sqrt{2m_2} \quad (47)$$

и учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-x^2}}{z-x} = 2\sqrt{\pi} w(z),$$

где

$$w(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{y^2} dy \quad (48)$$

есть функция Даусона, табулированная в работе [22], получим

$$\Phi^0(\omega) = \sqrt{\frac{2}{m_2}} \Phi(z), \quad (49)$$

¹⁾ Для выделения ОЛ в формуле (42) следует учесть, что при $\gamma \rightarrow 0$ основной вклад в квадрат суммы в (43) дает сумма квадратов, в которой $|\Phi^0(\Omega + p_1 x_1 + \dots + p_n x_n)|^2 \approx (\pi/\gamma) \delta(\Omega - \omega_0 + p_1 x_1 + \dots + p_n x_n)$. Если теперь обозначить $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$, $k = p - n$ и воспользоваться выражением $n!/k!p!$ для числа сочетаний из n по p , то формула (42) действительно сведется к (17), в которой $J(\Omega) \approx e^{-f} \sum_p (1/p!) \int dx_1 \dots \int dx_p \varphi(x_1) \dots \dots \varphi(x_p) \delta(\Omega + x_1 + \dots + x_p - \omega_1)$, а $\bar{\kappa}(\omega_0) \approx \sum_k (1/k!) \int dx_1 \dots \dots \int dx_k \varphi(x_1) \dots \varphi(x_k) \delta(\omega_1 + x_1 + \dots + x_k - \omega_0)$.

где

$$\Phi(z) = w(z) + \frac{i\sqrt{\pi}}{2} e^{-z^2}. \quad (50)$$

Поскольку при больших стоксовых потерях $\sqrt{m_2} \gg \bar{\omega}$, ширина $\Phi^0(\omega)$ велика по сравнению с $\bar{\omega}$. Поэтому в (43) для рассматриваемых членов небольших порядков m $\Phi^0(\Omega + p_1x_1 + \dots + p_nx_n)$ можно разложить в ряд по степеням x_1, x_2, \dots, x_n и учесть лишь первый отличный от нуля член. Тогда РКР n -го порядка определяется формулой

$$W_n(\omega_0, \Omega) = \varphi_n(\omega_0 - \Omega) I_n(z), \quad (51)$$

где $\varphi_n(x)$ — свертка n -го порядка нормированной на единицу функции

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{m_2} x^2 \varphi(x), \quad (52)$$

а

$$I_n(z) = \frac{1}{n!} |\Phi_n(z)|^2 = \frac{1}{n!} \left| \frac{d^n}{dz^n} \Phi(z) \right|^2. \quad (53)$$

Таким образом, форма спектра РКР n -го порядка в рассматриваемом случае определяется сверткой n -го порядка однофоновой функции $\varphi_1(x)$; $I_n(z)$ определяет зависимость интегральной интенсивности, а $\Phi_n(z)$ — амплитуды РКР n -го порядка от частоты возбуждения. Выпишем в явном виде зависимость интенсивностей от частоты возбуждения для нескольких первых порядков [5]:

$$\begin{aligned} I_0(z) &= B \left[w^2(z) + \frac{\pi}{4} e^{-z^2} \right], \\ I_1(z) &= \frac{B}{2} [(1 - 2z\omega(z))^2 + \pi z^2 e^{-2z^2}], \\ I_2(z) &= B \left[(z + (1 - 2z^2)\omega(z))^2 + \frac{\pi}{4} (1 - 2z^2)^2 e^{-2z^2} \right], \\ I_3(z) &= \frac{B}{3} \left[(z^2 - 1 + (3z - 2z^3)\omega(z))^2 + \frac{\pi}{4} (3z - 2z^3)^2 e^{-2z^2} \right]. \end{aligned} \quad (54)$$

Формулы (52) — (54) можно получить также несколько иным способом, основываясь непосредственно на формулах (40) и (41), если учесть, что при малых $|\omega_0 - \Omega|$ актуальные значения $\tau, \tau' \sim m_2^{-1/2} \ll \bar{\omega}^{-1}$, а

$$K(\mu, \tau, \tau') \approx m_2 \tau \tau' \int dx e^{ix\mu} \varphi_1(x).$$

Таким образом, для рассматриваемой части спектра актуальные значения $s = (\tau + \tau')/2 \sim m_2^{-1/2} \sim \Gamma_t^{-1}$, что согласуется с приведенным выше критерием классификации РРКР,

