

531.9
Н 79
УДК 539.18

Симметрия в твердом теле. Р. Нокс, А. Голд. Перевод с англ. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1970 г.

Книга представляет собой сборник важнейших зарубежных работ, касающихся применения теории групп в нерелятивистской квантовой механике, в особенности в теории твердого тела и теории молекул. В нее включены, в частности, классические работы Вигнера, Зейтца, Смолуховского и др., первоначально опубликованные в сравнительно труднодоступных изданиях. Основному тексту книги предпослано написанное Ноксом и Голдом краткое изложение элементов теории групп, знакомство с которыми необходимо для понимания дальнейшего.

SYMMETRY
IN
THE SOLID STATE

ROBERT S. KNOX
University of Rochester

ALBERT GOLD
University of Rochester

W. A. Benjamin, Inc.
1964 New York Amsterdam

Роберт Нокс, Альберт Голд

Симметрия в твердом теле

М., 1970 г., 424 стр. с илл.

Редактор *В. А. Григорова*

Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*. Корректор *Г. С. Смоликова*

Сдано в набор 25/IX 1969 г. Подписано к печати 25/III 1970 г. Бумага 60×90^{1/16}. Физ. печ. л. 26,5. Условн. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 25,09. Тираж 11500 экз. Цена книги 1 р. 99 к. Заказ 314.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29.

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора перевода	5
Предисловие	7
Часть I. Элементы теории групп	
Глава 1. Сводка определений	9
Часть II. Симметрия квантовых систем	
Глава 2. Примеры симметрии в квантовой механике	16
Глава 3. Теория матричных представлений для конечных групп	19
3.1. Матричные представления (20). 3.2. Неприводимые представления и соотношения ортогональности (23). 3.3. Характеры представлений и связанные с ними вопросы (26).	
Глава 4. Применение теории групп в квантовой механике	33
4.1. Преобразования волновых функций (33). 4.2. Вычисление матричных элементов (39). 4.3. Построение базисных функций (42).	
Глава 5. Некоторые результаты теории непрерывных групп	45
Глава 6. «Двойные» группы	52
Глава 7. Симметрия волновых функций системы многих частиц по отношению к перестановкам	58
Глава 8. Теория групп и связь между состояниями	64
Часть III. Точечная симметрия и ее последствия	
Глава 9. Точечные группы	73
9.1. Определения и примеры (73). 9.2. Кристаллографические точечные группы (80). 9.3. Атом водорода в поле тригональной симметрии (81).	
Глава 10. Расщепление термов в кристаллических полях	83
10.1. Введение (83). 10.2. Представления точечных групп (84). 10.3. Двухзначные представления (87). 10.4. Примеры (91).	
Глава 11. Другие методы в теории кристаллического поля	99
Часть IV. Трансляционная симметрия твердых тел	
Глава 12. Решетки Браве и граничные условия Борна — фон Кармана	109
Глава 13. Представления циклических групп	115
13.1. Общая теория (115). 13.2. Применение к теории твердого тела: первая зона Бриллюэна (117).	
Глава 14. «Квазичастицы»	120
14.1. Электроны Блоха (120). 14.2. Фононы, экситоны и магноны (122).	
Глава 15. Качественное рассмотрение пространственных групп	126
15.1. Свойства пространственных групп (127). 15.2. Неприводимые представления и базисные функции (128). 15.3. Примеры (130).	
Часть V. Специальные главы	
Глава 16. Инверсия времени	135

Глава 17. Эффект Яна — Теллера 138

17.1. Симметричные и асимметричные колебания (138). 17.2. Разделение движений ядер и электронов (139). 17.3. Эффект Яна — Теллера (141). 17.4. Сводка результатов (143).

Приложение. Матрицы 145

Статьи

1. *И. фон Нейман, Е. Вигнер*, О поведении собственных значений при адиабатических процессах (Phys. Z. 30, 467, 1929) 153
2. *Е. Вигнер*. Об упругих нормальных колебаниях симметрических систем (Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., Berlin, 1930, p. 133) 161
3. *Ф. Зейтц*, О приведении пространственных групп (Ann. of Math. 37, 17, 1936) 172
4. *Л. П. Баукарт, Р. Смолуховский, Е. Вигнер*, Теория зон Бриллюэна и свойства симметрии волновых функций в кристаллах (Phys. Rev. 50, 58, 1936) 187
5. *Г. А. Ян, Э. Теллер*, Устойчивость многоатомных молекул с вырожденными электронными состояниями. I. Орбитальное вырождение (Proc. Roy. Soc. A 161, 220, 1937) 209
6. *Г. А. Ян*, Устойчивость многоатомных молекул с вырожденными электронными состояниями. II. Спиновое вырождение (Proc. Roy. Soc. A 164, 117, 1938) 227
7. *К. Херринг*, Влияние симметрии относительно инверсии времени на энергетические зоны кристаллов (Phys. Rev. 52, 361, 1937) 243
8. *К. Херринг*, Случайное вырождение в энергетических зонах кристаллов (Phys. Rev. 52, 365, 1937) 253
9. *В. Опеховский*, О кристаллографических «двойных» группах (Physica 7, 552, 1940) 271
10. *К. Херринг*, Таблицы характеров для двух пространственных групп (J. Franklin Inst. 233, 525, 1942) 282
11. *Ф. фон дер Лаге, Г. А. Бете*, Метод получения электронных собственных функций и собственных значений в твердых телах и его применение к расчету энергетической структуры натрия (Phys. Rev. 71, 612, 1947) 300
12. *К. Стевенс*, Матричные элементы и эквивалентные операторы, связанные с магнитными свойствами редкоземельных ионов (Proc. Phys. Soc., London, A 65, 209, 1952) 322
13. *Д. Белл*, Теория групп и кристаллические решетки (Rev. Mod. Phys. 26, 311, 1954) 333
14. *Р. Г. Парментер*, Свойства симметрии энергетических зон в кристаллах со структурой типа цинковой обманки (Phys. Rev. 100, 573, 1955) 360
15. *В. Л. Клинтон, Б. Райс*, Новая формулировка теоремы Яна — Теллера (J. Chem. Phys. 30, 542, 1959) 379
16. *М. Лэкс, Дж. Дж. Хопфилд*, Правила отбора для матричных элементов, связывающих различные точки в зоне Бриллюэна (Phys. Rev. 124, 115, 1961) 390
17. *М. Лэкс*, Влияние инверсии времени на правила отбора для матричных элементов, связывающих различные точки зоны Бриллюэна (Международная конференция по физике полупроводников, Эксетер, 1962) 413

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

«Ich mag diese Physik des festen Körpers nicht» — не нравится мне эта физика твердого тела, — к этим словам Вольфганга Паули и сейчас, вероятно, присоединился бы ряд людей с достаточно известными именами. Действительно, «лихой» стиль решения невероятно трудных задач, столь часто встречающийся в теории твердого тела, способен вызвать раздражение и у лиц, предъявляющих гораздо менее суровые требования к логической структуре теории. И все же ... почему этот стиль нередко бывает столь успешен?! Довольно давно уже было понято, что успех приходит не благодаря «лихости», а несмотря на нее, — потому, что используемый — может быть, весьма грубый количественно — метод аппроксимации все же принимает во внимание наиболее характерные и важные свойства системы. К числу последних относятся, прежде всего, свойства симметрии и вытекающие из них законы сохранения. Многие утверждения качественного характера, постоянно используемые в физике твердого тела, в сущности только на них и основаны. Но в таком случае нельзя ли с самого начала ограничить задачу только исследованием симметрии и следствий, из нее вытекающих? При этом мы получим, конечно, не всю информацию о веществе, но зато то, что мы получим, будет точно — в той мере, в какой точны сами исходные представления об условиях симметрии. Идея эта столь же очевидна, сколь и соблазнительна, — соблазнительна тем более, что к тому времени, когда она стала актуальной, в математике уже существовал хорошо развитый раздел, посвященный учению о симметрии в широком смысле слова. Это была теория групп.

Не удивительно, что уже в начале тридцатых годов в немалом количестве появились работы, использующие этот аппарат. Более того, как часто бывает в таких случаях, произошел даже некоторый «перехлест», и к середине тридцатых годов кое-кто стал уже говорить о «групповой чуме», угрожающей всей теории твердого тела. С этим не лишенным энергии высказыванием можно соглашаться или не соглашаться; существенно другое: владение аппаратом теории групп сейчас обязательно как для теоретика, так и для думающего экспериментатора. Есть немало

книг на эту тему, в том числе и превосходных книг. Однако книга, составленная Голдом и Ноксом, уникальна. Это не учебник, хотя составители и предпослали основному тексту книги сводку понятий и теорем теории групп. Это и не монография. Это (за малыми исключениями) — классика. Здесь собраны важнейшие работы по применению теории групп к задачам физики твердого тела, когда-либо появлявшиеся в зарубежной литературе. Некоторые из них (например, знаменитые статьи Вигнера и Херринга) были первоначально опубликованы в сравнительно трудно доступных журналах. Не потому ли они и оказались в числе исследований, которые часто цитируют, но редко читают?! А читать их надо, особенно начинающим теоретикам. И не из одного лишь интереса к истории физики. Вряд ли можно указать лучший способ первоначального — до начала собственной работы — ознакомления с какой-либо методикой, чем посмотреть, как ею пользуются умные люди. Кстати, и конкретное физическое содержание работ, представленных в книге, в наши дни, вероятно, не менее актуально, чем в момент их появления.

Представляя собой сборник переводов, эта книга по определению не исчерпывает всех важнейших работ в рассматриваемой области. Редактор льстит себя надеждой, что лица, повинные в этой неполноте (например, Г. Е. Пикус или Э. И. Рашба или К. Б. Толпыго), прочитают эти строки и, устыдившись, сами сочинят если не сборник такого же типа, то хотя бы монографию.

Можно надеяться, что предлагаемая книга окажется полезной физикам-теоретикам и экспериментаторам, а также химикам, интересующимся вопросами строения молекул.

Статьи №№ 16, 17, предисловие и главы 1—16 текста, написанного Ноксом и Голдом, переведены А. А. Друговой, глава 17, Приложение и статьи №№ 1—6, 11, 14, 15 — И. П. Звягиным, статьи №№ 7—10, 12, 13 — А. Г. Мироновым.

В. Бонч-Бруевич

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время теорию групп уже нельзя рассматривать как абстрактный математический аппарат, интересующий только узких специалистов. Она дает возможность простого и единообразного подхода к большому числу задач физики твердого тела, в которых особенно важны свойства трансляционной и вращательной симметрии решетки. Сверх того, теория групп дает нам точный математический язык для описания свойств симметрии, классификации состояний сложных систем и исследования их вырождения и смешивания. В большинстве случаев единственные точные утверждения касательно поведения системы, которые вообще можно сделать, вытекают непосредственно из ее свойств симметрии, и только из них.

Вводная часть настоящей книги основана на лекциях, прочитанных авторами в Иллинойском и Рочестерском университетах преимущественно для выпускников, готовых начать экспериментальную или теоретическую исследовательскую работу по физике твердого тела. Предполагается, что читатель знаком с полным университетским курсом классической и квантовой механики и имеет по крайней мере некоторое представление о задачах, возникающих в физике твердого тела. Наша цель заключается в том, чтобы познакомить читателя с языком и основными положениями теории групп, чтобы он мог свободно пользоваться ими в работе и при чтении научной литературы.

В части I даны основные определения. Для удобства они сведены в таблицу. В части II делается попытка показать, что изучение теории групп оправдано с точки зрения физики; там же рассматриваются простейшие применения теории групп к задачам квантовой механики. В частях III и IV на теоретико-групповом языке рассматриваются свойства вращательной и трансляционной симметрии твердых тел. Часть V несколько отличается по направленности от предыдущих. Она посвящена важным, но не слишком простым вопросам, связанным с инверсией времени и с теоремой Яна — Теллера. Для удобства дано также приложение, касающееся свойств матриц.

В сборник включены наиболее значительные оригинальные работы, посвященные изучению влияния симметрии на свойства

твердых тел. Три из них переведены с немецкого и французского языков. Не все из этих статей посвящены непосредственно теории групп. Однако все они связаны с исследованием свойств симметрии и исходят из некоторой общей точки зрения. Мы надеемся, что этот сборник побудит читателя к дальнейшему знакомству с теорией групп, служа вместе с тем удобным справочником.

Авторы благодарны профессору Вигнеру и профессору Опеховскому, которые любезно согласились прочесть переводы своих статей и внесли в них ряд ценных улучшений. Разумеется, мы признательны также остальным авторам и издателям за разрешение перепечатать их работы.

*Роберт С. Нокс
Альберт Голд*

Рочестер, Нью-Йорк
Июнь 1964

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

ГЛАВА I

СВОДКА ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Группа представляет собой множество элементов, в котором введена определенная операция, в дальнейшем именуемая «умножением». Эти элементы и операция должны удовлетворять следующим четырем аксиомам: 1) произведение AB любых двух элементов принадлежит тому же множеству; 2) имеет место ассоциативный закон умножения, т. е. $(AB)C = A(BC)$; 3) существует тождественный элемент E , такой, что для всех элементов A данного множества справедливо равенство $EA = AE = A$; 4) каждому элементу A соответствует элемент A^{-1} , называемый обратным, такой, что $A^{-1}A = AA^{-1} = E$.

В обычной арифметике, геометрии, алгебре и анализе можно найти многочисленные примеры групп. Четыре комплексных числа $1, i, -1, -i$ образуют особенно простую группу; групповая операция в данном случае представляет собой обычное умножение комплексных чисел. Подчеркнем, однако, что операцию не обязательно задавать явно. Группу можно полностью определить через ее таблицу умножения. Широко известным примером служит группа из шести элементов (табл. 1.1); E — тождественный элемент. Эту таблицу нужно читать обычным способом; например, $LM = J$. Эта группа, которую мы только

Таблица 1.1. Группа D_3

D_3	E	J	K	L	M	N
E	E	J	K	L	M	N
J	J	K	E	N	L	M
K	K	E	J	M	N	L
L	L	M	N	E	J	K
M	M	N	L	K	E	J
N	N	L	M	J	K	E

для определенности назовем группой *) D_3 , очень полезна для иллюстративных целей.

Даже при самом беглом рассмотрении группы D_3 легко заметить, что между ее элементами существуют некоторые регулярные соотношения, не вытекающие непосредственно из групповых аксиом. Рассмотрим, например, группы элементов L , M и N в верхнем правом и нижнем левом углах таблицы умножения. Исследование этих регулярностей привело к формированию ряда понятий, таких как *класс*, *подгруппа*, *смежный класс*, *фактор-группа*. Эти термины определяются и обсуждаются в любой книге по теории групп. Мы удовлетворимся тем, что сведем наиболее важные из них в таблицу, на которую потом будем ссылаться (табл. 1.2). В третьем столбце таблицы содержатся краткие определения терминов второго, а в четвертом столбце даются примеры из группы D_3 . Изучающему предлагается самому проверить данные четвертого столбца.

Следует несколько подробнее рассмотреть некоторые пункты, существенные для дальнейшего, и такие, что их трудно уместить в таблицу. Остановимся на них, прежде чем обращаться к применению теории групп в квантовой механике твердого тела.

Теорема о таблице умножения. Каждый ряд или каждый столбец таблицы умножения содержат каждый элемент группы один и только один раз. Эту почти очевидную теорему можно доказать от противного. В гл. 3 эта теорема окажется существенной при исследовании свойств матричного представления групп.

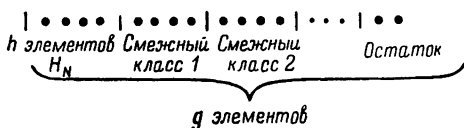
Изоморфизм (см. табл. 1.2, пункт 18). Сила теории групп связана именно с этим понятием. Например, можно показать, что любая группа шестого порядка должна быть изоморфна группе D_3 или S_6 . Другими словами, нет групп шестого порядка иных, чем эти две. Термин «изоморфизм», однако, не совсем «пуст». Действительно, удобно рассматривать группы, содержащие различные элементы и различные операции, как «разные», даже если их таблицы умножения отличаются только по внешнему виду. Например, множество трехмерных вращений, оставляющих треугольник инвариантным, образует группу относительно *последовательных вращений*. Множество перестановок трех объектов также образует группу относительно операции *последовательных перестановок*. Обе эти группы изоморфны D_3 и друг другу.

Фактор-группа (см. табл. 1.2, пункт 16). Нужно подчеркнуть, что понятие фактор-группы основано на представлениях о нор-

*) Это соответствует обозначениям Шенфлиса для точечных групп (см. гл. 9).

мальной подгруппе и смежных классах. Возьмем, например, подгруппу H_1 , которая не является нормальной, вместе с ее правыми смежными классами R_i . Это множество группы не образует. В сказанном можно сразу же убедиться с помощью первой из групповых аксиом. Действительно, чтобы рассматриваемое множество было группой, произведение $R_i H_1$ также должно входить в него. Ясно, однако, что $R_i H_1$ будет не правым смежным классом, а некоторой смесью левых.

Можно доказать, что порядок фактор-группы равен $g/h = n$. Порядок группы, соответственно ее нормальной подгруппе и смежным классам, определяется схемой:



Во-первых, видно, что каждый смежный класс содержит h элементов, причем все они различны и все отличаются от элементов H_N (докажите это от противного). Далее, аналогичным путем показывается, что никакие два смежных класса не имеют общих членов. Из этого следует, что можно разделить смежные классы на блоки из h элементов, как показано на диаграмме, и этим будут исчерпаны все элементы группы без остатка. Действительно, допустим противное. Тогда элементы остатка должны были бы входить в некоторый новый смежный класс, они все были бы различны и их было бы h штук!