Как следует из (54), интенсивности комбинационного рассеяния в резонансе имеют тот же порядок, что и интенсивности релейского рассеяния, и в $\sqrt{m_2}/\gamma \sim \Gamma_t/\gamma$ раз слабее ОЛ. При этом интенсивности РКР разных порядков сравнимы, т. е. РКР имеет существенно многофононный характер. Вместе с тем указанный спектр может иметь четкую колебательную структуру. Это особенно существенно потому, что спектры поглощения и люминесценции в случае больших стоковых потерь бесструктурны, вследствие чего они несут мало информации о колебаниях центра. Все отмеченные свойства, а также зависимости $I_n(z)$ от порядка рассеяния и частоты возбуждения находят свое подтверждение в эксперименте (см., например, [28—30]).

г. *Горячая люминесценция.* Выше было показано, что в рассматриваемом случае РКР имеет существенно многофононную природу. Ясно однако, что чем выше порядок спектра, тем более размытый характер он имеет. Поэтому, чем больше разность $\omega_0 - \Omega$, тем менее структурирован рассматриваемый спектр. В тех случаях, когда нет локальных колебаний, указанная структура практически полностью исчезает уже в области $\omega_0 - \Omega \gg 3 \div 5\bar{\omega}$. Если же такие колебания есть, то она может проследиваться несколько дальше от ω_0 , но достаточно далеко от ω_0 также должна пропадать. Таким образом, при больших стоковых потерях и при возбуждении в области максимума полосы поглощения в области между релейской линией и ОЛ должен возникать широкий «фон». Форму этого «фона» легко найти, если учесть, что он практически совпадает со сглаженным спектром, получаемым при использовании по частотам Ω и ω_0 «плохого разрешения». При таком разрешении актуальные значения $|\mu|$ и $|y|$ малы:

$$|\mu| \sim |y| \sim \bar{\omega}^{-1}. \quad (55)$$

Это позволяет разложить $\ln A(\mu, s, y)$ в ряд по степеням μ и y и учесть несколько первых членов. При этом мы получим

$$A(\mu, s, y) \approx im_1(y - \mu) + 2ig_1(s)\mu - \frac{m^2}{2}(\mu^2 + y^2) + \mu yg_2(s), \quad (56)$$

где

$$\begin{aligned} g_1(s) &= \text{Im} \frac{dg(s)}{ds} \leq m_1, \\ g_2(s) &= \text{Re} \frac{d^2g(s)}{ds^2} \leq m_2. \end{aligned} \quad (57)$$

Подставим эту формулу в (32) и перейдем к переменным интегрирования μ, y, s . Тогда рассматриваемый сглаженный

спектр РВС будет определяться формулой

$$I(\omega_0, \Omega) = \\ = B \int_0^{\infty} ds e^{-2\gamma s} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \int_{\mu-2s}^{\mu+2s} dy \exp \left[i(\omega_{\kappa} - \omega_0) y - i(\Omega - \omega_L + 2g_1(s))\mu - \right. \\ \left. - \frac{m_2}{2}(\mu^2 + y^2) + \mu y g_2(s) \right]. \quad (58)$$

Заменим в интеграле по y пределы интегрирования на $\pm\infty$. Тогда

$$I(\omega_0, \Omega) = \int_0^{\infty} J(s, \Omega, \omega_0) ds, \quad (59)$$

где

$$J(s, \Omega, \omega_0) = \frac{3\kappa(\omega_0)}{8\pi\beta(s)} \exp \left[-2\gamma s - \frac{(\Omega - \omega(s))^2}{2\beta^2(s)} \right], \quad (60)$$

$$\omega(s) = \omega_L + 2g_1(s) + (\omega_0 - \omega_{\kappa}) g_2(s)/m_2,$$

$$\beta(s) = m_2 - g_2^2(s)/m_2. \quad (61)$$

Из вида подынтегрального выражения в (58) следует, что актуальные значения $|\mu|, |y| \sim m_2^{-1/2} \ll \bar{\omega}^{-1}$, а актуальные значения s гораздо больше: $s \sim \Gamma^{-1} \gg \bar{\omega}^{-1}$. Поэтому замена пределов интегрирования на $\pm\infty$ в интеграле по y для рассматриваемого спектра действительно оправдана. Кроме того, отсюда вытекает, что сглаженный спектр (60) обусловлен в основном переходами после окончания фазовой релаксации, но в процессе энергетической релаксации. Поэтому его следует отнести к ГЛ.

Вычислим отмеченный спектр ГЛ в явном виде. Учтем, что наибольший вклад в интеграл (59) дают области s вблизи моментов времени s_i , в которых $\dot{\omega}(s_i) = 0$. В этих областях частота максимума «мгновенного» спектра $J(s, \Omega, \omega_0)$ меняется медленно, а $\omega(s) \approx \omega_i + \alpha_i(s - s_i)^2$. Поэтому

$$I(\omega_0, \Omega) \approx \text{const} \sum_i \frac{2 - \delta_{i0}}{|z_i|^{1/2}} e^{-2\gamma s_i} \Theta(z_i \text{ sign}(\omega_i - \omega_L)), \quad (62)$$

Здесь $\Theta(x)$ — ступенчатая функция x ,

$$z_i = (\Omega - \omega_i) / \sqrt{2m_2}. \quad (63)$$

Найденный спектр ГЛ можно вывести и иным независимым способом, позволяющим более ясно понять, с чем связаны максимумы в спектре. Для этого следует учесть, что в рассматриваемом случае больших стоксовых потерь при возбуждении в области максимума полосы поглощения центр первоначально

попадает в сильно возбужденное колебательное состояние. В таком состоянии квантовые эффекты малы. Поэтому ГЛ, определяемую как излучение из такого состояния, можно найти исходя из полуклассического принципа Франка — Кондона:

$$I_{\text{ГЛ}}(\omega_0, \Omega) = \gamma \int dq \rho(q) \delta(\Omega - V(q)), \quad (64)$$

где $V(q)$ — разность адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний как функция конфигурационной координаты q , $\rho(q)$ — вероятность того, что в процессе релаксации, следующей за поглощением фотона, система попадает в координату q . Эта вероятность, очевидно, равна скорости изменения указанной координаты: $\rho(q) = |dq/ds|^{-1}$. В приближении (29) $V(q)$ можно считать линейной функцией $V(q) = \omega_L + q$, где $q = \sum_j \omega_j \xi_{0j} \xi_j$, $\xi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_j + a_j^\dagger)$, а $q(s) = \sum_j \omega_j \xi_{0j}^2 \cos(\omega_j s)$ (здесь мы учли, что при возбуждении в области максимума полосы поглощения $\xi_j(0) \approx \xi_{0j}$). Тогда

$$I_{\text{ГЛ}}(\omega_0, \Omega) \simeq \gamma \sum_i \left| \left(\frac{dq}{ds} \right)_{s=s_i} \right|^{-1}, \quad (65)$$

где s_i — решение уравнения $\Omega - \omega_L - q(s) = 0$. Формула (65) выражает тот хорошо известный факт, что в полуклассическом приближении основной вклад в излучение дают области вблизи классических точек поворота, где абсолютная величина скорости $|dq/ds|$ мала. Чтобы формулу (65) свести к (62), остается учесть, что в области классических точек поворота

$$q(s) \approx q_i \left[1 - \frac{\bar{\omega}^2}{2} (s - s_i)^2 \right].$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что спектр (62) действительно соответствует ГЛ, а максимум этого спектра соответствует излучению из классических точек поворота в процессе релаксации [31].

2. Модель с одним затухающим колебанием. В рассмотренной выше модели ГЛ не имела фононной структуры. Однако такой «унылый» спектр ГЛ ни в коем случае не является правилом; во многих случаях спектр ГЛ может иметь (и имеет в действительности, см., например, [2]) четкую колебательную структуру и, как следствие этого, несет в себе богатую информацию о фононном спектре и процессах релаксации. В качестве примера можно привести спектры ГЛ примесной молекулы NO_2^- в щелочногалогенидных кристаллах, имеющей относительно медленно затухающие высокочастотные локальные (внутримолекулярные) колебания. Отметим, что первые надежные данные по

временам колебательной релаксации в примесных центрах были получены именно по спектрам ГЛ указанной молекулы [2].