Таблица 1.2. Определения

№	Термин	Определение, примечания	Примеры из D_3
1	Группа	Группа G есть множество элементов и операция, которые удовлетворяют следующим аксиомам: 1) замкнутости, 2) ассоциативности, 3) существования тождественного элемента, 4) существования обратного элемента	
2	Порядок группы	Число различных элементов в группе (может быть бесконечным)	6
3	Порядок элемента X	Наименьшее число P такое, что $X^P = E$. Последовательность $\{X, X^2, \dots, X^P = E\}$ называется <i>периодом элемента X</i>	Порядок элемента J равен 3; порядок элемента M равен 2 (период элемента J есть $\{J, K, E\}$)
4	Подгруппа	Подмножество G , элементы которого сами по себе образуют группу относительно той же операции	Например, подмножества $\{E, J, K\}$, $\{E, N\}$
5	Собственная подгруппа	Любая подгруппа, не совпадающая с G и E (две последние именуются <i>несобственными</i>)	...
6	Абелева или коммутативная группа	Для всех элементов группы имеет место равенство $XY = YX$	Группа D_3 не абелева. Ее подгруппы абелевы
7	Внутреннее произведение	Пусть даны два множества элементов группы G ; тогда $\{X, Y, \dots\}\{X', Y', \dots\} = \{XX', XY', YX', \dots\}$, причем учитываются только <i>различные</i> элементы	$\{J, K\}\{L, M\} = \{L, M, N\}$

Продолжение таблицы 1.2

№	Термин	Определение, примечания	Примеры из D_3
8	Правый (или левый) смежный класс относительно подгруппы H	Все различные внутренние произведения HX (или XH)	Левые смежные классы относительно подгруппы $\{E, N\}$ суть $\{E, N\}$, $\{J, M\}$, $\{K, L\}$; правые смежные классы относительно подгруппы $\{E, N\}$ суть $\{E, N\}$, $\{J, L\}$, $\{K, M\}$
9	Индекс n подгруппы H	$n = g/h$, где g — порядок группы G и h — порядок подгруппы H . Существует теорема, гласящая, что n — всегда целое число	Индекс подгруппы $\{E, J, K\}$ равен 2
10	Циклическая группа	Группа G , все элементы которой могут быть представлены в виде Z^m , где Z — любой элемент G , а $m = 1, 2, \dots, g$. Все группы первого порядка — циклические. Говорят, что элемент Z «порождает» группу G	Все собственные подгруппы D_3 — циклические
11	Сопряженные элементы	Элемент A называется сопряженным элементу B , если в группе G найдется такой элемент X , что $B = X^{-1}AX$. Если $A = X^{-1}AX$ для всех элементов X в группе G , то A называют самосопряженным элементом	Элементы L и M — сопряженные, так как $K^{-1}LK = M$; самосопряженных элементов нет
12	Класс	Множество C_i всех сопряженных друг другу элементов. Самосопряженный элемент сам по себе образует класс. В частности, это относится к тождественному элементу E	Классы: $C_1 = \{E\}$, $C_2 = \{J, K\}$, $C_3 = \{L, M, N\}$

Продолжение таблицы 1.2

№	Термин	Определение, примечания	Примеры из D_3									
13	Умножение классов	Произведение $C_i C_j$ есть множество <i>всех</i> произведений элементов данных классов C_i и C_j ; совпадающие элементы не опускаются (ср. с определением внутреннего произведения). Произведение всегда содержит полные классы (теорема)	$C_2 C_3 = 2C_3$									
14	Сопряженные подгруппы	Подгруппы H_1 и H_2 группы G называются <i>сопряженными</i> , если существует такой элемент X группы G , что $H_2 = X^{-1} H_1 X$ (имеется в виду внутреннее произведение)	Множества $\{E, L\}$ и $\{E, M\}$ представляют собой сопряженные подгруппы (взять в качестве X элемент K)									
15	Нормальная (или инвариантная) подгруппа	Подгруппа H называется <i>нормальной</i> , если $H = X^{-1} H X$ для всех элементов X из группы G (имеется в виду <i>внутреннее</i> произведение). Или, эквивалентно: $XH = HX$, т. е. правые и левые смежные классы идентичны	Подгруппа элементов $\{E, J, K\}$ — нормальная									
16	Фактор-группа (заданной нормальной подгруппы H_N)	Подгруппа H_N и смежные классы относительно нее. Существует теорема о том, что такое множество есть группа (относительно внутреннего умножения). Отсюда следует, что порядок фактор-группы равен n , т. е. индексу подгруппы H_N	Подгруппы $H_N = \{E, J, K\}$ и $C_N = \{L, M, N\}$ образуют следующую таблицу умножения: <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td>H_N</td> <td>C_N</td> </tr> <tr> <td>H_N</td> <td>H_N</td> <td>C_N</td> </tr> <tr> <td>C_N</td> <td>C_N</td> <td>H_N</td> </tr> </table>		H_N	C_N	H_N	H_N	C_N	C_N	C_N	H_N
	H_N	C_N										
H_N	H_N	C_N										
C_N	C_N	H_N										

Продолжение таблицы 1.2

№	Термин	Определение, примечания	Примеры из D_3
17	Внешнее (или прямое) произведение групп	Произведение $G \times G'$ есть группа, содержащая все возможные упорядоченные пары (X_i, X'_j) , где X_i и X'_j — элементы групп G и G' соответственно; операция умножения определяется равенством $(X_i, X'_j) \cdot (X_k, X'_l) = (X_i X_k, X'_j X'_l)$. Порядок $G \times G'$ равен gg'	Подгруппы $H_1 = \{E, J, K\}$ и $H_2 = \{E', L'\}$ при перемножении образуют группу $C_6 = \{(E, E'), (E, L'), (J, E'), (J, L'), (K, E'), (K, L')\}$. Это — группа шестого порядка; заметим, что она циклическая и порождается элементом (J, L')
18	Изоморфизм	Взаимно-однозначное соответствие между элементами двух групп, которое сохраняется и при умножении. Таким образом, любые две группы, таблицы умножения которых можно сделать идентичными, <i>изоморфны</i> ; в абстрактном смысле это — <i>одна и та же группа</i>	Группы D_3 и C_6 (см. выше) <i>не</i> изоморфны. Однако подгруппа $\{E, J, K\}$ группы D_3 изоморфна подгруппе $\{(E, E'), (J, E'), (K, E')\}$ группы C_6
19	Гомоморфизм	Соответствие между элементами двух групп, не обязательно взаимно-однозначное, которое сохраняется при умножении	Соответствие $(E, J, K) \rightarrow E'$ $(L, M, N) \rightarrow M'$ определяет гомоморфизм группы D_3 с одной из ее подгрупп; например, $MN \rightarrow M'M' = E'$ согласуются с $MN = J \rightarrow E'$
20	Представление	Любое множество элементов, которое подчиняется таблице умножения; не обязательно, чтобы элементы были различными	Элементы $E = 1 \quad L = -1$ $J = 1 \quad M = -1$ $K = 1 \quad N = -1$ образуют представление группы D_3

СИММЕТРИЯ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

ГЛАВА 2

ПРИМЕРЫ СИММЕТРИИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Исследование свойств симметрии часто приводит к заметному упрощению и большей «прозрачности» многих физических задач. Широко известный классический пример составляет определение нормальных колебаний линейной трехатомной молекулы (например CO_2) [1]. Равновесная конфигурация молекулы изображена на рис. 2.1, *а*. Начало координат совмещено с центральным атомом массы M , а два других атома, тоже массы M , расположены на оси z на одинаковых расстояниях от начала координат. Трансляцию и вращение молекулы как целого мы рассматривать не будем, исследуя лишь возможные колебания ее атомов. Это сразу уменьшает число интересующих нас степеней свободы с 9 до 4 (вращение вокруг оси молекулы физического смысла не имеет). Соответственно, надо найти только 4 независимые нормальные координаты.

Можно указать две важные операции, оставляющие равновесную конфигурацию молекулы неизменной (операции симметрии). Это — отражение в плоскости xu и вращение относительно оси z . Колебания системы удобно изобразить, сделав ее «моментальный снимок» в момент максимального смещения атомов и соединив затем атомы векторами с соответствующими положениями равновесия. Теперь легко найти нормальные колебания, применяя операции симметрии к моментальному снимку.

Продольные нормальные колебания (при которых атомы движутся только вдоль оси z) преобразуются при отражении одним из двух способов. *Четное* колебание показано на рис. 2.1, *б*. Внешние атомы движутся в противофазе с одинаковой амплитудой. Внутренний атом остается неподвижным, фиксируя центр масс. Эта картина не изменяется при отражении.

На рис. 2.1, *в* показано *нечетное* продольное колебание. В этом случае внешние атомы движутся в фазе; внутренний атом тоже движется, но не в фазе с внешними и с такой амплитудой, чтобы центр масс системы по-прежнему находился в начале координат. При отражении это колебание переходит в

свое зеркальное изображение, совпадающее с тем же моментальным снимком, сделанным через полпериода.

Поперечное колебание показано на рис. 2.1, *г*. Оно не изменяется при отражении. Движение происходит только в плоскости xz . Однако инвариантность равновесной конфигурации относительно вращения вокруг оси z делает выбор направления оси x произвольным. Следовательно, так же будут выглядеть и колебания, происходящие в любой другой плоскости, например yz ; хотя это колебание не зависит от первого, оно должно иметь ту же частоту (вырождение). Колебание, изображенное на рис. 2.1, *г*, называют нечетным, хотя при отражении в плоскостях xz и xy знаки атомных смещений не изменяются: знак изменяется, однако, при отражении в плоскости yz . Как отмечалось раньше, направления осей x и y эквивалентны. Поэтому существует произвол в определении того, будет ли данное колебание четным или нечетным, если в качестве определяющей операции выбрано отражение. По этой причине в качестве определяющей операции выбирается полное отражение, т. е. преобразование $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Как мы видим, классификация колебаний на четные и нечетные на рис. 2.1, *б* и *в*, согласуется с этим условием.

Из этого простого примера ясно видно, как используются свойства симметрии. Во-первых, они используются при классификации колебаний на продольные и поперечные, четные и нечетные. Во-вторых, симметрией задачи пользовались при исследовании вырождения колебаний. Из симметрии задачи следует, что в общем случае есть только три различные собственные частоты, а не четыре, как можно было бы предполагать. Конечно, свойства симметрии сами по себе не избавляют нас от необходимости решать уравнения движения, если надо найти частоты в явном виде.

В классической системе произвольные малые колебания можно, вообще говоря, представить в виде линейных комбина-

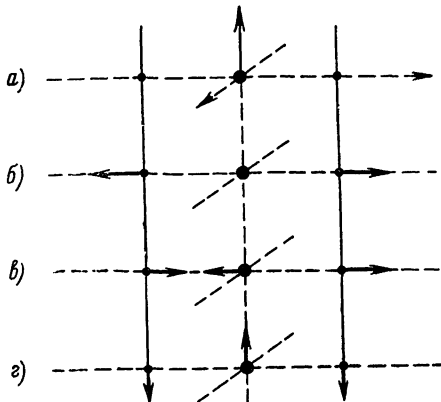


Рис. 2.1. а) Равновесная конфигурация линейной трехатомной молекулы. б) Четное продольное колебание. в) Нечетное продольное колебание. г) Одно из дважды вырожденных поперечных колебаний.

ций нормальных мод. В квантовой механике на движение связанной системы наложено больше ограничений. Невозмущенная система может находиться только в стационарном состоянии с соответствующим ему собственным значением энергии. Именно здесь и оказываются особенно полезными соображения симметрии.

Рассмотрим p -состояния валентного электрона в атоме щелочного металла. Электрон движется в сферически симметричном поле ядра и внутренних электронов. Решения уравнения Шредингера можно выбрать в виде следующих линейных комбинаций сферических гармоник с $l = 1$:

$$\psi_{px} = x f(r), \quad \psi_{py} = y f(r), \quad \psi_{pz} = z f(r). \quad (2.1)$$

Здесь функция $f(r)$ зависит только от расстояния r до ядра *).

Форма выбранного решения сразу показывает, что три вырожденных p -состояния преобразуются при вращении и отражении как компоненты обычного вектора. Поскольку наш выбор осей был совершенно произвольным, очевидно, что физические свойства состояний не могут зависеть от обозначения их, и три собственные функции (2.1) должны принадлежать одному и тому же собственному значению энергии. Если поместить атом в однородное электрическое поле, направленное, скажем, по оси z , то следует ожидать расщепления на невырожденный и дважды вырожденный уровни. С другой стороны, если поместить атом в поле кубической симметрии, то вообще не следует ожидать расщепления, так как три главные оси куба неразличимы.

Желая исследовать оптические переходы между одним из этих p -состояний и некоторым другим уровнем, мы должны вычислить дипольный матричный элемент [2]

$$M = \int \psi_1^* r \psi_2 dr.$$

Если обе функции, ψ_1 и ψ_2 , описывают p -состояния, то интеграл будет равен нулю, так как подинтегральное выражение нечетно

*) Соответствующие линейные комбинации обычных сферических гармоник (с точностью до нормировки) имеют вид

$$x \sim -(Y_1^1 - Y_1^{-1}), \quad y \sim i(Y_1^1 + Y_1^{-1}), \quad z \sim Y_1^0.$$

Здесь и в дальнейшем принят тот же выбор фаз, что и в книге Кондона и Шортли [4]:

$$Y_L^M = (-1)^{\frac{M+|M|}{2}} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L-|M|)!}{(L+|M|)!}} P_L^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\varphi},$$

где $P_L^{|M|}$ — соответствующие функции Лежандра.

относительно по крайней мере одной из декартовых координат. Однако если одна из волновых функций будет описывать сферически симметричное s -состояние, то матричный элемент, вообще говоря, в нуль не обратится и оптические переходы будут возможны.

Итак, мы кратко указали на возможные области применения соображений симметрии в квантовой механике. Они помогают классифицировать состояния и описывать трансформационные свойства волновых функций. Далее, они позволяют решать вопрос о вырождении состояний и об их расщеплении под влиянием возмущения. Более того, учет свойств симметрии дает возможность указать правила отбора для переходов между различными уровнями, а в некоторых случаях и упростить вычисление матричных элементов.

Выводы, сделанные с помощью соображений симметрии, никак не связаны с явным видом решений волнового уравнения в квантовой механике или уравнения движения — в классической. Эти выводы обусловлены симметрией самого гамильтониана и потому они — точные. Таким образом, мы получаем некоторую безусловно точную информацию о сложной системе, даже когда явное вычисление ее частот или энергий возможно только в грубом приближении. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением аппарата теории групп, позволяющего исследовать свойства симметрии в квантовой механике, где эти свойства особенно полезны. Применение теории групп для исследования классических колебаний очень ясно иллюстрируется в статье Вигнера.

Литература

1. Г. Голдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, 1957, гл. 10.
2. Л. Шифф, Квантовая механика, изд. 2-е, ИЛ, 1959, гл. 10.
3. E. P. Wigner, *Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 1930, p. 133. (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
4. E. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.

ГЛАВА 3

ТЕОРИЯ МАТРИЧНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ДЛЯ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

Как мы видели в гл. 2, можно ожидать, что колебательные и электронные состояния, регулярно ведущие себя при преобразованиях координат, суть «хорошие» состояния системы. Задача глав 3 и 4 состоит в точной и полной формулировке этих соображений, хотя мы и не будем доказывать все соответствующие

теоремы. Таким путем читатель, по крайней мере, поймет, что ему надо изучать в более подробных монографиях. В этой главе рассматриваются абстрактные свойства представлений групп; в гл. 4 обсуждаются их применения к физическим системам.

3.1. Матричные представления

Термин *представление* будет впредь использоваться в более узком смысле, чем указано в гл. 1. Под представлением мы будем подразумевать любое множество квадратных матриц, которые, будучи приведены в соответствие с элементами группы, подчиняются ее таблице умножения (в данном случае имеется в виду, разумеется, матричное умножение)*).

Обозначения:

- Γ_α — множество квадратных матриц, которые подчиняются таблице умножения конечной группы G ; это представление группы G называют представлением Γ_α или α .
- $\Gamma_\alpha(R)$ — матрица множества Γ_α , «представляющая» элемент R данной группы.
- $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$ — ij -й элемент матрицы $\Gamma_\alpha(R)$.
- n_α — порядок матриц, образующих множество Γ_α .
- g — порядок группы.

Примером представления и принятых выше обозначений служат матрицы (3.1), которые, как легко видеть, подчиняются таблице умножения группы D_3 :

$$\begin{aligned} \Gamma_3(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma_3(J) &= \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_3(K) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} & \Gamma_3(L) &= \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma_3(M) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \Gamma_3(N) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Так, например,

$$\Gamma_3(J)\Gamma_3(M) = \Gamma_3(JM) = \Gamma_3(L). \quad (3.2)$$

*) В дальнейшем предполагается, что читатель знаком с необходимыми разделами матричной алгебры, кратко изложенными в Приложении (стр. 145—150).

Матрицы (3.1) непосредственно связаны с геометрией равно-
 стороннего треугольника. Именно, зафиксируем два вектора
 \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 (рис. 3.1), а затем повернем координатную систему на
 120° по часовой стрелке (так, чтобы треугольник остался неиз-
 менным в новой координатной системе). Тогда компоненты век-
 торов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 будут изменяться согласно следующим формулам:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \xrightarrow{J} \begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

В справедливости сказанного легко убедиться, замечая, что
 в новой координатной системе векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 расположены
 так же, как они были бы
 расположены в старой си-
 стеме, если бы их повернули
 на 120° против часовой
 стрелки. Такое вращение
 можно обозначить через J ;
 двухрядная (2×2) матрица
 в уравнении (3.3) есть $\Gamma_3(J)$.

Отметим некоторые особен-
 но важные представления.

Тривиальным (или *тождественным*) *представлением*
 называют такое, при кото-
 ром каждому элементу
 группы сопоставляется еди-
 ница, рассматриваемая как
 единичная $одномерная$

(1×1) матрица. В *точном представлении* существует однознач-
 ное соответствие между матрицами и элементами группы; дру-
 гими словами, такое представление изоморфно абстрактной
 группе. Представление Γ_3 группы D_3 — точное, тривиальное —
 нет. Представления называются *эквивалентными*, если эквива-
 лентны соответствующие множества матриц (см. Приложение).
 Как мы сейчас покажем, можно построить сколько угодно но-
 вых представлений. Для этого следует взять любую несингуляр-
 ную матрицу X и преобразовать каждый элемент представления
 $\Gamma_\alpha(R)$ в элемент $X^{-1}\Gamma_\alpha(R)X$. Соответствующее представление мы
 обозначим через $\Gamma_\alpha(R)'$. Новое представление эквивалентно ста-
 рому и, разумеется, подчиняется той же таблице умножения:

$$\begin{aligned} \Gamma_\alpha(R)\Gamma_\alpha(S) &= \Gamma_\alpha(T) \Rightarrow \\ X^{-1}\Gamma_\alpha(R)X X^{-1}\Gamma_\alpha(S)X &= X^{-1}\Gamma_\alpha(T)X \Rightarrow \\ \Gamma_\alpha(R)'\Gamma_\alpha(S)' &= \Gamma_\alpha(T)' \end{aligned} \quad (3.4)$$

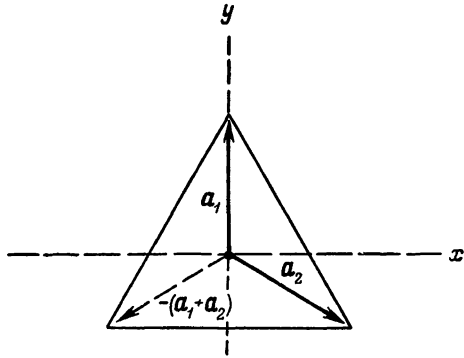


Рис. 3.1. Расположение векторов, пре-
 образования которых представляются
 матрицами $\Gamma_3(R)$.

Приводимые представления даются приводимыми множествами матриц, т. е. такими, в которых все матрицы можно привести к следующему виду *):

$$\Gamma(R) = \left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(R) & 0 \\ \hline 0 & \Gamma_2(R) \end{array} \right). \quad (3.5)$$

Здесь $\Gamma_1(R)$ и $\Gamma_2(R)$ — квадратные матрицы, 0 — нулевые матрицы. Если порядки матриц Γ_1 и Γ_2 различны, то нулевые матрицы не квадратные. Представления, которые не могут быть приведены к такому виду, называются *неприводимыми*.

Особенно важным является *регулярное представление*. Будем рассматривать все элементы группы как матрицу с одним столбцом (матрица $(g \times 1)$) и умножим ее справа на некоторый элемент группы:

$$\begin{pmatrix} E \\ A_2 \\ A_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ A_g \end{pmatrix} A_i = \begin{pmatrix} A_i \\ A_2 A_i \\ A_3 A_i \\ \vdots \\ \vdots \\ A_g A_i \end{pmatrix}.$$

Тогда результирующая матрица содержит каждый элемент группы один и только один раз (по теореме таблицы умножения). Следовательно, ее можно представить как произведение матрицы перестановки на исходную матрицу; например, для группы D_3

$$\begin{pmatrix} E \\ J \\ K \\ L \\ M \\ N \end{pmatrix} L = \begin{pmatrix} L \\ N \\ M \\ E \\ K \\ J \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\Gamma_R(L)} \begin{pmatrix} E \\ J \\ K \\ L \\ M \\ N \end{pmatrix}.$$

*) В более общем виде приводимые матрицы определяются следующим образом:

$$\left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(R) & 0 \\ \hline C(R) & \Gamma_2(R) \end{array} \right).$$

Мы, однако, будем рассматривать только унитарные представления, для которых, как можно показать, $C(R) = 0$.