Ниже мы рассмотрим относительно простую модель, позволяющую описать основные закономерности спектров РВС примесных центров такого типа. Эта модель состоит в следующем. Как и в предыдущей модели, имеются два невырожденных электронных состояния — основное и возбужденное, используются адиабатическое приближение и приближение Кондона. Кроме того, предполагается, что оптические электроны в центре взаимодействуют лишь с одним экспоненциально затухающим локальным или псевдолокальным колебанием. Считается, что в результате этого взаимодействия при электронном переходе изменяется не только положение равновесия указанного колебания, но и его частота. Последнее изменение считается малым по сравнению с самой частотой, но большим по сравнению с распадной шириной первого колебательного уровня Γ , определяемой скоростью затухания:

$$\omega_1 \gg |\omega' - \omega| \gg \Gamma \quad (66)$$

(ω и ω' — частоты колебания в основном и возбужденном электронных состояниях соответственно). Отметим, что условие (66) выполняется в случае многих примесных молекул, в том числе и в случае NO_2^- в щелочногалоидных кристаллах.

Как было показано в работе [7], корреляционная функция (11) и спектр РВС в рассматриваемой модели при $T = 0$ вычисляются точно. Ниже мы приведем полученную в работе [7] формулу в случае возбуждения в резонансе с переходом между нулевым колебательным уровнем основного электронного уровня и M -м колебательным уровнем возбужденного электронного уровня:

$$W(\omega_0, \Omega) = \frac{B |\langle 0 | M \rangle \langle L' | L \rangle|^2}{\pi (\Gamma L' + \gamma) [x^2 + (\Gamma L' + \gamma)^2]} \times \\ \times \left\{ \frac{\Gamma L \delta_{L'M}}{\Omega_L^2 + (\Gamma L + \gamma)^2} + \frac{[\Gamma(L + L') + \gamma] (1 - \delta_{L'M})}{\Omega_{L'L}^2 + [\Gamma(L + L') + \gamma]^2} \right\}, \quad (67)$$

где $x = \omega_0 - \omega_1 - \omega' M$, $\Omega_L = \Omega - \omega_0 + \omega L$, $\Omega_{L'L} = \Omega - \omega_1 + \omega L - \omega' L'$, $\langle 0 | M \rangle$ — фактор Франка — Кондона для поглощательного перехода $0 \rightarrow M$, а $\langle L' | L \rangle$ — для излучательного перехода $L' \rightarrow L$.

Первое слагаемое в фигурных скобках формулы (67) описывает линии, соответствующие переходу $M \rightarrow L$. Это линии РРКР с положением максимума в $\Omega = \omega_0 - \omega L$ и с полушириной ΓL (L — порядок рассеяния: $L = 0$ — линия релеевского рассеяния, $L = 1$ — линия комбинационного рассеяния первого порядка и т. д.). Второе слагаемое соответствует переходам с уровней $L' = M$ на L , т. е. ГЛ ($L' \neq 0$) и ОЛ ($L' = 0$). Ли-

нии ГЛ и ОЛ имеют форму лоренцианов с максимумами в $\Omega = \omega_1 - \omega L + \omega' L'$ и с полуширинами $\Gamma(L + L')$. Интенсивность линий РРКР и ГЛ определяется временем жизни вибронных колебательных уровней $(\Gamma L' + \gamma)^{-1}$, а интенсивность ОЛ — временем жизни нулевого колебательного уровня γ^{-1} возбужденного электронного состояния. Ширины всех линий полностью согласуются с формулой Вайскопфа — Вигнера [32].

Таким образом, в рассматриваемой модели спектр РВС действительно содержит узкие спектральные линии ОЛ, ГЛ и РРКР. Как это и должно быть, ОЛ соответствуют линии, обусловленные излучением после окончания колебательной релаксации, ГЛ — линии излучения в процессе колебательной релаксации, а РРКР — линии излучения до колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии. При этом один-единственный релаксационный переход (переход $M \rightarrow M - 1$) необходим и достаточен для нарушения фазовой корреляции между первичным и вторичным фотонами, что и приводит к ГЛ. Этот результат полностью подтверждает критерий фазовой релаксации для разделения рассеяния и ГЛ.

8. Заключительные замечания

Выше было рассмотрено РВС примесных центров кристаллов лишь в некоторых относительно простых моделях. В ряде случаев рассмотренные модели хорошо описывают эксперимент. Однако в ряде других случаев они являются недостаточными. Сказанное относится прежде всего к тем центрам, в которых электронные состояния вырождены или квазивырождены.

Электронно-колебательное взаимодействие в вырожденных состояниях имеет важную особенность, существенно усложняющую рассмотрение: полносимметричная конфигурация оказывается потенциально нестабильной [эффект Яна — Теллера (ЭЯТ)] [19]. Учет этого эффекта в теории РВС является весьма важным, поскольку неполносимметричные колебания не только существенно влияют на спектральные свойства компонентов РВС, но и определяют их поляризационные характеристики [9, 15]. Разработке теории спектральных и поляризационных характеристик РВС с учетом ЭЯТ посвящен ряд работ [8, 9, 18]. В этих работах получены общие формулы для зависимости степени поляризации РВС от частот возбуждения и излучения, развита теория деполяризации люминесценции в ходе колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии, разработана теория РРКР с учетом ЭЯТ при сильном электрон-фононном взаимодействии и др.

Одним из эффектов, который также существенно учитывать в теории РВС примесных центров кристаллов, является передача электронного возбуждения между ними. В работах [31, 33] рассмотрено влияние указанной передачи на ОЛ и ГЛ. Теория [31, 33] учитывает горячую передачу и горячую миграцию электронного возбуждения.

Большую актуальность приобрели в последнее время исследования спектров РВС свободных автолокализующихся экситонов (см., например, [34—37, 19]). Ряд вопросов теории этих спектров уже решен, однако многое в этой проблеме еще не исследовано.

В заключение отметим, что теория РВС в настоящее время быстро развивается. Поэтому изложенное выше можно рассматривать лишь как некое введение в одно из возникших в последнее время новых направлений исследования оптических свойств вещества.

ЛИТЕРАТУРА К ДОПОЛНЕНИЮ 2

1. *Hizhnyakov V. V., Rebane K. K., Tehver I. J.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. F. Wright, Springer, New York, 1969, p. 513.
2. *Ребане К., Саари П.*, Изв. АН ЭССР, физ.-мат., **17**, 241 (1968); *Saari P., Rebane K.*, *Solid State Comm.*, **7**, 887 (1969); *Rebane K. K., Saari P. M.*, *J. Luminescence*, **12/13**, 23 (1976).
3. *Вавилов С. И.*, Собрание сочинений, статьи 20, 28 и 29, Изд-во АН СССР, М., 1952.
4. *Степанов Б. И., Апанасевич Н. А.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1380 (1958).
5. *Техвер И. Ю., Хижняков В. В.*, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **15**, 9 (1966); *Hizhnyakov V., Tehver I.*, *Phys. Stat. Sol.*, **21**, 755 (1967).
6. *Rebane K., Hizhnyakov V., Tehver I.*, Изв. АН ЭССР, физ.-мат., **16**, 207 (1967).
7. *Hizhnyakov V., Tehver I.*, *Phys. Stat. Sol.*, **39**, 67 (1970); **82**, K89 (1977).
8. *Hizhnyakov V., Tehver I.*, в книге: *Physics of Impurity Centers in Crystals*, ed. G. S. Zavr, Tallinn, 1972, p. 607.
9. *Hizhnyakov V., Tehver I.*, в книге: *Light Scattering in Solids*, ed. M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 57.
10. *Rebane K. K., Tehver I. Y., Hizhnyakov V. V.*, в книге: *Theory of Light Scattering in Condensed Matter*, eds. V. M. Agranovich, J. L. Birman, «Наука», Moscow, 1975, p. 467.
11. *Peuker K., Trifonov E. D.*, *Phys. Stat. Sol.*, **30**, 479 (1968); *Пойкер К., Трифонов Е. Д.*, ФТТ, **10**, 1705 (1968).
12. *Тоюзаша У.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **41**, 400 (1976); *Kotani A., Toyouzawa U.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **41**, 1699 (1976).
13. *Huber D. L.*, *Phys. Rev.*, **158**, 843 (1967); **170**, 418 (1968).
14. *Takagahara T., Hanamura E., Kubo R.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 802; 1522; **44**, 728 (1978).
15. *Фейнман Р., Хибс А.*, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», М., 1968.
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, «Наука», М., 1964.
17. *Лак М.*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1752 (1952). (Имеется перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957, стр. 407.)