Множество g матриц вида $(g \times g)$, построенных указанным способом, называют регулярным представлением и обозначают через $\Gamma_R(A_i)$. Сразу видно, что $\Gamma_R(E)$ есть единичная матрица $(g \times g)$. Кроме того, легко убедиться, что у остальных $g-1$ матриц, например у $\Gamma_R(L)$, диагональные элементы равны нулю.

3.2. Неприводимые представления и соотношения ортогональности

Неприводимые представления групп играют главную роль в применении теории групп в квантовой механике, и уже сейчас стоит показать, почему это так. Рассмотрим приводимое представление, элементы которого суть матрицы типа (3.5), и составим произведение двух таких элементов:

$$\Gamma(R)\Gamma(S) = \left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(R) & 0 \\ \hline 0 & \Gamma_2(R) \end{array} \right) \left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(S) & 0 \\ \hline 0 & \Gamma_2(S) \end{array} \right). \quad (3.6)$$

Нетрудно показать, что это произведение имеет вид

$$\left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(R)\Gamma_1(S) & 0 \\ \hline 0 & \Gamma_2(R)\Gamma_2(S) \end{array} \right). \quad (3.7)$$

Поскольку Γ есть представление, это произведение должно равняться $\Gamma(RS)$, и, следовательно, можно написать, пользуясь равенством (3.5):

$$\left(\begin{array}{c|c} \Gamma_1(RS) & 0 \\ \hline 0 & \Gamma_2(RS) \end{array} \right). \quad (3.8)$$

Из сравнения формул (3.7) и (3.8) следует, что Γ_1 и Γ_2 также суть представления той же группы. Таким образом, приводимые представления «содержат» более одного представления. Если представления Γ_1 и Γ_2 сами по себе также приводимы, то вышеуказанную процедуру можно продолжить до тех пор, пока в диагональных блоках матрицы Γ не появятся только неприводимые представления. Представление Γ , таким образом, содержит эти неприводимые представления.

Важность всего изложенного следует из двух фактов: 1) разложение приводимого представления на его неприводимые компоненты единственно; 2) свойства неприводимых представлений нетривиальны и очень полезны. Все эти свойства вытекают из условий ортогональности, обязательных для всех неприводимых представлений.

$$\sum_R \Gamma_\alpha(R)_{ip} \Gamma_\beta(R^{-1})_{qj} = \frac{g}{n_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}. \quad (3.9)$$

Сумма берется здесь по всем элементам группы. Символ $\delta_{\alpha\beta}$ интерпретируется следующим образом:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} \text{а) } 0, \text{ если } \Gamma_\alpha \text{ и } \Gamma_\beta \text{ не эквивалентны, т. е. не существует матриц } S \text{ таких, что } S^{-1}\Gamma_\alpha S = \Gamma_\beta; \\ \text{б) } 1, \text{ если } \Gamma_\alpha \text{ и } \Gamma_\beta \text{ тождественны;} \\ \text{в) не определен, если матрицы } \Gamma_\alpha \text{ и } \Gamma_\beta \text{ эквивалентны (т. е. связаны преобразованием подобия), но не тождественны.} \end{cases}$$

Если представления Γ_α и Γ_β унитарны, то соотношения между ними упрощаются:

$$\sum_R \Gamma_\alpha(R)_{ip} \Gamma_\beta(R)^*_{jq} = \frac{g}{n_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}. \quad (3.10)$$

Доказательство соотношений ортогональности можно найти в любой книге по теории групп. Они основаны на двух вспомогательных теоремах, которые обычно называют леммами Шура и которые применимы к любым матричным множествам, независимо от того, дают ли последние представления групп. Для удобства приведем здесь эти леммы.

Первая лемма Шура. Представление Γ_α неприводимо тогда и только тогда, когда единственные матрицы, коммутирующие с $\Gamma_\alpha(R)$ для всех R , суть скалярные матрицы.

Вторая лемма Шура. Пусть заданы два неприводимых представления Γ_α и Γ_β и матрица M такая, что $M\Gamma_\alpha(R) = \Gamma_\beta(R)M$ для всех элементов R данной группы. Тогда: а) если $n_\alpha \neq n_\beta$, то прямоугольная матрица M равна нулю; б) если $n_\alpha = n_\beta$, то квадратная матрица M либо равна нулю, либо несингулярна. В последнем случае представления Γ_α и Γ_β эквивалентны.

Эффективность соотношений ортогональности проще всего почувствовать на конкретных примерах. Матрицы, приведенные в табл. 3.1, дают представления группы D_3 .

Проиллюстрируем соотношения ортогональности, сначала между матричными элементами представлений Γ_2 и $\Gamma_3^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \sum_R \Gamma_2(R)_{11} \Gamma_3^{(1)}(R)^*_{21} &= 1 \cdot 0 + 1 \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \right) + 1 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) + (-1) \left(\frac{-\sqrt{3}}{2} \right) + \\ &+ (-1) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) + (-1) \cdot 0 = 0; \quad (3.11) \end{aligned}$$

Таблица 3.1. Представления группы D_3

Обозначение представления *)	Элемент группы					
	E	J	K	L	M	N
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3^{(1)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_3^{(2)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$

*) Представления, обозначенные через Γ_3 , эквивалентны; мы обозначили их одной и той же буквой, чтобы подчеркнуть этот факт. Представление $\Gamma_3^{(2)}$ можно получить из $\Gamma_3^{(1)}$, пользуясь соответствующей матрицей S , а именно $\Gamma_3^{(2)} = S\Gamma_3^{(1)}S^{-1}$.

затем между матричными элементами представления $\Gamma_3^{(2)}$:

$$\sum_R \Gamma_3^{(2)}(R)_{11} \Gamma_3^{(2)}(R^{-1})_{12} =$$

$$= 1 \cdot 0 + (-1)(1) + (0)(-1) + (-1)(-1) + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 = 0. \quad (3.12)$$

Далее, для подобных элементов:

$$\sum_R \Gamma_3^{(1)}(R)_{21} \Gamma_3^{(1)}(R)_{21}^* =$$

$$= 0^2 + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + 0^2 =$$

$$= 4 \cdot \frac{3}{4} = \frac{g}{n_\alpha} = \frac{6}{2} = 3. \quad (3.13)$$

Наконец, покажем, что соотношения ортогональности неприменимы, если представления эквивалентны, но не идентичны:

$$\sum_R \Gamma_3^{(1)}(R)_{11} \Gamma_3^{(2)}(R^{-1})_{22} = 1 \cdot 1 + \left(-\frac{1}{2}\right)(-1) + \left(-\frac{1}{2}\right)(0) +$$

$$+ \frac{1}{2}(1) + \frac{1}{2}(0) + (-1)(-1) = 3 \neq 0. \quad (3.14)$$

Следует отметить, что в уравнениях (3.11) и (3.12) используются две различные формы соотношений ортогональности,

соответственно (3.10) и (3.9). Всегда соблазнительно воспользоваться простой формой (3.10), но она неверна, если представление не унитарно. В этом легко убедиться, вычислив, например, сумму

$$\sum_R \Gamma_3^{(2)}(R)_{11} \Gamma_3^{(2)}(R)_{21}^* = -2.$$

Соотношения ортогональности (3.10) можно переписать в особенно наглядной форме, полагая $\sqrt{n_\alpha/g} \cdot \Gamma_\alpha(R)_{ip} \equiv \gamma_{\alpha ip}(R)$; мы имеем

$$\sum_R \gamma_{\alpha ip}(R) \gamma_{\beta jq}(R)^* = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq} = \delta_{(\alpha ip), (\beta jq)}. \quad (3.10')$$

Это — точная аналогия соотношению ортогональности для «единичных векторов» в g -мерном пространстве,

$$\gamma_{\alpha ip} = (\gamma_{\alpha ip}(E), \gamma_{\alpha ip}(A_i), \dots, \gamma_{\alpha ip}(A_g)).$$

Меняя местами индексы i и p , мы можем построить n_α^2 таких векторов из каждого неприводимого представления; все они должны удовлетворять условию ортогональности. Однако в g -мерном пространстве можно построить не более g взаимно ортогональных векторов; следовательно,

$$\sum_\alpha n_\alpha^2 \leq g. \quad (3.15)$$

Это — первый признак того, что при конечном значении g нельзя построить сколь угодно много неэквивалентных неприводимых представлений. В частности, в случае групп, особенно интересных для теории твердого тела, число g ограничено, и потому существует лишь конечное число неэквивалентных неприводимых представлений. Мы увидим в разделе 3.3, что фактически в соотношении (3.15) следует оставить только знак равенства.

3.3. Характеры представлений и связанные с ними вопросы

Как мы видели, для конечных групп существует лишь конечное число неприводимых представлений. Полезно было бы табулировать их; при этом, однако, необходимо произвольным образом выбрать то или иное из эквивалентных представлений (при $n_\alpha \geq 2$). Например, в случае группы D_3 можно ли считать, что представление $\Gamma_3^{(2)}$ (если забыть, что оно неунитарно) такое же хорошее, как и $\Gamma_3^{(1)}$?

Введем очень полезное и эффективное понятие — *характер* представления. Положим

$$\chi_{\alpha}(R) \equiv \text{Sp } \Gamma_{\alpha}(R) = \sum_i \Gamma_{\alpha}(R)_{ii}. \quad (3.16)$$

Множество чисел $\chi_{\alpha}(R)$, отвечающих данному представлению (не обязательно неприводимому), называют его *характером*. Первое и очень существенное свойство: характеры всех эквивалентных представлений одинаковы, так как

$$\text{Sp } S^{-1}GS = \text{Sp } SS^{-1}G = \text{Sp } G. \quad (3.17)$$

(Здесь использована теорема об инвариантности суммы диагональных элементов любого матричного произведения относительно циклической перестановки сомножителей, например $\text{Sp } ABC = \text{Sp } BCA$.) Желая теперь перечислить характеры представлений группы D_3 (см. раздел 3.2), мы должны считать Γ_3 только один раз:

	E	J	K	L	M	N
χ_1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	1	1	-1	-1	-1
χ_3	2	-1	-1	0	0	0

Это — не единственное упрощение. Вспомним, что два элемента некоторого класса, A и B , связаны соотношением $A = X^{-1}BX$, где X — некоторый элемент той же группы. Тогда

$$\Gamma_{\alpha}(A) = \Gamma_{\alpha}(X^{-1})\Gamma_{\alpha}(B)\Gamma_{\alpha}(X)$$

и, как и раньше,

$$\text{Sp } \Gamma_{\alpha}(A) = \text{Sp } \Gamma_{\alpha}(B).$$

В гл. 1 было показано, что группа D_3 состоит из следующих классов: $C_1 = \{E\}$, $C_2 = \{J, K\}$, $C_3 = \{L, M, N\}$. Следовательно, некоторые сведения в приведенной таблице — лишние. Достаточно указать только характеры классов:

	C_1	C_2	C_3
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	-1
χ_3	2	-1	0

Довольно часто вместо $\chi_\alpha(R)$ пишут $\chi_\alpha(C)$, понимая под C класс, содержащий элемент R . В этой краткой таблице указаны характеры *всех* матриц *всех* неприводимых представлений группы D_3 .

Ниже будет показано, что представление Γ_3 — действительно неприводимое. Тогда $\sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 = 6$ и, следовательно, мы исчерпали все возможные неэквивалентные неприводимые представления (ср. уравнение (3.15)).

Понятие «характер» очень полезно. Это видно из следующих теорем, которые мы сначала сформулируем, а затем обсудим.

Ортогональность характеров. Пусть Γ_{α} и Γ_{β} — унитарные неприводимые представления группы G . Тогда

$$\sum_{i=1}^r h_i \chi_{\alpha}(C_i) \chi_{\beta}(C_i)^* = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.18)$$

$$\sum_{\alpha=1}^r h_{\alpha} \chi_{\alpha}(C_i) \chi_{\alpha}(C_j)^* = g \delta_{ij}. \quad (3.19)$$

Здесь в первом случае r есть число классов, а во втором — число неприводимых представлений; h_i — число элементов в классе C_i .

Эквивалентность представлений. Два представления группы, Γ_{α} и Γ_{β} , эквивалентны тогда и только тогда, когда $\chi_{\alpha}(R) = \chi_{\beta}(R)$ для всех элементов R группы.

Приведение. Приводимое унитарное представление Γ с характерами $\chi(R)$ может быть представлено в «приведенной» форме

$$\Gamma = p_1 \Gamma_1 + \dots + p_n \Gamma_n \quad (3.20)$$

(прямая сумма множеств матриц; представление Γ_{α} встречается p_{α} раз). Здесь p_{α} — целые неотрицательные числа, определяемые равенством

$$p_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_{\alpha}(R)^*, \quad (3.21)$$

а Γ_{α} — неприводимые представления группы.

В частности, задача о приведении такого рода возникает, когда мы имеем дело с прямым произведением двух неприводимых представлений. Последнее понятие определяется как представление, возникающее, если составить прямое произведение матриц, представляющих каждый элемент (мы пользуемся в дальнейшем теми же обозначениями, что и в Приложении). Рассмотрим произведение $\Gamma_{\alpha} \times \Gamma_{\beta}$; характеры матриц Γ_{α} и Γ_{β} равны, соответственно, $\chi_{\alpha}(R)$ и $\chi_{\beta}(R)$. Поскольку след прямого

произведения матриц равен произведению следов, $\chi(\Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta) = \chi_\alpha \chi_\beta$, мы имеем

$$\Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta = \sum_{\gamma} g_{\alpha\beta\gamma} \Gamma_\gamma, \quad (3.22)$$

где

$$g_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R) \chi_\gamma(R)^*. \quad (3.23)$$

Критерий неприводимости. Представление Γ_α неприводимо тогда и только тогда, когда

$$\sum_R |\chi_\alpha(R)|^2 = g. \quad (3.24)$$

Перечисление неприводимых представлений. а) Регулярное представление Γ_R (раздел 3.1) приводимо и содержит Γ_α (неприводимое представление) точно n_α раз. б) Отсюда сразу следует, что

$$\sum_{\alpha=1}^r n_\alpha^2 = g. \quad (3.25)$$

Число неприводимых представлений группы равно числу ее классов.

Соотношения ортогональности (3.18) легко доказать следующим образом. Положим в формуле (3.10) $i = p$, $j = q$ и просуммируем по всем значениям p и q . Получим

$$\sum_R \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R)^* = \frac{g}{n_\alpha} \delta_{\alpha\beta} n_\alpha = g \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.26)$$

Множитель n_α возникает здесь при суммировании δ_{pp} по p . Видно, что левая часть равенства (3.26) — та же, что и в (3.18). Можно показать, что более общее соотношение ортогональности (3.9) также приводит к (3.18); поэтому последнее справедливо также и для неунитарных представлений. Доказательство соотношения (3.19) довольно длинно и потому здесь не приводится*).

Что касается теоремы об эквивалентности, то ранее уже было показано, что $\chi_\alpha(R) = \chi_\beta(R)$, если представления Γ_α и Γ_β эквивалентны. Обратное можно доказать, полагая в формуле (3.26) $\chi_\alpha = \chi_\beta$. Если представления Γ_α и Γ_β неэквивалентны, то $\sum_R |\chi_\alpha(R)|^2 = 0$. Однако по крайней мере один характер, $\chi_\alpha(E) = n_\alpha$, должен быть отличен от нуля. Таким образом, мы приходим к противоречию, и следовательно представления Γ_α и Γ_β не могут быть неэквивалентными.

Теоремы о приведении составляют более точную формулировку наших прежних соображений о «содержании» произвольного

*) Это доказательство можно найти в книгах [1] или [2].

приводимого представления. Так, равенство (3.20) означает, что приводимое представление можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{l} \text{«Неопознанная»} \\ \text{(неприведенная)} \\ \text{форма} \end{array} \right) \rightarrow \left(\begin{array}{c} \boxed{\Gamma_1} \\ \boxed{\Gamma_1} \\ \dots \\ \boxed{\Gamma_\alpha} \\ \dots \\ \boxed{\Gamma_r} \end{array} \right) \quad (3.20')
 \end{array}$$

Представление Γ_α содержится p_α раз

Из второй формы записи явствует, что характер этого представления равен $\sum_\alpha p_\alpha \chi_\alpha$. Это останется в силе и в случае, если снова перейти к неопознанной форме. Таким образом, характер $\chi(R)$ можно вычислить, даже если задана только «неопознанная» форма. При этом

$$\chi(R) = \sum_\alpha p_\alpha \chi_\alpha(R). \quad (3.27)$$

Умножая обе части равенства (3.27) на $\chi_\beta(R)^*$, суммируя по элементам R и пользуясь равенством (3.26), получаем исключительно важное соотношение (3.21).

Равенства (3.22) и (3.23) чрезвычайно важны для приложений и их следует понять до конца. Прямое матричное произведение $A \times B$ определяется так, что элемент $(A \times B)_{(ij)(kl)}$ равен $A_{ik}B_{jl}$. Здесь (ij) и (kl) — соответственно индексы строки и столбца. Чтобы все это лучше понять, рассмотрим пример. Пусть

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$A \times B = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} & \begin{matrix} 11 & 12 & 21 & 22 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 11 \\ 12 \\ 21 \\ 22 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & a & b \\ 0 & 0 & c & d \\ a & b & 0 & \boxed{0} \\ c & d & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \text{и} \quad B \times A = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} & \begin{matrix} 11 & 12 & 21 & 22 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 11 \\ 12 \\ 21 \\ 22 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & a & 0 & b \\ a & 0 & b & 0 \\ 0 & c & 0 & \boxed{d} \\ c & 0 & d & 0 \end{pmatrix} \end{array}
 \end{array}$$

(можно, конечно, в рассмотренном примере обозначить строки и столбцы прямого произведения последовательными цифрами через 1, 2, 3, 4, но это приведет лишь к усложнению записи). Элемент, обведенный рамочкой, имеет индексы «(21), (22)» и вычисляется из соотношений

$$(A \times B)_{(21)(22)} = A_{22}B_{12} = 0 \times b = 0, \quad (B \times A)_{(21)(22)} = B_{22}A_{12} = d \times 1 = d.$$

Прямым произведением можно пользоваться, чтобы по заданным представлениям группы строить новые. Покажем, прежде всего, что прямое произведение двух представлений (взятое элемент за элементом) также есть представление. Пусть

$$\Gamma_{\mu}(R) = \Gamma_{\alpha}(R) \times \Gamma_{\beta}(R).$$

Тогда, вычисляя, в соответствии с определениями, обычные и прямые произведения, получим

$$\begin{aligned} [\Gamma_{\mu}(R)\Gamma_{\mu}(S)]_{(ij), (kl)} &= \\ &= \sum_{(mn)} [\Gamma_{\alpha}(R) \times \Gamma_{\beta}(R)]_{(ij) (mn)} \times [\Gamma_{\alpha}(S) \times \Gamma_{\beta}(S)]_{(mn) (kl)} = \\ &= \sum_m \sum_n \Gamma_{\alpha}(R)_{im} \Gamma_{\beta}(R)_{jn} \times \Gamma_{\alpha}(S)_{mk} \Gamma_{\beta}(S)_{nl} = \\ &= [\Gamma_{\alpha}(R)\Gamma_{\alpha}(S)]_{ik} [\Gamma_{\beta}(R)\Gamma_{\beta}(S)]_{jl} = \\ &= [\Gamma_{\alpha}(RS) \times \Gamma_{\beta}(RS)]_{(ij) (kl)} = \Gamma_{\mu}(RS)_{(ij) (kl)}. \end{aligned}$$

Важное свойство прямого произведения состоит в том, что след $A \times B$ равен $\text{Sp } A \text{ Sp } B$. Действительно,

$$\begin{aligned} \text{Sp}(A \times B) &= \sum_{(ij)} (A \times B)_{(ij) (ij)} = \sum_i \sum_j A_{ii} B_{jj} = \\ &= \left(\sum_i A_{ii} \right) \left(\sum_j B_{jj} \right) = \text{Sp } A \text{ Sp } B. \quad (3.28) \end{aligned}$$

Поэтому характер прямого произведения двух представлений есть произведение характеров последних. Это хорошо видно на примере группы D_3 . Из теоремы об эквивалентности следует, что указанное в четвертом ряду таблицы (см. ниже) прямое произведение Γ_2 на Γ_3 по крайней мере эквивалентно (если не идентично) представлению Γ_3 . Далее, представление $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ имеет размерность 4 и, конечно, приводимо. Пользуясь формулой (3.21) или просто рассматривая приведенную таблицу, можем убедиться, что произведение $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ содержит по одному разу представления Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 . Таким образом, можем написать

$$\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3.$$

Здесь произведение и сумма суть *прямые* матричные произведения и сумма.

	C_1	C_2	C_3
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	-1
χ_3	2	-1	0
$\chi(\Gamma_2 \times \Gamma_3)$	2	-1	0
$\chi(\Gamma_3 \times \Gamma_3)$	4	1	0

Критерий неприводимости (3.24) весьма полезен. Он снимает всякие сомнения, которые могут возникнуть относительно неприводимости представления Γ_3 группы D_3 . Равенство (3.24) можно легко доказать. Необходимость его вытекает из соотношения ортогональности (3.18), если представить левую часть последнего в виде суммы по элементам группы с номерами $\alpha = \beta$. Допустим теперь, что представление Γ_α приводимо:

$$\Gamma_\alpha = \sum_i p_i \Gamma_i, \quad \chi_\alpha = \sum_i p_i \chi_i,$$

где Γ_i — неприводимые представления. Из формулы (3.18) следует, что

$$\sum_R |\chi_\alpha(R)|^2 = (p_1^2 + p_2^2 + \dots) = g.$$

Пусть, с другой стороны, равенство (3.24) задано. Тогда единственный возможный набор p_i — такой, в котором все эти числа равны нулю, за исключением одного, $p_\alpha = 1$. Таким образом, представление Γ_α — уже неприводимое; иначе говоря, равенство (3.24) составляет *достаточное* условие неприводимости Γ_α .

Наконец, несколько слов о теоремах перечисления. Вывод формулы (3.25) и доказательство предшествующего утверждения (а), стр. 29, читатель легко получит сам, вспомнив (§ 3.1), что для регулярного представления $\chi_R(E) = g$ и $\chi_R(A_i \neq E) = 0$. Тогда из равенства (3.21) сразу следует утверждение (а). Пункт (б) составляет одну из самых изящных теорем теории представлений; ее легко доказать, пользуясь соотношениями (3.18) и (3.19). Действительно, пусть имеется r' неприводимых представлений. Положим в (3.19) $i = j$. Суммируя по всем классам, получим

$$\sum_{i=1}^r \sum_{\alpha=1}^{r'} h_i |\chi_\alpha(C_i)|^2 = \sum_{i=1}^r g = gr.$$

Положим далее в (3.18) $\alpha = \beta$; суммируя по α , получим аналогично:

$$\sum_{\alpha=1}^{r'} \sum_{i=1}^{r'} h_i |\chi_{\alpha}(C_i)|^2 = \sum_{\alpha=1}^{r'} g = gr'.$$

Поскольку левые части этих равенств одинаковы, мы имеем $r' = r$, т. е. число неприводимых представлений равно числу классов.

Теоремами перечисления можно воспользоваться для однозначного определения размерностей неприводимых представлений конечных групп почти во всех случаях, представляющих практический интерес. Рассмотрим группу трехмерных вращений, которая переводит квадрат в самого себя (D_4). Она содержит четыре вращения вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, проходящей через ее центр, E, X, Y, Z (т. е. вращения на углы $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ и 270° по часовой стрелке), и четыре вращения на 180° вокруг осей, показанных на рис. 3.2. Легко показать, пользуясь таблицей умножения, что названная группа делится на пять классов, а именно, $\{E\}, \{Y\}, \{X, Z\}, \{T, U\}$ и $\{V, W\}$. Таким образом, мы имеем здесь пять неприводимых представлений. Равенство (3.25) дает $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 = 8$. Это соотношение удовлетворяется набором чисел $\{n_{\alpha}\} = \{1, 1, 1, 1, 2\}$.

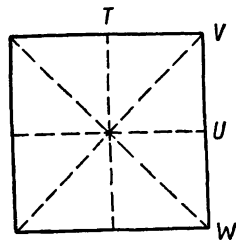


Рис. 3.2. Оси, соответствующие четырем вращениям на 180° ; при таких вращениях квадрат переходит сам в себя. Четыре других вращения, входящих в группу D_4 , описаны в тексте.

Литература

1. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961, гл. 9.
2. В. Хейнс, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963, гл. 14.

ГЛАВА 4

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРУПП В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

4.1. Преобразования волновых функций

В квантовой механике часто встречаются функции многих (n) переменных, $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Мы будем записывать их в виде $f(x)$, где x — вектор в n -мерном пространстве. Посмотрим, как изменяются эти функции при вещественных ортогональных

преобразованиях координат. Запишем последние *) в виде

$$x'_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} x_j \quad (4.1)$$

или просто

$$x' = R x. \quad (4.2)$$

При этом, если коэффициенты R_{ij} рассматриваются как элементы матрицы R , то

$$R^{-1} = \bar{R} = R^+ \quad (4.3)$$

(см. Приложение).

Функцию $f(x)$ можно переписать в новой координатной системе. Пусть, например, она описывает барометрическое давление в зависимости от широты и долготы (карта погоды), а матрица R описывает вращение системы координат на этой карте. Говоря о рассматриваемой функции в новой координатной системе, будем пользоваться обозначением

$$P(R) f(x'_1, x'_2, \dots, x'_n).$$

Поскольку погода где бы то ни было не может зависеть от того, вращает ли метеоролог свою координатную систему, должно быть справедливо соотношение

$$P(R) f(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.4)$$

или

$$P(R) f(x') = P(R) f(Rx) = f(x).$$

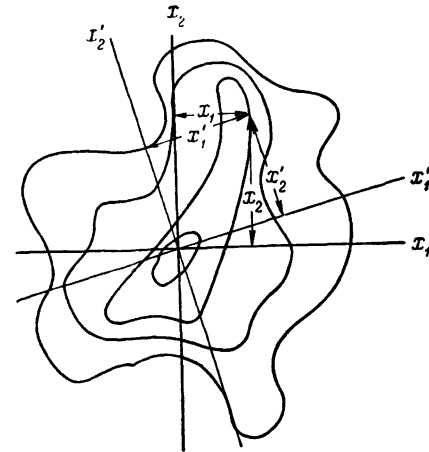


Рис. 4.1. «Карта погоды», на которой изображена функция $P(R) f(x'_1, x'_2) = f(x_1, x_2)$. Контурами изображены «изобары» (кривые постоянного давления).

Подчеркнем, что знак равенства означает здесь одинаковые численные значения рассматриваемой функции в соответствующих точках, но отнюдь не один и тот же функциональный вид ее в разных системах координат. Это можно видеть на рис. 4.1. Мы можем формально определить операцию, обратную $P(R)$, вводя матрицу, обратную R , по аналогии с (4.4):

$$P(R)^{-1} f(R^{-1}x) = f(x). \quad (4.5)$$

*) Это есть ортогональное преобразование координат x_i либо перестановка индексов частиц (т. е. $Rx_5 = x_4$ и т. д.).

Умножим (4.4) слева на этот оператор. Тогда

$$P(R)^{-1}P(R)f(x') = f(Rx) = P(R)^{-1}f(x). \quad (4.6)$$

К числу других легко доказываемых свойств оператора $P(R)$ относятся дистрибутивность

$$P(R)fg = P(R)f \cdot P(R)g \quad (4.7)$$

и унитарность

$$(f, g) \equiv \int f^*g dx, \dots, dx_n = (P(R)f, P(R)g). \quad (4.8)$$

Можно рассматривать величины R как операторы, переводящие нештрихованные координаты в штрихованные. Альтернативно можно рассматривать $P(R)$ как оператор, действующий на функцию f таким образом, что в точке $(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)$ $P(R)f$ имеет то же значение, что и функция f в точке (x_1, x_2, \dots, x_n) .

Эта точка зрения иллюстрируется рисунком 4.2 для одного из контуров рисунка 4.1. Таким путем каждому преобразованию координат R можно поставить в соответствие оператор $P(R)$ (и обратный ему).

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$H(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.9)$$

(оператор $H(x)$ может содержать не только функции от переменных x_i , но и соответствующие производные). Пользуясь определениями $P(R)$ и R , напомним

$$\begin{aligned} H(x)\psi(x) &= P(R)[H(x')\psi(x')] = P(R)[H(Rx)\psi(Rx)] = \\ &= P(R)H(Rx)P(R)^{-1}\psi(x). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Так как выражения (4.10) пока что не содержат никаких предположений относительно $H(x)$, операторы, входящие в них, должны быть одинаковыми, т. е.

$$H(x) = P(R)H(Rx)P(R)^{-1}. \quad (4.11)$$

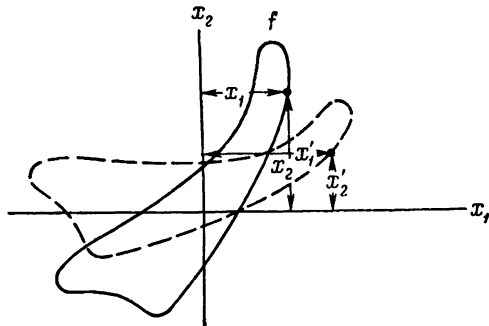


Рис. 4.2. Графическая интерпретация функции $P(R)f$.

Некоторые преобразования координат, которые мы будем называть *операциями симметрии*, могут оставлять гамильтониан системы совершенно неизменным:

$$H(Rx) = H(x). \quad (4.12)$$

Например, гамильтониан атома водорода инвариантен относительно вращения вокруг протона. Интуитивно это очевидно, но проверка довольно утомительна.

Следовательно, для операторов симметрии справедливо соотношение (ср. уравнение (4.11))

$$H(x) = P(R)H(x)P(R)^{-1} \quad (4.13)$$

или

$$P(R)H = HP(R).$$

Таким образом, собственные функции гамильтониана H суть одновременно и собственные функции оператора $P(R)$. Соответственно оператор $P(R)$ может поставить нам хорошие квантовые числа, описывающие состояние системы*). Например, свойство инвариантности гамильтониана водородного атома относительно вращений позволяет нам классифицировать собственные функции системы по значениям орбитального момента количества движения l .

Легко показать, что множество всех преобразований координат, оставляющих гамильтониан системы инвариантным (множество операций симметрии), образует группу. Действительно, пусть S и R — два таких преобразования. Тогда и преобразование SR также будет оставлять гамильтониан системы неизменным. В самом деле,

$$H(SRx) = H(Sx) = H(x). \quad (4.14)$$

Так же легко проверяются и остальные групповые свойства. Поскольку каждому из преобразований R можно сопоставить некоторый оператор R , множество последних также образует группу. Ее называют группой уравнения Шредингера.

Рассмотрим n -кратно вырожденный уровень, полагая

$$H\psi_i = E\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4.15)$$

Если R есть элемент группы уравнения Шредингера, то оператор $P(R)$ коммутирует с H и, следовательно,

$$P(R)(H\psi_i) = H[P(R)\psi_i] = E[P(R)\psi_i]. \quad (4.16)$$

*) Это — довольно расплывчатое описание соответствия между теоретико-групповым подходом и более привычными методами квантовой механики. Точную трактовку вопроса можно найти в книге [1].

Отсюда явствует, что $P(R)\psi_i$ — также собственная функция гамильтониана, принадлежащая тому же вырожденному уровню. Следовательно, ее можно представить как линейную комбинацию функций, принадлежащих данному уровню,

$$P(R)\psi_i = \sum_{i=1}^n \Gamma(R)_{ij} \psi_j. \quad (4.17)$$

Здесь $\Gamma(R)_{ij}$ — множество комплексных коэффициентов.

Подытоживаем на функцию (4.17) другим элементом группы, $P(S)$. Получим

$$\begin{aligned} P(S)P(R)\psi_j &= \sum_{i=1}^n \Gamma(R)_{ij} P(S)\psi_i = \\ &= \sum_{i=1}^n \Gamma(R)_{ij} \sum_{k=1}^n \Gamma(S)_{ki} \psi_k = \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^n \Gamma(S)_{ki} \Gamma(R)_{ij} \right) \psi_k. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Но мы знаем также, что

$$P(S)P(R)\psi_j = P(SR)\psi_j = \sum_{k=1}^n \Gamma(SR)_{kj} \psi_k. \quad (4.19)$$

Рассматривая числа $\Gamma(R)_{ij}$ как элементы матрицы $\Gamma(R)$ и сравнивая формулы (4.18) и (4.19), получаем

$$\Gamma(SR) = \Gamma(S)\Gamma(R). \quad (4.20)$$

Таким образом, матрицы Γ образуют представление группы уравнения Шредингера. Более того, если волновые функции ортонормированы, то

$$\begin{aligned} (\psi_i, \psi_j) &= \delta_{ij} = (P(R)\psi_i, P(R)\psi_j) = \sum_k \sum_l \Gamma(R)_{ki}^* \Gamma(R)_{lj} (\psi_k, \psi_l) = \\ &= \sum_k \Gamma(R)_{ki}^* \Gamma(R)_{kj} = \sum_k \Gamma(R)_{ik}^+ \Gamma(R)_{kj} = [\Gamma(R)^+ \Gamma(R)]_{ij} = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (4.21)$$

или

$$\Gamma(R)^+ \Gamma(R) = \mathbf{1}. \quad (4.21')$$

Следовательно, представление дается унитарными матрицами. Множество функций ψ_{ni} ($i = 1, 2, \dots, n$), для которых выполняется условие (4.17), образует базис представления Γ ; говорят, что функция ψ_{nj} «принадлежит j -му ряду». Отдельные функции называют *партнерами* по представлению. Представление может быть неприводимым. В этом случае можно доказать исключительно мощные теоремы, относящиеся к матричным элементам оператора H . Именно важность этих теорем и заставила нас так подробно остановиться на неприводимых представлениях групп.

Волновые функции, принадлежащие вырожденному уровню, образуют базис представления группы гамильтониана. Этим утверждением теория групп связывает свойства симметрии гамильтониана с трансформационными свойствами и степенью вырождения его собственных функций.

Возвращаясь к простому примеру, рассмотренному в гл. 2, заметим, что гамильтониан электрона в центральном поле

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \quad (4.22)$$

явно инвариантен относительно всех вращений и всех отражений относительно начала координат. Очевидно, трехкратно вырожденные волновые функции p -типа, $xf(r)$, $yf(r)$ и $zf(r)$, при этих преобразованиях линейно преобразуются друг через друга. Следовательно, они образуют базис трехмерного (задаваемого квадратными матрицами третьего порядка) представления группы всех вращений и всех отражений относительно точки.

Следует отметить, что конкретный выбор линейно независимых функций ψ_i мало влияет на исследование свойств преобразований. Пусть мы выбрали с самого начала другое множество n функций, представляющих собой линейно независимые комбинации функций ψ :

$$\phi_j = \sum_{i=1}^n S_{ij} \psi_i. \quad (4.23)$$

Тогда

$$\begin{aligned} P(R) \phi_j &= \sum_i S_{ij} P(R) \psi_i = \sum_i S_{ij} \sum_k \Gamma(R)_{ki} \psi_k = \\ &= \sum_{i, k, l} S_{ij} \Gamma(R)_{ki} (S^{-1})_{lk} \phi_l = \sum_{i, k, l} S_{lk}^{-1} \Gamma(R)_{ki} S_{ij} \phi_l. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Последнее выражение можно переписать в виде

$$P(R) \phi_j = \sum_l \Gamma'(R)_{lj} \phi_l, \quad (4.25)$$

совпадающем по форме с (4.17). Здесь введено обозначение

$$\Gamma' = S^{-1} \Gamma S, \quad (4.26)$$

где S — матрица коэффициентов S_{ij} . Видно, что функции ϕ порождают представление Γ' группы уравнения Шредингера, связанное с представлением Γ просто преобразованием подобия. Два таких представления называют эквивалентными; практически при решении квантовомеханических задач не стоит даже утруждать себя, проводя различие между ними. Возвращаясь вновь к примеру гамильтониана в центральном поле, можем

сказать, что волновые функции $2^{-1/2}(x \pm iy)f(r)$, $zf(r)$ порождают представление, эквивалентное представлению, связанному с волновыми функциями $xf(r)$, $yf(r)$, $zf(r)$. Работать можно с любым из них, выбирая более удобное.

4.2. Вычисление матричных элементов

Пусть мы каким-то образом выбрали ортонормированную систему функций, удовлетворяющих уравнению (4.17) (в случае, когда представление Γ унитарно и неприводимо). Обозначим рассматриваемое неприводимое представление через Γ_α , а волновые функции — через $\psi_{n\alpha i}$. Здесь n — некоторый порядковый индекс (главное квантовое число)*), а i — номер партнера:

$$P(R)\psi_{n\alpha i} = \sum_j \Gamma_\alpha(R)_{ij} \psi_{n\alpha j}. \quad (4.27)$$

Для дальнейшего не обязательно, чтобы функции $\psi_{n\alpha i}$ были собственными функциями гамильтониана H ; надо лишь, чтобы индекс α нумеровал неприводимые представления группы H . Первая основная теорема связана с матричным элементом $(\psi_{n\alpha i}, H\psi_{n'\alpha' i'})$. Запишем его в следующем виде:

$$(\psi_{n\alpha i}, H\psi_{n'\alpha' i'}) = (P(R)\psi_{n\alpha i}, P(R)H\psi_{n'\alpha' i'}) = \quad (4.28a)$$

$$= (P(R)\psi_{n\alpha i}, HP(R)\psi_{n'\alpha' i'}) = \quad (4.28б)$$

$$= \sum_j \sum_{j'} \Gamma_{\alpha'}(R)_{j' i'} \Gamma_\alpha(R)_{ji}^* (\psi_{n\alpha j}, H\psi_{n'\alpha' j'}). \quad (4.28в)$$

Указанные здесь три последовательные преобразования связаны а) с унитарностью оператора $P(R)$, б) с коммутативностью H и P и в) с соотношением (4.27) между партнерами. Видно, что, в отличие от (4.28a) и (4.28б), матричные элементы, фигурирующие в правой части (4.28в), совершенно не зависят от R . Это позволяет воспользоваться соотношением ортогональности (3.10), просуммировав сначала обе части равенства (4.28в) по R :

$$\sum_R (\psi_{n\alpha i}, H\psi_{n'\alpha' i'}) = \sum_{j'} \sum_j \left[\sum_R \Gamma_{\alpha'}(R)_{j' i'} \Gamma_\alpha(R)_{ji}^* \right] (\psi_{n\alpha j}, H\psi_{n'\alpha' j'}). \quad (4.29)$$

Отсюда

$$g(\psi_{n\alpha i}, H\psi_{n'\alpha' i'}) = \sum_{j'} \sum_j \left[\frac{g}{n_\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \delta_{ii'} \right] (\psi_{n\alpha j}, H\psi_{n'\alpha' j'}) \quad (4.30)$$

*) Этот индекс показывает, что представление Γ_α может иметь (и обычно имеет) больше чем один базис. Индекс $n\alpha i$ совершенно аналогичен квантовым числам $n l m_l$, которыми обычно характеризуется сферически симметричный атом; при этом индекс l нумерует неприводимые представления группы вращений, а индекс m_l дает число партнеров в базисе.