18. Хижняков В. В., Техвер И. Ю. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 585 (1973).
19. Hizhnyakov V. V., Sherman A. V., Phys. Stat. Sol., 85, 51 (1978).
20. Хижняков В. В., Теория резонансного вторичного свечения примесных центров кристаллов, Докторская диссертация, Тарту, 1972.
21. Хижняков В. В., Ребане К. К., Изв. АН ЭССР, физ.-мат., 26, 260 (1977); ЖЭТФ (в печати); Hizhnyakov V. V., On the Theory of Transient Resonance Secondary Radiation Spectra, Technical Report of ISSP (The University of Tokyo), Ser. A, No. 860, 1977.
22. Toyozawa Y., Kotani A., Sumi A., J. Phys. Soc. Japan, 42, 1495 (1977).
23. Mukamel S., Jortner J., J. Chem. Phys., 62, 3605 (1975); Mukamel S., Ben-Reuven A., Jortner J., Phys. Rev., A12, 947 (1975); J. Chem. Phys., 64, 39 (1976).
24. Khoo C., Eberly J. H., Phys. Rev., A14, 2674 (1976).
25. Bloch C., de Dominicis C., Nucl. Phys., 7, 459 (1958).
26. Трифонов Е. Д., ДАН СССР, 147, 826 (1962).
27. Карпов К. А., Таблицы функции $\omega(z) = e^{-z^2} \int_0^z dx e^{x^2}$ в комплексной плоскости, Изд-во АН СССР, М., 1954.
28. Worlock J. M., Porto S. P. S., Phys. Rev. Lett., 15, 697 (1965).
29. Fitchen D. B., Buchenauer C. J. в книге: Physics of Impurity Centres in Crystals, ed. G. S. Zavt, Tallinn, 1972, p. 277; Sawicki C. A., Fitchen D. B., J. Chem. Phys., 65, 4497 (1976).
30. Ребане Л. А., Халдре Т. Ю., Письма в ЖЭТФ, 26, 674 (1977).
31. Техвер И. Ю., Хижняков В. В., ЖЭТФ, 69, 599 (1975).
32. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
33. Hizhnyakov V. V., Phys. Stat. Sol., 76, K69 (1976).
34. Yu P. Y., Proc. 3rd Conf. Light Scatt. Solids, Campinas, 1975, Paris, 1976, p. 19.
35. Plekhanov V. G., Saari P., Solid State Comm., 19, 755 (1976).
36. Клочихин А. А., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., ЖЭТФ, 71, 2230 (1976).
37. Хижняков В. В., Шерман А. В., Труды ИФ АН ЭССР, 46, 120 (1976).