и

$$(\psi_{nai}, H\psi_{n'a'i'}) = \delta_{aa'}\delta_{ii'} \left[\frac{1}{n_a} \sum_j (\psi_{naj}, H\psi_{n'aj}) \right]. \quad (4.31)$$

Этот замечательный результат лучше всего сформулировать словесно:

Теорема о факторизации матриц гамильтониана. Пусть функции ψ_{nai} и $\psi_{n'a'i'}$ суть партнеры в базисах неприводимых представлений Γ_a и $\Gamma_{a'}$ группы гамильтониана H . Тогда

- 1) $(\psi_{nai}, H\psi_{n'a'i'}) = 0$, если представления Γ_a и $\Gamma_{a'}$ неэквивалентны;
- 2) $(\psi_{nai}, H\psi_{n'a'i'}) = 0$, если индексы i и i' относятся к различным партнерам;
- 3) $(\psi_{nai}, H\psi_{n'a'i'})$ не зависит от индекса i .

Эта теорема о факторизации полезна, конечно, главным образом при рассмотрении стационарных состояний системы. Переходы между последними вызываются, как правило, возмущениями другой симметрии, нежели симметрия основного гамильтониана (например, дипольные переходы в атоме вызываются электрическим полем электромагнитной волны). Поэтому представляет большой интерес также следующий матричный элемент:

$$(\psi_{nai}, M_{\beta j} \psi_{n'a'i'}). \quad (4.32)$$

Здесь $M_{\beta j}$ — оператор возмущения. Будем считать, что он преобразуется*) по j -му ряду неприводимого представления Γ_β группы, связанной с состояниями ψ_{nai} . Ниже мы увидим, что любое возмущение M можно однозначно представить в виде линейной комбинации слагаемых $M_{\beta j}$. Укажем сначала результат вычисления матричного элемента (4.32), а затем кратко остановимся на промежуточных этапах расчета.

*) Легко показать, что операторы с указанными трансформационными свойствами определяются равенством

$$P(R) M_{\beta j} P(R)^{-1} = \sum_{j'} \Gamma_\beta(R)_{j'j} M_{\beta j'}$$

(ср. с уравнением (4.27)).

Обобщенное правило отбора. Пусть ψ_{nai} , $\psi_{n'a'i'}$ и $M_{\beta j}$ суть партнеры в базисах неприводимых представлений некоторой группы. Тогда (строго)

$$(\psi_{nai}, M_{\beta j} \psi_{n'a'i'}) = 0, \tag{4.33}$$

если представление прямого произведения $\Gamma_{\alpha}^* \times \Gamma_{\beta} \times \Gamma_{\alpha'}$ не содержит тривиального представления Γ_1 .

Доказательство этой теоремы основано на другом очень важном и полезном следствии теории представлений: $n_{\alpha} n_{\alpha'}$ возможных произведений базисных функций $\psi_{ai} \psi_{\alpha'i'}$ неприводимых представлений Γ_{α} и $\Gamma_{\alpha'}$ образуют базис представления $\Gamma_{\alpha} \times \Gamma_{\alpha'}$. Если это представление приводимое, то можно найти такие линейные комбинации функций $\psi_{ai} \psi_{\alpha'i'}$, которые составляют базисы $\Psi_{\beta j}$ неприводимых представлений, содержащихся в $\Gamma_{\alpha} \times \Gamma_{\alpha'}$:

$$\Psi_{\beta j} = \sum_{\alpha\alpha'ii'} (\alpha\alpha'ii' | \beta j) \psi_{ai} \psi_{\alpha'i'} \tag{4.34}$$

(в случае полной группы вращений названные линейные комбинации определяются коэффициентами Клебша — Гордана).

В дальнейшем равенство (4.34) будет использоваться для более прикладных целей. Сейчас, однако, мы воспользуемся им для доказательства теоремы (4.33), считая, что в принципе можно использовать функции $M_{\beta j}$ и $\psi_{n'a'i'}$ для построения базисов некоторого неприводимого представления Γ_{γ} :

$$\Psi_{\gamma k} = \sum_{\alpha\beta i'j} (\alpha'\beta i'j | \gamma k) M_{\beta j} \psi_{n'a'i'}. \tag{4.35}$$

Обращая это равенство, имеем

$$M_{\beta j} \psi_{n'a'i'} = \sum_{\gamma k} (\gamma k | \alpha'\beta i'j) \Psi_{\gamma k}, \tag{4.36}$$

где $(\gamma k | \alpha'\beta i'j)$ — элементы матрицы, обратной $(\alpha'\beta i'j | \gamma k)$. Отметим, что, в зависимости от произведения представлений $\Gamma_{\beta} \times \Gamma_{\alpha'}$, α может либо появиться, либо не появиться в сумме по γ . В последнем случае все скалярные произведения

$$(\psi_{nai}, \Psi_{\gamma k}) \tag{4.37}$$

равны нулю, так же как и матричные элементы (4.32). (Тот факт, что скалярное произведение (4.37) равно нулю, легко доказать, полагая в теореме о факторизации $H = 1$. Мы вправе это сделать, так как при доказательстве названной теоремы

использовалась только коммутативность операторов H и P .) Остается только показать, что если произведение представлений $\Gamma_\alpha^* \times \Gamma_\beta \times \Gamma_{\alpha'}$ не содержит Γ_1 , то произведение представлений $\Gamma_\beta \times \Gamma_{\alpha'}$ не содержит Γ_α . Доказательство этого утверждения предоставляется читателю.

4.3. Построение базисных функций

Читатель, естественно, может быть недоволен тем обстоятельством, что, хотя его и познакомили с двумя очень полезными теоремами, пользоваться ими он может с трудом, ибо неизвестно, как найти истинные функции неприводимого представления. У него может даже сложиться впечатление (почерпнутое из литературы), что базисные функции находят либо по догадке, либо если повезет, либо, наконец, с помощью черной магии. Черная магия, действительно, дает нам корректный метод, и ее секреты можно сформулировать следующим образом. Строят проекционный оператор (из унитарного неприводимого представления)

$$O_\alpha^{pq} = \frac{n_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{pq}^* P(R). \quad (4.38)$$

Этот оператор порождает базисные функции представления Γ_α , действуя на любую функцию F , для которой вообще определена операция $P(R)F$. Таким путем можно получить и тривиальный результат, $O_\alpha^{pq}F = 0$, но это — только неудобно, но не некорректно. Более точно это можно сформулировать следующим образом.

Проектирование базисных функций. Множество функций $O_\alpha^{pq}F$, где F — произвольная функция координат, на которую действует O_α^{pq} (q фиксировано), образует базис представления Γ_α . Более того, функции $O_\alpha^{pq}F$ принадлежат p -му ряду. (Замечание: функция $O_\alpha^{pq}F$ может тождественно равняться нулю; нельзя, например, спроектировать d -функцию на s -функцию.)

Эта теорема доказывается в лоб. Покажем, что равенство (4.17) справедливо для функций

$$\psi_{\alpha i} \equiv \frac{n_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{iq}^* P(R) F = O_\alpha^{iq} F. \quad (4.39)$$

Действительно,

$$\begin{aligned}
 P(S) \Psi_{\alpha i} &= \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{i q}^* P(SR) F = \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_T \Gamma_{\alpha}(S^{-1}T)_{i q}^* P(T) F = \\
 &= \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_T \sum_I \Gamma_{\alpha}(S^{-1})_{i j}^* \Gamma_{\alpha}(T)_{j q}^* P(T) F = \\
 &= \sum_I \Gamma_{\alpha}(S)_{j i} \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_T \Gamma_{\alpha}(T)_{j q}^* P(T) F = \\
 &= \sum_I \Gamma_{\alpha}(S)_{j i} O_{\alpha}^{j q} F = \sum_I \Gamma_{\alpha}(S)_{j i} \Psi_{\alpha j}. \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

Здесь мы всюду пользовались свойством унитарности; читатель легко сам переписет проекционный оператор для неунитарного случая.

Простой пример применения проекционной техники дает нам группа второго порядка, состоящая из единичного оператора и оператора инверсии по одной переменной. Такая группа имеет два неприводимых представления:

	R		
Γ		E	J
Γ_1		1	1
Γ_2		1	-1

Пользуясь оператором O_{α}^{pq} , легко найти функции с симметрией Γ_1 и Γ_2 . Пусть $f(x)$ — произвольная функция; тогда

$$O_1^{11} f(x) = \frac{1}{2} [\Gamma_1(E)_{11}^* P(E) f(x) + \Gamma_1(J)_{11}^* P(J) f(x)], \quad (4.41)$$

$$O_2^{11} f(x) = \frac{1}{2} [\Gamma_2(E)_{11}^* P(E) f(x) + \Gamma_2(J)_{11}^* P(J) f(x)]. \quad (4.42)$$

Так как $P(E) f(x) = f(x)$ и $P(J) f(x) = f(-x)$, эти равенства принимают вид

$$O_1^{11} f(x) = \frac{1}{2} [f(x) + f(-x)] \quad \text{и} \quad O_2^{11} f(x) = \frac{1}{2} [f(x) - f(-x)].$$

Удобно вместо длинных названий «функция с симметрией Γ_1 » или «функция с симметрией Γ_2 » говорить просто о «четных» или «нечетных» функциях.

Множитель n_{α}/g не гарантирует нормировку базисных функций в обычном квантовомеханическом смысле, и соответствующее

условие всегда должно проверяться. Однако и в настоящем виде проекционный оператор имеет ряд полезных свойств:

$$1) \quad O_{\alpha}^{pq} O_{\beta}^{rs} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{qr} O_{\alpha}^{ps}. \quad (4.43)$$

Например,

$$(O_{\alpha}^{pp})^2 = O_{\alpha}^{pp}. \quad (4.44)$$

2) Оператор O может обратить функцию в нуль или поменять местами партнеров базиса,

$$O_{\alpha}^{ij} \psi_{\beta k} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} \psi_{\alpha i}. \quad (4.45)$$

3) Если на произвольные функции F и F' подействовать оператором O , то

$$(O_{\alpha}^{pq} F, O_{\beta}^{rs} F') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{pr} (F, O_{\alpha}^{qs} F'). \quad (4.46)$$

Заметим, наконец, что существует более сжатая форма записи проекционного оператора. Пользуясь ею, нельзя сразу определить, по какому ряду представления преобразуется данная спроектированная функция. Однако эта сжатая форма позволяет пользоваться таблицами характеров, которые более доступны, чем полные представления*). Введем величины $O_{\alpha} = = \text{Sp } O_{\alpha}^{pq} = \sum_p O_{\alpha}^{pp}$. Тогда

$$O_{\alpha} F = \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_R \sum_p \Gamma_{\alpha}(R)_{pp}^* P(R) F = \frac{n_{\alpha}}{g} \sum_R \chi_{\alpha}(R)^* P(R) F. \quad (4.47)$$

Этот оператор особенно полезен, когда надо исключить какие-либо возможности. Так, например, если правая часть (4.47) равна нулю, то функция F не имеет элементов, преобразующихся по представлению Γ_{α} . Характеры проекционных операторов (в сочетании с некоторой долей интуиции) составляют едва ли не самое эффективное средство построения базиса при решении конкретных задач.

Литература

1. В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963, § 17.
2. J. S. Lomont, Applications of Finite Groups, New York, 1959, p. 312.
3. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, Properties of the Thirty-two Point Groups, Cambridge, Mass., 1963.

*) В книге [2] можно найти сведения, необходимые для построения неприводимых представлений большинства точечных групп, интересных в теории твердого тела. Более полные таблицы даны в книге [3]. (См. также Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, Нерелятивистская теория, изд. 2-е, Физматгиз, 1963. — *Прим. ред.*.)

ГЛАВА 5

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ТЕОРИИ НЕПРЕРЫВНЫХ ГРУПП

До сих пор мы ограничивались рассмотрением групп, содержащих конечное число элементов. В квантовой механике, однако, весьма важны и группы бесконечного порядка. Например, непрерывные группы двумерных и трехмерных вращений играют очень существенную роль при описании атомов и двухатомных молекул, как свободных, так и находящихся в кристаллическом поле. Мы не будем здесь излагать математический аппарат теории непрерывных групп и их представлений. Ограничимся только упоминанием некоторых полезных результатов, сопровождая их, в лучшем случае, краткими пояснениями полуинтуитивного характера. При этом будет существенно предполагаться предварительное знакомство читателя с элементарной квантовой теорией момента количества движения.

Группа двумерных вращений описывает всевозможные повороты системы на угол φ вокруг фиксированной оси. Очевидно, эта группа абелева. Она имеет только одномерные неприводимые представления, как и соответствующие конечные группы. Пусть $\chi(\varphi)$ есть характер вращения на угол φ . Тогда должны выполняться равенства

$$\chi(\varphi_1)\chi(\varphi_2) = \chi(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (5.1)$$

и

$$\chi(2\pi) = \chi(0) = 1. \quad (5.2)$$

Поэтому представления имеют вид

$$\chi(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad (5.3)$$

где

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.4)$$

Существует бесконечное счетное множество таких одномерных представлений. Одна из теорем, справедливых для конечных групп, в данном случае явно не выполняется: имеется континуум элементов (классов) и только счетное множество неприводимых представлений. К этому примеру мы будем обращаться и при исследовании представлений группы трехмерных вращений.

Хорошо известно, что бесконечно малые вращения складываются векторно [1], хотя конечные вращения ведут себя совсем иначе. Это отражается в том факте, что оператор бесконечно малого вращения вокруг оси ξ , определяемой направляющими косинусами l, m, n , можно записать в следующем виде:

$$l\xi = ll_x + ml_y + nl_z. \quad (5.5)$$

Здесь I_x, I_y, I_z — операторы бесконечно малых вращений вокруг трех координатных осей. Можно показать [2], что конечный поворот на угол α вокруг оси ξ записывается в виде *)

$$R_{\alpha\xi} = e^{i\alpha I_\xi}, \quad (5.6)$$

где экспоненциальный оператор следует понимать в смысле обычного разложения:

$$e^{i\alpha I_\xi} = 1 + i\alpha I_\xi + \frac{(i\alpha I_\xi)^2}{2!} + \dots \quad (5.7)$$

Операторы бесконечно малого вращения подчиняются следующим коммутационным соотношениям:

$$I_x I_y - I_y I_x = i I_z. \quad (5.8)$$

Остальные соотношения можно получить из (5.8) циклической перестановкой индексов. (Напомним об аналогичных соотношениях для компонент момента количества движения.) Если ввести «операторы сдвига» I_+, I_- , определяемые равенствами

$$I_+ = I_x + i I_y, \quad (5.9)$$

$$I_- = I_x - i I_y, \quad (5.10)$$

то соотношения (5.8) можно переписать в виде

$$I_z I_+ - I_+ I_z = I_+, \quad (5.11)$$

$$I_z I_- - I_- I_z = -I_-, \quad (5.12)$$

$$I_+ I_- - I_- I_+ = 2I_z. \quad (5.13)$$

Неприводимые представления группы трехмерных вращений мы получим, рассматривая произвольное конечное векторное пространство (множество функций), инвариантное относительно элементов этой группы, и выбирая в нем неприводимые базисные системы (множества «партнеров»). Очевидно, достаточно ограничиться явным рассмотрением только операторов I_x, I_y и I_z (или I_\pm и I_z), так как любое вращение можно записать с их помощью. Выберем партнеров неприводимых представлений группы двумерных вращений вокруг оси z . Если функция ψ^m есть базис m -го представления, то

$$R_{\varphi, z} \psi^m = e^{im\varphi} \psi^m. \quad (5.14)$$

*) Следуя обозначениям гл. 3, мы должны были бы написать

$$P(R_{\alpha\xi}) = e^{i\alpha P(I_\xi)}$$

и придерживаться таких обозначений во всей этой главе. При этом, однако, появилось бы слишком много символов.

Используя (5.6), получаем отсюда

$$e^{i\varphi I_z} \psi^m = e^{im\varphi} \psi^m. \quad (5.15)$$

Разложение (5.15) с точностью до членов первого порядка дает

$$I_z \psi^m = m \psi^m. \quad (5.16)$$

Пользуясь операторами сдвига и соотношениями (5.11), можно показать, что из условия (5.12) вытекают равенства

$$I_z(I_+ \psi^m) = (I_+ I_z + I_+) \psi^m = (m+1)(I_+ \psi^m) \quad (5.17)$$

и

$$I_z(I_- \psi^m) = (m-1)(I_- \psi^m). \quad (5.18)$$

Таким образом, если функция ψ^m преобразуется по m -му представлению, то $I_{\pm} \psi^m$ — по $(m \pm 1)$ -му.

Будем приводить конечномерное пространство по отношению к группе двумерных вращений. При этом в рассматриваемом множестве будет функция, отвечающая максимальному значению m . Обозначим это значение через j , а саму функцию — через ψ_j^j . Так как пространство инвариантно относительно всех вращений, то функция $I_+ \psi_j^j$, преобразующаяся по $(j+1)$ -му представлению, также принадлежит этому пространству. Это может означать лишь, что $I_+ \psi_j^j = 0$. Тогда для определения последовательности функций $\psi_j^{j-1}, \psi_j^{j-2}, \dots$ можно использовать оператор I_- . Как и в теории момента количества движения [3], можно показать, что названная последовательность обрывается на функции ψ_j^{-j} , так как $I_- \psi_j^{-j} = 0$. Прямые вычисления показывают, что эти базисы связаны следующими соотношениями:

$$I_+ \psi_j^m = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \psi_j^{m+1}, \quad (5.19)$$

$$I_- \psi_j^m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \psi_j^{m-1}, \quad (5.20)$$

$$I_z \psi_j^m = m \psi_j^m. \quad (5.21)$$

Функции, определяемые равенствами (5.19) — (5.21), иногда называют стандартными базисами полной группы вращений. Функции ψ_j^m ортонормированы, ибо они преобразуются по различным представлениям группы двумерных вращений. Определенное таким путем $(2j+1)$ -мерное пространство функций $\psi_j^j, \psi_j^{j-1}, \dots, \psi_j^{-j}$ инвариантно относительно преобразований I_+, I_- и I_z , а потому и относительно всех вращений. Ясно, что такое пространство неприводимо. Следовательно, мы нашли базис $(2j+1)$ -мерного неприводимого представления группы трехмерных вращений. При этом индекс j принимает только целочисленные

значения, поскольку мы исходили из представлений двумерной группы. Это означает, что при вращении R векторы связаны равенством

$$R\psi_j^m = \sum_{m'} D_{m'm}^{(j)}(R) \psi_j^{m'}, \quad (5.22)$$

аналогичным формуле (4.17) для конечных групп.

Матричные элементы и характеры рассматриваемых представлений удовлетворяют соотношениям ортогональности, представляющим собой прямое обобщение аналогичных соотношений для конечных групп. Именно:

$$\int D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\nu)}(R)^* d\tau_g = \frac{1}{d_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ik} \delta_{jl} \int d\tau_g \quad (5.23)$$

и

$$\int \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R)^* d\tau_g = \delta_{\mu\nu} \int d\tau_g. \quad (5.24)$$

В формуле (5.22) представления группы вращений и соответствующие матричные элементы обозначены по традиции через $D^{(j)}$. Размерность m -го представления равна d_μ ; элемент интегрирования $d\tau_g$ определяется через параметры непрерывной группы и их дифференциалы.

Легко найти классы и характеры группы вращений. Рассмотрим вращение вокруг оси ξ на угол φ , обозначив его через $R_{\varphi\xi}$. Пусть преобразование $R(S)$ переводит ось ξ' в ξ . Тогда справедливо соотношение

$$R^{-1}(S) R_{\varphi\xi} R(S) \equiv R_{\varphi\xi'}. \quad (5.25)$$

Равенство (5.25) вытекает из того, что преобразование $R(S)$ переводит ось ξ' в ξ , $R_{\varphi\xi}$ осуществляет вращение на угол φ вокруг оси ξ , а $R^{-1}(S)$ возвращает ось в ее первоначальное положение. Следовательно, все вращения на один и тот же угол принадлежат одному классу полной группы вращений. Наиболее простое из них есть вращение $R_{\varphi z}$ вокруг оси z . Так как для любого представления

$$R_{\varphi z} \psi_j^m = e^{im\varphi} \psi_j^m,$$

то

$$\chi^j(\varphi) = \sum_m D_{mm}^{(j)}(R_{\varphi z}) = \sum_{m=-j}^j e^{im\varphi} = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}. \quad (5.26)$$

В частности, следует отметить базис неприводимых представлений полной группы вращений, задаваемый сферическими гармониками. Последние появляются в теории атомных спектров как

решения угловой части уравнения Шредингера, получаемого после разделения переменных:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y(\theta, \varphi). \quad (5.27)$$

Здесь θ и φ — обычные полярные углы, а l — целое положительное число или нуль. Оператор в уравнении (5.27) представляет собой не что иное, как угловую часть оператора Лапласа. Он инвариантен относительно вращений, поэтому его собственные функции Y образуют базис представления группы вращений. Размерность представления $D^{(l)}$ равна $(2l+1)$, а партнеры базиса суть сферические гармоники

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (5.28)$$

Здесь N_{lm} — нормировочный множитель, $P_l^{lm}(\cos \theta)$ — присоединенная функция Лежандра. Индекс m пробегает значения $l, l-1, \dots, -l$. При рассмотрении сферических гармоник требуется известная осторожность в выборе фаз. В дальнейшем мы всегда будем следовать Кондону и Шортли [4] (см. гл. 2).

Следует подчеркнуть, что функция $r^l Y_l^m$ представляет собой полином l -го порядка относительно декартовых координат. Несколько первых сферических гармоник даны в табл. 11.1 (стр. 100) в декартовых координатах. Отметим, что переменные x, y, z преобразуются по представлению $D^{(l)}$, хотя и не как стандартные базисные векторы.

Группу трехмерных вращений можно до некоторой степени обобщить, составив ее прямое произведение на группу второго порядка C_2 , состоящую из операторов тождественного преобразования и инверсии, J . Последний меняет знаки прямоугольных координат. В результате получается так называемая группа вращений с отражениями, в которую входят теперь как собственные, так и несобственные вращения. Базис представления $D_{\pm}^{(l)}$ этой группы можно получить, вычислив новые векторы

$$(\psi_l^m)_{\pm} = \psi_l^m \pm J\psi_l^m. \quad (5.29)$$

Здесь функции ψ_l^m суть партнеры в базисе представления $D^{(l)}$. Принято называть функцию $(\psi_l^m)_+$ четной, а $(\psi_l^m)_-$ нечетной, так как первая сохраняет, а вторая меняет знак при инверсии. Следует отметить, что сферические гармоники Y_l^m могут дать только представления рассматриваемой группы четности $(-1)^l$. Очевидно, равенство (5.29) описывает операцию проектирования; при этом используется тот факт, что оператор J коммутирует

со всеми операторами R ; это и позволяет ограничить проекции подгруппой $\{E, J\}$ (ср. гл. 9).

Мы получили представление $D^{(l)}$ полной группы вращений из представлений $e^{im\varphi}$ группы двумерных вращений. По этой причине число l принимает только целые значения и все представления имеют нечетную размерность. Естественно возникает желание обобщить эти рассуждения так, чтобы получить и представления четной размерности $D^{(j)}$, где j — полуцелые числа. Однако, грубо говоря, если $j = n/2$, то m принимает полуцелые значения, и тогда

$$R_{2\pi, z} \psi_j^m = -\psi_j^m. \quad (5.30)$$

Представления, в которых базисные векторы меняют знак при повороте на угол 2π , называются *двузначными*. Очевидно, они не могут задаваться обычными функциями пространственных координат; соответствующие партнеры представляют собой *спиноры*. Эти двузначные представления группы вращений составляют главный предмет главы 6; в гл. 10 мы снова рассмотрим их с несколько иных позиций. Пока ограничимся лишь простым прагматическим утверждением, что во многих расчетах двузначные представления можно рассматривать просто как четномерные представления группы вращений.

Прямое произведение двух представлений полной группы вращений можно разложить на неприводимые, пользуясь стандартной техникой, развитой в теории конечных групп.

Перепишем равенство (5.26) в виде

$$\chi^j(\varphi) = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi} = \frac{e^{i(j+1)\varphi} - e^{-i\varphi}}{e^{i\varphi} - 1} = \sum_{m=-j}^j e^{im\varphi}. \quad (5.31)$$

Обозначим $e^{im\varphi}$ через α . Тогда характер представления прямого произведения $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ ($j_1 \geq j_2$) равен

$$\chi^{j_1}(\varphi) \chi^{j_2}(\varphi) = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \alpha^{m_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \alpha^{m_2} = \sum_{m_2} \alpha^{m_2} \frac{\alpha^{j_1+1} - \alpha^{-j_1}}{\alpha - 1}. \quad (5.32)$$

С другой стороны, поскольку представление прямого произведения должно выражаться в виде суммы неприводимых представлений, мы имеем

$$\chi^{j_1}(\varphi) \chi^{j_2}(\varphi) = \sum_j \chi^j(\varphi) = \sum_j \frac{\alpha^{j+1} - \alpha^{-j}}{\alpha - 1}. \quad (5.33)$$

Приравнивая правые части (5.32) и (5.33), получаем

$$\alpha^{j_1+j_2+1} + \alpha^{j_1+j_2} + \dots + \alpha^{j_1-j_2+1} - \alpha^{-(j_1-j_2)} - \dots - \alpha^{-(j_1+j_2)} = \sum_j (\alpha^{j+1} - \alpha^j). \quad (5.34)$$

Если в левой части (5.34) собрать попарно положительные и отрицательные члены, то станет ясно, что индекс j пробегает все значения от $j_1 - j_2$ до $j_1 + j_2$. Следовательно,

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = \sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} D^{(j)}. \quad (5.35)$$

Равенство (5.35) описывает, разумеется, не что иное, как хорошо известную векторную модель сложения моментов количества движения. Его следует сравнить с формальным соотношением теории конечных групп (3.22).

Методы теории групп позволяют пойти дальше этих простых результатов. Именно, оказывается возможным найти партнеров неприводимых представлений, входящих в представление произведения, выразив их в виде линейных комбинаций произведений исходных функций. Если функции $\psi_{j_1}^{m_1}$ образуют базис представления $D^{(j_1)}$, а $\psi_{j_2}^{m_2}$ — базис представления $D^{(j_2)}$, то пространство произведений $\psi_{j_1}^{m_1}, \psi_{j_2}^{m_2}$ инвариантно относительно $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$. Далее, партнеры в базисах неприводимых представлений произведения $D^{(j)}$ ($j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$) имеют вид

$$\psi_j^m = N_j \sum_{m_1, m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) \psi_{j_1}^{m_1} \psi_{j_2}^{m_2} \quad (5.36)$$

(ср. (4.34)).

Величины $(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)$ называются коэффициентами Клебша — Гордана, или коэффициентами Вигнера, или просто коэффициентами *векторной связи* [4]. Коэффициенты Клебша — Гордана с точностью до нормировочного множителя N_j однозначно определяются свойствами группы вращений. Они не зависят от конкретного вида функций $\psi_{j_1}^{m_1}, \psi_{j_2}^{m_2}$. Коэффициент отличен от нуля, только если $m_1 + m_2 = m$.

Мы ограничимся только этими сведениями о коэффициентах Клебша — Гордана. В книге [5] получено общее выражение для них и дан детальный анализ их свойств. Практически эта общая формула оказывается довольно громоздкой, и удобнее пользоваться краткими таблицами, содержащимися, например, в книге [6].

Постоянно обращают внимание на связь между неприводимыми представлениями полной группы вращений и компонентами момента количества движения в квантовой механике. Для

наших целей достаточно указать, в заключение этого раздела, что операторы бесконечно малых вращений I_x, I_y, I_z связаны с соответствующими компонентами оператора количества движения соотношениями типа $J_x = \hbar I_x$ и т. д. Представление $D^{(l)}$ при целом l соответствует $(2l + 1)$ вырожденным состояниям с квадратом орбитального момента, равным $l(l + 1)\hbar^2$; полуцелые двузначные представления связаны с наличием спина (последнему отвечает представление $D^{(l/2)}$). Партнеры в базисе представления $D^{(j)}$ суть вырожденные собственные функции, которые одновременно представляют собой собственные функции оператора момента количества движения.

Литература

1. Г. Голдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, 1957.
2. Б. Л. Ван-дер-Варден, Метод теории групп в квантовой механике, Харьков, 1938.
3. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959, гл. VI.
4. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949, гл. 3.
5. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.
6. В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963, Приложение I.

ГЛАВА 6

«ДВОЙНЫЕ» ГРУППЫ

Трактовка представления о спине приобретает элегантный и законченный характер только в рамках полностью релятивистской квантовой теории. Однако и в нерелятивистской физике спиновые эффекты столь распространены, что в течение многих лет успешно использовалось обобщение стандартного аппарата теории групп на случай частиц со спином. Эта процедура довольно утомительна и не очень очевидна. Например, в этом случае уже нельзя просто получать проекции волновых функций, пользуясь операторами, введенными в гл. 4. Функция

$$P(R)\psi(\mathbf{x}, \sigma) \stackrel{?}{=} \psi(R^{-1}\mathbf{x}, R^{-1}\sigma), \quad (6.1)$$

где \mathbf{x} обозначает пространственные, а σ — спиновые координаты частицы, не существует, так как выражение $R^{-1}\sigma$ не определено. Координаты σ могут принимать только конечный набор значений $m_s, m_s - 1, \dots, -m_s$. Оператор $P(R)$ необходимо заменить более общим, $O(R)$, причем (в случае частиц со спином $1/2$)

$$O(R)\psi(\mathbf{x}, \sigma) = \sum_{\sigma' = \pm 1/2} D^{(1/2)}(R)_{\sigma/2, \sigma'/2} \psi(R^{-1}\mathbf{x}, \sigma'). \quad (6.2)$$

Ниже мы увидим, что представляет собой матрица $D^{(1/2)}$, и рассмотрим математические соображения, позволяющие учесть наличие спинового момента количества движения в рамках общей схемы гл. 5.

Все дальнейшее представляет собой, в сущности, конспект некоторых разделов книги Вигнера [1]. Мы даем ссылки на соответствующие ее главы и параграфы, настоятельно рекомендуя читателю обратиться к ним для более детального ознакомления.

В предыдущих главах мы рассмотрели группу собственных вращений $R(3)$. Элементы ее, R , преобразуют одну совокупность координат (x_1, x_2, x_3) в другую (x'_1, x'_2, x'_3) с помощью трехмерной ортогональной матрицы (3×3) . Существует и более компактный способ выполнить то же преобразование с помощью двумерной матрицы (2×2) . Прежде всего, однако, надо обратить внимание на три существенных обстоятельства ([1], § 15.3):

а) Матрица, преобразующая вещественный вектор в вещественный, вещественна.

б) Матрица 0 унитарна, если она оставляет неизменной длину любого вектора v :

$$(v, v) = (0v, 0v). \quad (6.3)$$

в) Наиболее общая форма двумерной унитарной матрицы с детерминантом, равным единице (двумерной унитарной унимодулярной матрицы), есть

$$u = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (6.3a)$$

Рассмотрим теперь спиновые матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

Матрица

$$h = r \cdot \sigma = \begin{pmatrix} -z & x + iy \\ x - iy & z \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

эрмитова, если значения r вещественны. С помощью унитарной, унимодулярной матрицы u ее можно преобразовать в новую матрицу h' того же вида:

$$uhu^+ = h' = \begin{pmatrix} -z' & x' + iy' \\ x' - iy' & z' \end{pmatrix} = r' \cdot \sigma. \quad (6.6)$$

Как показывает прямое вычисление, компоненты вектора r' даются равенством

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2}) & \frac{1}{2}i(a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2}) & a^*b^* + ab \\ \frac{1}{2}i(a^{*2} - a^2 + b^2 - b^{*2}) & \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2}) & i(a^*b^* - ab) \\ -(a^*b + ab^*) & i(a^*b - ab^*) & aa^* - bb^* \end{pmatrix}}_{R_u} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Матрица R_u зависит от элементов u и характеризуется следующими свойствами:

а) Матрица R_u вещественна, если вещественны x, y, z . *Доказательство:* если x, y, z вещественны, то матрица h' эрмитова

и координаты x', y', z' вещественны; далее остается лишь воспользоваться формулами (6.3а).

б) Матрица R_u описывает вращение. *Доказательство:* $\det h = \det h'$, следовательно $|r| = |r'|$.

в) $\det R_u = 1$. *Доказательство:* при $u \rightarrow 1$ $\det R_u \rightarrow 1$. В силу свойства (б) достаточно вычислить только какое-нибудь одно значение $\det R_u$.

Из сказанного следует, что, задавая унитарную унимодулярную матрицу u , мы полностью определяем вращение в трехмерном пространстве. Для этого всегда нужны три пара-

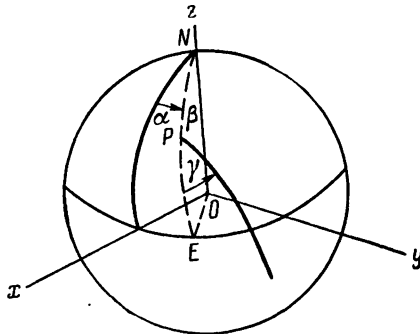


Рис. 6.1. Эйлеравы углы. Сначала производится поворот сферы на угол α вокруг оси z , затем — на угол β вокруг оси, перпендикулярной к плоскости NOE , и, наконец, на угол γ вокруг оси OP .

метра: два из них определяют положение оси вращения, а третий дает угол поворота. Из четырех параметров, входящих в матрицу u , свободны три, так как вещественные и мнимые части величин a и b связаны условием (6.3а).

Хотя матрица R_u однозначно определяется через u с помощью упомянутой выше трехмерной матрицы, обратное неверно. Из формы последней матрицы видно, что обе матрицы, u и $-u$, приводят к одной и той же матрице $R_{\pm u}$. Следовательно, задавая

вращение $\{\alpha\beta\gamma\}$, можно вычислить матрицу u только с точностью до знака:

$$u = \pm \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i(\alpha+\gamma)} \cos \frac{1}{2}\beta & -e^{-\frac{1}{2}i(\alpha-\gamma)} \sin \frac{1}{2}\beta \\ e^{\frac{1}{2}i(\alpha-\gamma)} \sin \frac{1}{2}\beta & e^{\frac{1}{2}i(\alpha+\gamma)} \cos \frac{1}{2}\beta \end{pmatrix}. \quad (6.8)$$

Здесь $\{\alpha\beta\gamma\}$ суть эйлеровы углы вращения, которое описывается матрицей u (рис. 6.1); вывод формулы (6.8) дан в книге [1], § 15.4. Таким образом, группа матриц u находится в двузначном соответствии с $R(3)$:

$$\begin{array}{l} u \\ -u \end{array} \rangle R_u.$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} uu' &= u'' \rightarrow R_u R_{u'} = R_{u''}, \\ R_u R_{u'} &= R_{u''} \rightarrow uu' = \pm u''. \end{aligned}$$

Только наличие знака \pm и отличает группу унитарных унимодулярных матриц от просто нового представления трехмерной группы вращений $R(3)$.

Вернемся теперь к матричным представлениям группы унитарных унимодулярных матриц. Вигнер (§ 15.5) показал, что все представления *) $U(u)$ можно разделить на четные и нечетные соответственно условиям

$$U_{\text{чет}}(u) = U_{\text{чет}}(-u)$$

или

$$U_{\text{нечет}}(u) = -U_{\text{нечет}}(-u).$$

По этой причине четное неприводимое представление U будет неприводимым представлением группы $R(3)$, так как в этом случае знак определяется *единственным* образом:

$$D(R_u) D(R_{u'}) = D(R_{u''}) \rightarrow U_{\text{чет}}(u) U_{\text{чет}}(u') = U_{\text{чет}}(\pm uu') = U_{\text{чет}}(u'').$$

Можно показать, что существует только одно $(2l+1)$ -мерное неприводимое представление группы $R(3)$. Поэтому мы получим его, если вычислим *четное* $(2l+1)$ -мерное неприводимое представление группы унитарных унимодулярных матриц.

Однако в случае нечетных неприводимых представлений группы унитарных унимодулярных матриц неопределенность в

*) Наша латинская заглавная буква U соответствует готической заглавной букве \mathfrak{U} в книге Вигнера.

знаке остается; соответственно, здесь мы *не имеем* представлений группы $R(3)$. Тем не менее в этом случае обычно говорят о двузначных представлениях группы $R(3)$, ибо матрицы U можно расписать так, как это показано в табл. 6.1. Каждому

Таблица 6.1. Двузначные представления группы $R(3)$

Элементы матриц u		$\mathbb{1}$	$-\mathbb{1}$	u	$-u$	
Элементы группы $R(3)$		{000}		$R_u = \{\alpha\beta\gamma\}$		
<i>Название неприводимого представления группы $R(3)$</i>						
Целые или четные представления (нечетной размерности!)	$D^{(0)}$	$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$		1		1
	$D^{(1)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		$U_{\text{чет}}^{(1)}(u)$...
	⋮	⋮		⋮		⋮
	⋮	⋮		⋮		⋮
Полуцелые или двузначные или нечетные представления (четной размерности!)	$D^{(1/2)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$U_{\text{нечет}}^{(1/2)}(u)$	$-U_{\text{нечет}}^{(1/2)}(u)$...
	$D^{(3/2)}$	$\mathbb{1}_{4 \times 4}$	$-\mathbb{1}_{4 \times 4}$	$U_{\text{нечет}}^{(3/2)}(u)$	$-U_{\text{нечет}}^{(3/2)}(u)$...
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

вращению R_u , задаваемому углами $\{\alpha\beta\gamma\}$, отвечают две возможные представляющие матрицы четной размерности. Матрицы $U^{(j)}(u)$ вычислены в книге Вигнера (§ 15.6). Результат представлен ниже (см. (6.9)). Из него следует, что четные представления соответствуют целочисленным, а нечетные — полуцелым значениям j . По этому признаку и построена табл. 6.1.

$$U^{(j)}(u)_{mm'} = \sum_k (-1)^k \frac{V(j+m')!(j-m')!(j+m)!(j-m)!}{(j-m-k)!(j+m'-k)!k!(k+m-m')!} \times \\ \times a^{j-m-k} (a^*)^{j+m'-k} b^k (b^*)^{k+m-m'}. \quad (6.9)$$

В §§ 15.7, 15.8 и 15.9 Вигнер дает доказательство унитарности, неприводимости и единственности рассмотренных выше представлений. До сих пор последние выражались через параметры матриц u a , a^* , b , b^* (см. (6.3а)). Переходя к эйлеровым углам

(ср. (6.8)), мы получаем для всех как истинных, так и двузначных неприводимых представлений группы $R(3)$:

$$D_{mm'}^{(j)}(\{\alpha\beta\gamma\}) = \sum_k (-1)^k \frac{V \frac{(j+m')!(j-m')!(j+m)!(j-m)!}{(j-m-k)!(j+m'-k)!k!(k+m-m')!}}{\times} \times e^{i(m\alpha+m'\gamma)} \left(\cos \frac{1}{2}\beta\right)^{2j+m'-m-2k} \left(\sin \frac{1}{2}\beta\right)^{2k+m-m'}. \quad (6.10)$$

Основные свойства величин $D^{(j)}$ состоят в следующем:

а) Для полужелтых значений j знак $D^{(j)}$ не определен.