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Глава 1. Взаимодействие излучения с веществом. Инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света фононами | 5 |
| § 1. Введение | 5 |
| § 2. Инфракрасное поглощение фононами | 6 |
| § 3. Комбинационное рассеяние света фононами. Обобщенная теория Плачека | 20 |
| § 4. Правила альтернативного запрета для некоторых двухфононных обортонов в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах с центром инверсии | 37 |
| § 5. Поляризационные эффекты в процессах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света | 41 |
| § 6. Некоторые вопросы современной квантовой теории комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения решеткой | 62 |
| Глава 2. Теория пространственных групп алмаза и каменной соли | 101 |
| § 7. Введение | 101 |
| § 8. Геометрия пространственных групп алмаза и каменной соли | 101 |
| § 9. Неприводимые представления группы O_h^5 | 105 |
| § 10. Правила отбора по волновому вектору для решетки каменной соли | 114 |
| § 11. Приведение $\star X^{(4-)} \otimes \star X^{(5-)}$ для группы O_h^5 : пример применения линейных алгебраических уравнений | 115 |
| § 12. Приведение $\star L^{(3-)} \otimes \star L^{(3+)}$ для решетки каменной соли | 122 |
| § 13. Дополнительные коэффициенты приведения для решетки каменной соли | 124 |
| § 14. Неприводимые представления $D^{(\Gamma)}(m)$, $D^{(\star X)}(m)$, $D^{(\star L)}(m)$ для решетки алмаза | 127 |
| § 15. Коэффициенты приведения | 133 |
| § 16. Коэффициенты Клебша — Гордана для $D^{(\star X)}(m) \otimes D^{(\star X)}(m)$ в случае структуры алмаза | 134 |
| § 17. Роль эффектов, связанных с симметрией по отношению к обращению времени, в решетках алмаза и каменной соли | 139 |
| § 18. Связность и классификация неприводимых представлений для структур алмаза и каменной соли: следствия правил отбора | 141 |
| Глава 3. Симметрия фононов, инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света в кристаллах типа алмаза и каменной соли | 148 |
| § 19. Введение | 148 |
| § 20. Симметрия фононов в решетках каменной соли и алмаза | 149 |
| § 21. Совместимость и симметрия фононов в алмазе, и каменной соли | 155 |
| § 22. Критические точки для фононов в кристаллах типа алмаза (германий, кремний, алмаз) | 159 |
| § 23. Двухфононная функция распределения частот и критические точки для решеток типа алмаза | 175 |
| § 24. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения для структуры алмаза | 177 |
| § 25. Симметрический набор критических точек для структуры каменной соли | 199 |
| § 26. Двухфононные функции распределения частот и критические точки в NaCl | 203 |
| § 27. Интерпретация спектров решеточного инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в кристаллах типа каменной соли | 205 |

| | |
|---|-----|
| § 28. Поляризационные эффекты в двухфононном комбинационном рассеянии в решетках типа каменной соли и алмаза | 216 |
| Глава 4. Некоторые аспекты оптических свойств кристаллов с нарушенной симметрией: точечные дефекты и внешние напряжения | 223 |
| § 29. Введение | 223 |
| § 30. Группа симметрии кристалла с точечным дефектом | 224 |
| § 31. «Зонные» колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и каменной соли | 226 |
| § 32. Локальные колебания в неидеальных кристаллах типа алмаза и каменной соли | 230 |
| § 33. Динамические аспекты возмущенных колебаний кристалла | 233 |
| § 34. Инфракрасное поглощение в возмущенной системе | 239 |
| § 35. Комбинационное рассеяние света в возмущенной системе | 245 |
| § 36. Нарушение симметрии и индуцированное решеточное поглощение и рассеяние света | 247 |
| Глава 5. Прошлое, настоящее, будущее | 254 |
| От автора | 261 |
| Приложение А. Полные таблицы коэффициентов приведения (правил отбора) для структуры каменной соли O_h^5 | 262 |
| Приложение Б. Полные таблицы коэффициентов приведения (правил отбора) для пространственной группы алмаза O_h^7 | 275 |
| Приложение В. Пример использования проективных представлений: точка X в алмазе | 290 |
| Приложение Г. Таблицы для структуры типа цинковой обманки: $F\bar{4}3m$; T_d^2 | 293 |
| Литература | 306 |
| Дополнение 1. Некоторые применения кристаллических коэффициентов Клебша — Гордана | 312 |
| 1. Введение | 312 |
| 2. Тензор комбинационного рассеяния | 312 |
| 3. Тензор бриллюэновского рассеяния | 315 |
| 4. Морфические эффекты | 319 |
| 5. Тензоры рассеяния для группы C_{6v} | 325 |
| 6. Эффективные гамильтонианы | 325 |
| Дополнение 2. Резонансное вторичное свечение примесных центров кристаллов (К. К. Ребане, В. В. Хижняков) | 327 |
| 1. Введение | 327 |
| 2. Исходные формулы теории | 328 |
| 3. Выделение люминесценции | 330 |
| 4. Критерии классификации компонентов РВС | 333 |
| 5. Горячая люминесценция | 334 |
| 6. Релеевское рассеяние. Оптическая теорема | 336 |
| 7. РВС в конкретных моделях | 338 |
| 8. Заключительные замечания | 348 |
| Литература к дополнению 2 | 349 |