б) При целочисленных значениях j базис представления $D^{(j)}$ образуется сферическими гармониками Y_j^m .

в) $\text{Sp } D^{(j)} = \left[\sin \left(j + \frac{1}{2} \right) \epsilon \right] / \sin \frac{1}{2} \epsilon$, где ϵ — угол поворота, задаваемого эйлеровыми углами $\{\alpha\beta\gamma\}$ (как и было показано в гл. 5 при рассмотрении обычных представлений).

До сих пор при рассмотрении вращений R мы ограничивались только собственными вращениями. Как отмечает Вигнер в § 16.7, неприводимые представления группы $O(3)$ (группы трехмерных вращений с отражениями) можно получить из неприводимых представлений группы $R(3)$, составляя прямое произведение последних на неприводимые представления группы C_i , содержащей операторы тождественного преобразования и инверсии (J). Рассмотрим только истинные представления группы $R(3)$. Каждому из них ($D^{(j)}$) соответствуют два неприводимых представления группы $O(3)$, которые мы обозначим через $D_+^{(j)}$ и $D_-^{(j)}$. Знаки \pm обозначают «четность»:

Элемент группы $O(3)$	$\{\alpha\beta\gamma\}$	$J\{\alpha\beta\gamma\}$
Неприводимое представление $D_+^{(j)}$	$D^{(j)}(\{\alpha\beta\gamma\})$	$D^{(j)}(\{\alpha\beta\gamma\})$
Неприводимое представление $D_-^{(j)}$	$D^{(j)}(\{\alpha\beta\gamma\})$	$-D^{(j)}(\{\alpha\beta\gamma\})$

Поскольку оператор инверсии J коммутирует со всеми элементами группы $R(3)$, структура классов не меняется при инверсии, так же как и в двумерном случае (см. Вигнер, § 14.3). С другой стороны, оператор $J\{\alpha\beta\gamma\}$ принадлежит новому классу. При этом при всех углах $\{\alpha\beta\gamma\}$, отвечающих углу поворота ϵ , он остается в том же классе, что и $J\{\epsilon 00\}$, и т. д.

Коэффициенты Клебша — Гордана для внешнего произведения двух неприводимых представлений получены Вигнером в § 22.9. Мы имеем

$$D_p^{(j)} \times D_{p'}^{(j')} = \sum_{j''=|j-j'|}^{j+j'} D_{p''}^{(j'')}.$$

Здесь индекс p'' означает *плюс*, если $p = p'$, и *минус*, если $p \neq p'$. При вычислении коэффициентов Клебша — Гордана (формула (5.36)) используются только алгебраические свойства представления $D^{(j)}$ (например, равенства (6.10)); следовательно, эти соотношения будут справедливыми и для полужелых значений j .

Вернемся теперь к новым операторам $O(R)$, введенным в начале этой главы (см. (6.2)). Заметим, что в то время как группа операторов $P(R)$ изоморфна группе обычных вращений, группа $O(R)$ изоморфна группе унитарных унимодулярных матриц. Поскольку операторы $O(R)$ не играют существенной роли при решении задач, связанных с симметрией твердого тела, мы отсылаем читателей, интересующихся ими, к книге Вигнера (гл. 20). Волновые функции систем с полужелыми значениями спина и сферически симметричными гамильтонианами можно классифицировать, в зависимости от их поведения при вращении, в соответствии с двузначными представлениями $D^{(1/2)}$, $D^{(3/2)}$ и т. д. К этим представлениям мы еще вернемся в гл. 10.

Литература

1. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.

ГЛАВА 7

СИММЕТРИЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМЫ МНОГИХ ЧАСТИЦ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕРЕСТАНОВКАМ

Опыт показывает, что волновая функция системы N одинаковых частиц либо *симметрична*, либо *антисимметрична* относительно перестановки индексов частиц. В первом случае частицы называют бозонами, во втором — фермионами. Слова «симметрична» и «антисимметрична» относятся здесь к изменению знака волновой функции при перестановке индексов двух частиц. Например, для симметричной функции, описывающей состояние системы четырех одинаковых частиц, справедливо равенство

$$\Psi_B(r_1, r_4, r_3, r_2) = \Psi_B(r_1, r_2, r_3, r_4), \quad (7.1)$$

в то же время для антисимметричной функции мы имеем

$$\Psi_F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = -\Psi_F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4). \quad (7.2)$$

Функции, стоящие в левых частях (7.1) и (7.2), получаются из исходных перестановкой индексов второй и четвертой частиц. Их можно записать в операторной форме как $P(T_{24})\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$. Оператор T_{24} действует на индексы частиц, и его можно рассматривать как частный случай более общего оператора перестановки

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ j_1 & j_2 & j_3 & \dots & j_N \end{pmatrix}, \quad (7.3)$$

который меняет частицу 1 на j_1 и т. д.

Простая перестановка частиц 2 и 4 записывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 4 & 3 & 2 \end{pmatrix} \equiv T_{24}. \quad (7.4)$$

Так как существует $N!$ возможных перестановок N объектов, мы можем построить $N!$ операторов типа (7.3). Для простоты мы будем часто писать вместо (7.3) символ R , понимая под ним любую из $N!$ перестановок. Тожественная перестановка записывается в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ 1 & 2 & 3 & \dots & N \end{pmatrix} \equiv E. \quad (7.5)$$

Легко показать, что операторы R образуют группу, которую называют симметрической.

Рассмотренные выше свойства симметрии и антисимметрии волновых функций легко включить в схему теории групп. Основная цель этой главы как раз и состоит в том, чтобы показать, как применяется в данном случае аппарат теории представлений конечных групп. При этом мы не будем подробно рассматривать способ составления симметризованных собственных функций систем нескольких частиц с заданными значениями момента количества движения и спина: хотя на этой задаче и можно было бы подробнее проиллюстрировать методы теории групп, она мало интересна для теории твердого тела.

Гамильтониан электронов любой многоатомной системы с неподвижными ядрами имеет вид

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (7.6)$$

Первый член в прямых скобках отвечает кинетической энергии i -го электрона, второй — его потенциальной энергии в поле

неподвижных ядер. Туда же можно включить и другие взаимодействия, зависящие от координат только одного электрона, например, спин-орбитальное взаимодействие или взаимодействия с внешними полями. Последнее слагаемое в формуле (7.6) описывает кулоновское взаимодействие электронов между собой. Независимо от возможной *пространственной* симметрии функции $V(\mathbf{r})$ видно, что гамильтониан (7.6) обладает еще одним типом симметрии, связанным с тождественностью частиц. Именно, *любая перестановка индексов частиц оставляет его неизменным*. Таким образом, для всех операторов перестановки R справедливо равенство $RH = H$. Из общих соображений гл. 4 немедленно следует, что можно ввести операторы $P(R)$, коммутирующие с H ; соответственно, важно работать с волновыми функциями, преобразующимися по неприводимым представлениям группы операторов $P(R)$. Такие функции можно найти с помощью проекционных операторов O_α^{pq} :

$$\Psi_{ap} = \frac{n_\alpha}{N!} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{pq}^* P(R) \Psi. \quad (7.7)$$

Здесь Ψ — *любая* функция координат, фигурирующих в гамильтониане (7.6). Практически это будет какая-нибудь функция, аппроксимирующая пространственную и спиновую собственную функцию H . Остается лишь найти неприводимые представления Γ_α симметрической группы.

Сделаем сначала два замечания по поводу предыдущего. Во-первых, хотя свойство перестановочной симметрии гамильтониана многих частиц было продемонстрировано на примере *электронов*, фактически существенна была только тождественность частиц. Следовательно, равенство (7.7) справедливо для любой системы или подсистемы N тождественных частиц. Во-вторых, почему мы *обязаны* работать с функцией типа (7.7)? Только для уверенности, что рассмотрены все существенные состояния системы. Рассмотрим, например, систему трех электронов. Пусть мы нашли функции нулевого порядка $\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, которые, по-видимому, диагонализуют гамильтониан системы H , но не обладают какой-либо специальной симметрией относительно перестановок. Ясно, что, взяв другой набор $\Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ тех же *функций*, но с переставленными индексами у частиц, мы получили бы те же диагональные элементы. Однако ставить здесь точку было бы неправильно, так как матричные элементы, связывающие эти два типа состояний,

$$\int \Phi_i^{(0)}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \mathbf{r}_3)^* H \Phi_j^{(0)}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_3 \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (7.8)$$

вполне могут быть отличными от нуля. Действительно, как правило, они не малы и характеризуют «обменную» энергию системы. Трудности, связанные с нахождением и вычислением таких диагональных матричных элементов, снимаются, если пользоваться функциями (7.7) с определенной перестановочной симметрией.

Пример системы трех частиц как раз удобен для иллюстрации неприводимых представлений симметрической группы. Существует $3! = 6$ возможных перестановок трех частиц:

$$E, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}, T_{23}, T_{31}, T_{12}. \quad (7.9)$$

Они образуют группу, изоморфную группе D_3 (гл. 1 и 3). Это видно сразу, так как все собственные вращения треугольника только меняют местами его углы (отметим их цифрами 1, 2, 3). Следовательно, элементы (7.9) можно обозначить буквами E, J, K, L, M, N , а соответствующие неприводимые представления даны в табл. 3.1 (стр. 24). Для того чтобы воспользоваться равенством (7.7), необходимо более тщательно определить оператор $P(R)$, чем это делается в гл. 4. По определению $P(R)F(R\mathbf{x}) = F(\mathbf{x})$, поэтому $P(R)F(\mathbf{x}) = F(R^{-1}\mathbf{x})$. Здесь через \mathbf{x} обозначена совокупность векторов $\{r_1 r_2 r_3\}$. Для примера можно рассмотреть матрицу

$$K = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

обратная ей матрица есть

$$K^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}.$$

Мы имеем

$$P \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \Phi(r_1 r_2 r_3) = \Phi \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} (r_1 r_2 r_3) \right] = \Phi(r_2 r_3 r_1). \quad (7.10)$$

Здесь Φ есть произвольная функция трех координат. Теперь легко найти базисные функции, пользуясь равенством (7.7) и неприводимыми представлениями группы D_3 . Мы получаем

$$\Psi_1(r_1 r_2 r_3) = \frac{1}{6} [\Phi(r_1 r_2 r_3) + \Phi(r_2 r_3 r_1) + \Phi(r_3 r_1 r_2) + \Phi(r_1 r_3 r_2) + \dots + \Phi(r_3 r_2 r_1) + \Phi(r_2 r_1 r_3)];$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_2(r_1 r_2 r_3) &= \frac{1}{6} [\Phi(r_1 r_2 r_3) + \Phi(r_2 r_3 r_1) + \Phi(r_3 r_1 r_2) - \Phi(r_1 r_3 r_2) - \\
 &\quad - \Phi(r_3 r_2 r_1) - \Phi(r_2 r_1 r_3)]; \\
 \Psi_{31}(r_1 r_2 r_3) &= \frac{1}{3} \left[\Phi(r_1 r_2 r_3) - \frac{1}{2} \Phi(r_3 r_1 r_2) - \frac{1}{2} \Phi(r_2 r_3 r_1) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \Phi(r_1 r_3 r_2) + \frac{1}{2} \Phi(r_3 r_2 r_1) - \Phi(r_2 r_1 r_3) \right]; \\
 \Psi_{32}(r_1 r_2 r_3) &= \frac{1}{3} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} \Phi(r_3 r_1 r_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi(r_2 r_3 r_1) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi(r_1 r_3 r_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi(r_3 r_2 r_1) \right]. \quad (7.11)
 \end{aligned}$$

Как отмечалось в гл. 4, эти функции не нормированы, даже если функция Φ была нормирована. Нормировку, однако, легко выполнить. Тем не менее функции Ψ взаимно ортогональны, что следует из общих теорем главы 4.

Функция Ψ_1 не меняет знака при перестановке индексов двух частиц. Три тождественные частицы, волновые функции которых «преобразуются по представлению Γ_1 группы перестановок», разумеется, известны в физике: их называют бозонами. Функция Ψ_2 меняет знак при перестановке индексов любых двух частиц. Частицы с волновыми функциями такого типа тоже известны. Это — фермионы. Однако ничего не известно о существовании частиц, поведение которых описывалось бы вырожденными функциями Ψ_{31} и Ψ_{32} . Они действительно подчинялись бы довольно странной «статистике».

Как это ни удивительно, эту иллюстративную трактовку системы трех частиц легко обобщить на случай системы из N частиц (где N велико), хотя число неприводимых представлений и становится при этом огромным. Дело в том, что симметрическая группа N -го порядка всегда имеет два легко различимых неприводимых представления. Одно из них есть тривиальное представление Γ_1 ; естественно, оно выделяет полностью симметричную волновую функцию. Другое представление, Γ_2 , одномерное. Оно таково, что $\Gamma_2(R)$ равно плюс или минус единице в зависимости от того, четное или нечетное число перестановок частиц содержится в R . Мы уже видели это на примере системы трех частиц. Действительно, элементы

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

представляют собой произведения двух более простых элементов T_{ij} ; это означает, что они отвечают перестановкам двух пар

частиц *). Из определения Γ_2 , которое мы только что дали, сразу видно, что это представление — неприводимое, и волновые функции, которые оно выделяет, отвечают свойствам фермионных систем. Волновая функция N фермионов имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_2 &\sim \frac{1}{N!} \sum_R \Gamma_2(R)^* P(R) \Phi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \sim \\ &\sim \frac{1}{N!} \sum_R (-1)^{p_R} P(R) \Phi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N), \end{aligned} \quad (7.12)$$

где p_R обозначает «четность» оператора R , т. е. число различных транспозиций, входящих в него. Пусть, в частности, Φ представляет собой произведение ортонормированных одноэлектронных волновых функций $\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)$. Тогда функцию Ψ_2 можно нормировать и записать в более привычной форме, в виде детерминанта Фоска — Слэтера:

$$\Psi_2 = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_R (-1)^{p_R} P(R) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) = \quad (7.13)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (7.14)$$

Пожалуй, существование базисной функции (7.14) убедительнее всего доказывает, что представление типа Γ_2 действительно существует для систем с любым числом частиц N . Пользуясь свойствами детерминантов, можно проверить, что функция (7.14) действительно служит базисом представления Γ_2 , определенного выше.

Ограниченный объем книги не позволяет нам продолжить рассмотрение свойств неприводимых представлений симметрических групп. Прекрасное изложение этого предмета можно найти в книгах [1—3].

*) Группа симметрии характеризуется следующим общим свойством: каждый элемент R можно представить в виде $R = \prod_{i < j} (T_{ij})^{k_{ij}}$, где $k_{ij} = 0$ или 1. (Отметим, что $T_{ij}^2 = E$.) Все элементы R с одинаковыми значениями $\sum_{i < j} k_{ij}$ принадлежат одному и тому же классу. Это сразу видно на примере группы D_3 . Элементы T_{ij} называются *транспозициями*.

Литература

1. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.
2. Л. Хаммермеш, Теория групп и ее применения к физическим проблемам, Изд. «Мир», 1966, гл. 7.
3. J. S. Lomont, Applications of Finite Groups, New York, 1959, Chapt. VII.

ГЛАВА 8**ТЕОРИЯ ГРУПП И СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ**

Часто бывает удобно представить сложный гамильтониан в виде суммы отдельных слагаемых,

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (8.1)$$

Здесь первый член H_0 обладает высокой симметрией и отражает наиболее важный вклад в энергию, так что изучение только его одного уже позволяет получить существенную информацию о системе. Остальные слагаемые рассматриваются как последовательные возмущения, хотя эффект, ими производимый, может быть и не малым.

Точные решения уравнения Шредингера с гамильтонианом H_0 часто не удается получить. Тем не менее можно найти приближенные решения, обладающие должной симметрией (для этой цели можно воспользоваться проекционной техникой). Переходя к сумме $H_0 + H_1$, мы получаем приближенный гамильтониан с другой (обычно более низкой) симметрией. Даже если мы знаем лишь приближенные собственные функции H_0 , их трансформационные свойства подскажут, как построить правильные линейные комбинации для описания следующего приближения. Так же поступают и в дальнейшем — до тех пор, пока все слагаемые в H не будут учтены или пока нам не надоест исследовать влияние оставшихся поправок.

Следует помнить, что обобщенная теория возмущений такого типа не гарантирует хороших численных результатов для энергии и волновых функций. Коль скоро точные решения для гамильтониана H_0 неизвестны, мы можем и не иметь дела с разложением по полной системе ортонормированных функций. Далее, не накладывая никаких ограничений на малость возмущения, мы не имеем гарантии быстрой сходимости. Однако соображения симметрии — точные, благодаря чему зачастую удается получить разумные выводы, пользуясь последовательно направленными волновыми функциями.

Хорошо известный пример, которому будет посвящена оставшая часть этой главы, дает нам теория LS -связи (связи Рассела — Сандерса) в применении к свободному атому или иону с N электронами и с зарядом ядра Z . Представим гамильтониан

системы в виде суммы:

$$H = H_0 + H_S + H_{HF}. \quad (8.2)$$

Здесь H_0 — орбитальная часть, не содержащая спиновых координат:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (8.3)$$

В формуле (8.3) индексы i, j нумеруют координаты электронов; r_i — расстояние от i -го электрона до ядра, r_{ij} — расстояние между i -м и j -м электронами. Штрих у двойной суммы означает, что надо исключить все слагаемые с совпадающими индексами ($i = j$). Далее, слагаемое H_S описывает часть гамильтониана, зависящую от спинов и не зависящую от координат ядер. Наиболее существенную роль в ней играет энергия обычного спин-орбитального взаимодействия, которая и будет рассмотрена ниже. Наконец, член H_{HF} содержит ядерный спин, ответственный за сверхтонкое расщепление. В дальнейшем мы им интересоваться не будем.

Точные собственные функции уравнения (8.3), как правило, найти не удается и приходится пользоваться приближенными методами. Особенно простой прием состоит в том, что решение ищут в виде произведения одноэлектронных волновых функций:

$$\psi = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (8.4)$$

Среднее значение энергии в таком состоянии, очевидно, есть

$$E = \frac{\int \psi^* H_0 \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (8.5)$$

Простой расчет с помощью вариационного принципа [1] показывает, что наилучшие одноэлектронные волновые функции представляют собой решения уравнений самосопряженного поля Хартри:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (8.6)$$

Здесь

$$V_i(\mathbf{r}_1) = \frac{-Ze^2}{r_1} + \sum_{j \neq i} \int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2. \quad (8.7)$$

Приближение Хартри рассматривает каждый электрон как независимо движущийся в усредненном поле, создаваемом всеми остальными электронами. При этом необходимо принимать

во внимание неявную связь между уравнениями (8.6) (она становится явной, если обратиться к соотношению (8.7)), с чем и связан термин «самосогласованное поле». Практически решение получается численным методом с помощью итераций, но даже и эта задача столь трудна, что требуются дальнейшие упрощения.

Заменяем теперь второе слагаемое в потенциале $V_i(\mathbf{r}_1)$ его средним значением по углам. Тогда получится то, что принято называть *приближением самосогласованного центрального поля*. Нам нет необходимости входить в технические детали процесса усреднения; достаточно просто обозначить вновь полученный усредненный потенциал через $V_{ci}(\mathbf{r}_1)$ и подставить его в уравнение (8.6) вместо $V_i(\mathbf{r}_1)$. Таким путем приходим к гамильтониану самосогласованного центрального поля:

$$H_c = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ci}(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (8.8)$$

Итак, мы получили приближенный гамильтониан с очень высокой симметрией. Он инвариантен относительно вращения каждой в отдельности из электронных координат \mathbf{r}_i . Собственные функции $\phi_{ci}(\mathbf{r})$ будут преобразовываться по неприводимым представлениям $D^{(l_i)}$ группы трехмерных вращений каждой из координат. Пользуясь трансформационными свойствами сферических гармоник (см. гл. 5), можем записать рассматриваемую волновую функцию в виде

$$\phi_{ci}(\mathbf{r}) = f_{n_i l_i}(r) Y_{l_i}^{m l_i}(\theta, \varphi). \quad (8.9)$$

Радиальные функции $f_{n_i l_i}(r)$ имеют $n_i - l_i - 1$ узлов ([2], § 32); орбитальный момент количества движения, соответствующий функции ϕ_{ci} , равен $\sqrt{l_i(l_i + 1)} \hbar$. Приближенные волновые функции и собственные значения энергии системы можно получить теперь, подставляя функции ϕ_{ci} в выражения (8.4) и (8.5). Пользуясь обычными спектроскопическими обозначениями для l_i , одну из таких мультипликативных функций можно символически записать в виде $1s^2 2s^2 2p 3s$ (для $N = 6$). «Показатель» при каждом из чисел nl показывает, сколько волновых функций с данными квантовыми числами фигурирует в рассматриваемом произведении. Заметим, что на обычные азимутальные квантовые числа отдельных электронов, m_{l_i} , никакие ограничения не накладываются.

Инвариантность гамильтониана H_c относительно вращений каждого из векторов \mathbf{r}_i означает, что при заданном значении l_i можно выбрать любую из $(2l_i + 1)$ -кратно вырожденных функ-

ций. Таким образом, обозначение типа $1s^2 2s^2 2p 3p$ относится к совокупности из

$$(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots (2l_N + 1) = \prod_{i=1}^N (2l_i + 1) \quad (8.10)$$

вырожденных состояний. Такая совокупность, взятая в целом, называется *конфигурацией*.

При исследовании собственных значений H_0 и кратностей вырождения соответствующих волновых функций задача состоит в том, чтобы выяснить, как снимается вырождение данной конфигурации и как смешиваются друг с другом волновые функции из разных конфигураций. Для начала будем рассматривать разность между орбитальным гамильтонианом и гамильтонианом центрального поля как возмущение, приводящее к так называемому электростатическому расщеплению. Иначе говоря, заметим, что благодаря слагаемым с r_{ij}^{-1} орбитальный гамильтониан H_0 не инвариантен относительно независимых вращений каждого из векторов r_i в отдельности; тем не менее он остается неизменным при одновременном вращении *всех* электронных координат. При преобразованиях симметрии, допускаемых гамильтонианом H_0 , рассмотренные только что мультипликативные функции преобразуются по произведению представлений:

$$D^{(l_1)} \times D^{(l_2)} \times \dots \times D^{(l_N)} = \sum_L C_L D^{(L)}. \quad (8.11)$$

Здесь $C_L \geq 0$ есть целое число. Значения L можно получить, разлагая произведение представлений на неприводимые компоненты. Например, для конфигурации $1s^2 2s^2 2p 3p$ значения L равны 2, 1, 0. Таким образом, при учете всех слагаемых в H_0 исходная конфигурация расщепляется на совокупности функций, отвечающих различным собственным значениям полного орбитального момента количества движения.

Пользуясь проекционной техникой, можно было бы построить линейные комбинации собственных функций гамильтониана центрального поля, преобразующиеся по представлению $D^{(L)}$. Практически, однако, удобнее прямо воспользоваться коэффициентами Клебша — Гордана (гл. 5). Мы будем действовать поэтапно, составив сначала линейную комбинацию произведений двух функций ϕ_{c_1} и ϕ_{c_2} :

$$\sum_{m_1, m_2} (l_1 l_2 m_1 m_2 | L_2 M_2) \phi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(r_2). \quad (8.12)$$

Эта комбинация должна преобразовываться по представлению

$$D^{(l_1)} \times D^{(l_2)} = \sum_{L_2=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} D^{(L_2)}. \quad (8.13)$$

Продолжая в том же духе и пользуясь значениями L_i на промежуточных этапах, придем к волновой функции, преобразующейся как базисный вектор типа M_L представления $D^{(L)}$:

$$\begin{aligned} \psi_{LM_L} = & \sum (l_1 l_2 \dots | L_2 \dots) (L_2 l_3 \dots | L_3 \dots) \dots \times \\ & \times (L_{N-1} l_N | LM_L) \phi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(r_1) \phi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(r_2) \dots \phi_{n_N l_N m_{l_N}}(r_N). \end{aligned} \quad (8.14)$$

Здесь $M_L = \sum_i m_{l_i}$; некоторые квантовые числа опущены.

Теперь мы уверены, что функции (8.14), полученные из одной лишь конфигурации, соответствующей самосогласованному центральному полю, обладают той же симметрией, что и собственные функции гамилтониана H_0 . Нет, однако, никакой уверенности в том, что эти функции будут хорошо аппроксимировать истинные и позволят получить хорошее приближение для собственных значений энергии. Другие конфигурации также могут содержать функции, преобразующиеся как M_L , базисные векторы представления $D^{(L)}$. Например, обе конфигурации $1s^2 2s^2 2p 3s$ и $1s^2 2s^2 2p 3d$ содержат состояния с $L = 1$ ($M_L = 1, 0, -1$). Нашу аппроксимацию для волновой функции можно улучшить, смешав ее с волновыми функциями других конфигураций (но с той же симметрией). Обычно это называют учетом *конфигурационного взаимодействия*. Обозначив первое приближение индексом нуль, получим для волновой функции $(2L + 1)$ -кратно вырожденного состояния

$$\psi_{LM_L}(r_1, \dots, r_N) = \alpha_0 \psi_{LM_L}^0 + \sum_{n \neq 0} \alpha_n \psi_{LM_L}^n. \quad (8.15)$$

Здесь сумма берется по всем остальным конфигурациям. Коэффициенты α_n следовало бы определять из вариационного принципа. Если, однако, конфигурация нулевого приближения выбрана удачно, а одноэлектронные функции не слишком плохие, то можно надеяться, что α_0 близко к единице, а остальные коэффициенты α_n очень малы. В дальнейшем будем считать, что это условие выполняется и, более того, слагаемыми с другими α_n можно вообще пренебречь, не совершая серьезной ошибки. Следует еще раз подчеркнуть, что в правую часть (8.15) могут давать вклад только функции с одним и тем же значением L (преобразующиеся по одному и тому же представлению $D^{(L)}$).

До сих пор мы совершенно не учитывали спина электронов. Его можно ввести как оператор момента количества движения s_i , отвечающий внутренней степени свободы каждого электрона.

Операторы полного спина и полного момента количества движения системы можно найти обычным способом (см. гл. 5 и 6):

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (8.16)$$

Поскольку гамильтониан H_0 не зависит от спина, наличие последнего можно учесть, просто умножив волновые функции ψ_{LM_L} на произведение одноэлектронных спиновых функций $u_{\mu i}$ (функция $u_{\mu i}$ отвечает пребыванию i -го электрона в состоянии со спиновым квантовым числом, равным μ). Таким образом, мы получаем

$$\Psi = \psi_{LM_L}(r_1 \dots r_N) u_{\alpha_1} u_{\beta_2} \dots u_{\nu_N}. \quad (8.17)$$

Функция $u_{\mu i}$ преобразуется по двумерному представлению $D^{(1/2)}$. Каждому значению i можно поставить в соответствие одну из двух спиновых функций («спин вверх» или «спин вниз»). Таким образом, функция (8.17) описывает 2^N -кратно вырожденное состояние и преобразуется по представлению

$$D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} \times \dots \times D^{(1/2)} = \sum_S C_S D^{(S)}, \quad (8.18)$$

где $C_S \geq 0$ — целое число. Как и раньше, линейную комбинацию U_{SM_S} произведений спиновых функций можно составить с помощью коэффициентов Клебша — Гордана. При этом волновая функция всей системы запишется в виде

$$\psi(LM_L SM_S) = \psi_{LM_L} U_{SM_S}. \quad (8.19)$$

Эта форма записи более предпочтительна, ибо она учитывает принцип Паули, о котором речь пойдет ниже. Вообще говоря, под влиянием спинового взаимодействия состояния (8.18) расщепляются на совокупность $(2L + 1)(2S + 1)$ раз вырожденных состояний (8.19), именуемых *термами*. В обычных спектроскопических обозначениях термы записывают в виде ^{2S+1}L , например 3D , причем полный орбитальный момент количества движения обозначается заглавными буквами (S, P, D, F, \dots).

Если конфигурационное взаимодействие невелико, то часть гамильтониана, зависящую от спина, с хорошей точностью можно записать в виде

$$H'_S = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (8.20)$$

Детальный вид функций $\xi(r_i)$ нас здесь не интересует (см. [2], гл. 10). Теперь гамильтониан уже не инвариантен относительно независимых вращений пространственных и спиновых координат; поскольку, однако, величина $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ преобразуется как обычный

скаляр, имеет место инвариантность относительно одновременного вращения координат и спинов. Несмотря на то, что спины отдельных электронов явно друг с другом не взаимодействуют, следует все же классифицировать состояния системы по полному спину S . Основания к этому — те же, что и при выборе формы (8.19) для волновой функции. Связь спина с орбитальным моментом вводится далее с помощью соотношения

$$D^{(L)} \times D^{(S)} = \sum_J D^{(J)}, \quad (8.21)$$

где

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (8.22)$$

Здесь J — полный момент количества движения. Ему отвечает состояние с $(2J + 1)$ -кратной степенью вырождения. Такое состояние называют *уровнем*; возникновение его связано со спино-орбитальным расщеплением термина. Каждый уровень обозначают символом $^{2S+1}L_J$. Так, например, $^3D \rightarrow ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$.

Волновые функции данного уровня представляют собой линейные комбинации

$$\psi(LSJM_J) = \sum_{M_L, M_S} (LSM_L M_S | JM_J) \psi(LM_L SM_S). \quad (8.23)$$

Конечно, более точное выражение для волновой функции могло бы содержать и другие термы с теми же значениями J и M_J . Поскольку все спиновые функции мы можем выбрать четными, четность собственных функций гамильтониана $H_0 + H'_S$ равна $(-1)^{\sum l_i} = (-1)^L$; только уровни одной и той же четности могут фигурировать в правой части (8.23).

Обратимся теперь к принципу исключения Паули и к протекающим из него важным физическим следствиям. Его можно сформулировать с полной ясностью, пользуясь простым языком теории групп.

Система N электронов может существовать только в состояниях, волновые функции которых преобразуются по антисимметричному представлению группы перестановок N объектов (группа P_N). Такая формулировка принципа Паули, конечно, идентична общеизвестной, согласно которой в одном и том же орбитальном состоянии не может находиться более двух электронов. Напомним, что названное представление есть одномерное представление группы порядка $N!$. Оно состоит из положительных и отрицательных единиц, отвечающих, соответственно, четным и нечетным перестановкам. Простейшая нормированная волновая функция, удовлетворяющая этим условиям, получается путем

проектирования простого произведения пространственной и спиновой функций:

$$\Psi = a_N \psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{R=1}^{N!} (-1)^{p_R} P(R) \phi_1(\mathbf{r}_1) u_{\alpha_1} \phi_2(\mathbf{r}_2) u_{\beta_2} \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) u_{\nu_N}. \quad (8.24)$$

Здесь ψ — мультипликативная функция,

$$a_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{R=1}^{N!} (-1)^{p_R} P(R)$$

— оператор, обычно называемый оператором антисимметризации; индекс R пробегает все возможные перестановки пространственных и спиновых координат электронов, число p_R указывает четность перестановки. Очевидно, a_N есть не что иное, как проекционный оператор, выбирающий антисимметричное представление группы перестановок (см. гл. 7). Волновую функцию (8.24) можно записать в виде детерминанта, составленного из одноэлектронных пространственных и спиновых функций:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) u_{\alpha_1} & \phi_2(\mathbf{r}_1) u_{\beta_2} & \cdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) u_{\beta_1} & \phi_2(\mathbf{r}_2) u_{\beta_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (8.25)$$

Для определения одноэлектронных функций, которые дают наилучшую детерминантную аппроксимацию собственных функций H_0 , следует воспользоваться вариационным принципом. Тогда оказывается, что пространственные части названных функций должны удовлетворять уравнениям Хартри — Фока [1].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + \sum_j \int |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j \parallel i} \left[\int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_j(\mathbf{r}_1) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_1). \quad (8.26)$$

В последнем члене левой части равенства (8.26) суммирование проводится только по тем электронам, спины которых параллельны спину i -го электрона. Этот член называется обменным. Именно он ответствен за нарушение инвариантности задачи относительно вращений отдельных спинов. Последнее обстоятельство как раз и вынуждает нас работать всегда с полным спином S и с представлением $D^{(S)}$,

Практически для решения уравнений (8.26) опять пользуются приближением центрального поля.

Условие антисимметрии волновых функций влечет за собой несколько непосредственных следствий. Во-первых, оно в $1/N!$ раз уменьшает число волновых функций, которые можно (или нужно) рассматривать. Ранее было показано, что конфигурация содержит всегда $2^N (2l_1 + 1) (2l_2 + 1) \dots (2l_N + 1)$ вырожденных состояний. Заметим, однако, что детерминант с двумя одинаковыми столбцами равен нулю. Следовательно, ни одна из допустимых конфигураций не может содержать две одноэлектронные функции с одним и тем же набором квантовых чисел. Например, у двух $1s$ -электронов спины должны быть антипараллельны (т. е. значения M_S должны быть различны). Принцип Паули не допускает также существования конфигурации $1s^3$. Действительно, в каждой оболочке (с заданным значением l) может находиться не более $2(2l + 1)$ электронов (это легко проверить прямым вычислением); с другой стороны, в полностью заполненной оболочке орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения обязательно равны нулю. Таким образом, условие антисимметрии волновой функции приводит к знакомой картине периодической системы элементов. Справедливость такой оболочечной модели дает нам весьма веские аргументы в пользу приближения центрального самосогласованного поля, следствием которого она является.

Дальнейшее уточнение расчетов, связанное с учетом электростатических поправок к приближению центрального поля, а также с учетом спин-орбитального взаимодействия, можно получить, пользуясь с самого начала антисимметричными волновыми функциями.

При этом четность, естественно, остается хорошим квантовым числом.

Литература

1. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949, Приложение.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, Нерелятивистская теория, изд. 2-е, Физматгиз, 1963.

ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ И ЕЕ ПОСЛЕДСТВИЯ

ГЛАВА 9

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

9.1. Определения и примеры

Точечной группой называется группа вращений и отражений, оставляющих некоторую точку инвариантной*). Очевидно, все оси вращения пересекаются в данной «точке», и все плоскости отражений ее содержат. Ясно, что все точечные группы представляют собой подгруппы группы трехмерных вращений и отражений.

Ось вращения называется осью n -го порядка (или n -кратной), если вокруг нее возможны повороты на угол $2\pi k/n$, где $k \leq n$, n и k — целые числа. Говорят, что две оси точечной группы эквивалентны, если в группе имеется элемент, переводящий одну из них в другую. Так же определяются и эквивалентные плоскости отражения. Читатель легко докажет, что повороты на один и тот же угол вокруг эквивалентных осей образуют класс; то же относится и к отражениям относительно эквивалентных плоскостей симметрии. Повороты на углы θ и $-\theta$ (т. е. на углы $2\pi k/n$ и $2\pi(n-k)/n$) вокруг одной и той же оси входят в один и тот же класс, если выполняется хотя бы одно из двух условий: либо рассматриваемая ось должна лежать в плоскости симметрии, либо группа должна содержать еще поворот на угол π вокруг оси, перпендикулярной к данной. Оси указанного типа называются двухсторонними. Таким образом, классификация точечных групп и их классов сводится к перечислению входящих в них неэквивалентных осей и плоскостей.

Эти определения удобно проиллюстрировать на примере куба (рис. 9.1). На рис. 9.1, *a* показаны эквивалентные оси четвертого порядка AB и CD ; EF и GH — эквивалентные оси второго порядка, пространственные диагонали IJ и KL — эквивалентные

*) Мы включаем сюда как собственные вращения, так и несобственные, получающиеся при последовательном применении операторов собственного вращения и инверсии. (В этой главе термин *inversion* удобнее переводить как инверсия, ибо термин «отражение» занят для описания отражения в плоскости. — *Прим. ред.*) Существует и более ограниченное определение понятия точечной группы кристалла (см. гл. 15).

оси третьего порядка. На рис. 9.1,б плоскости $A'B'C'D'$ и $E'F'G'H'$ — эквивалентные плоскости отражения; плоскости отражения $I'J'K'L'$ и $I'N'K'M'$ также эквивалентны друг другу, но не $A'B'C'D'$. Все оси симметрии — двухсторонние, так как они лежат в плоскостях отражения.

Точечную группу G , содержащую несобственные вращения, можно разложить на прямое произведение двух групп: точечной группы H , содержащей только собственные вращения, и группы C_i , в которую входят тождественное преобразование и инверсия J :

$$G = H \times C_i. \quad (9.1)$$

Каждому классу C группы H соответствуют два класса, C и JC , группы G . В частности, преобразование инверсии $J = EJ$

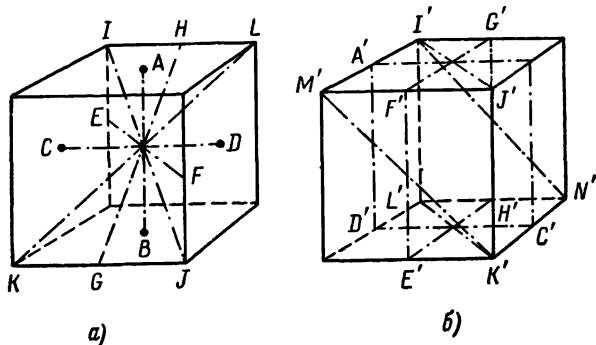


Рис. 9.1. Оси и плоскости симметрии куба.

само по себе образует класс. Пусть нам известны неприводимые представления группы H , $\Gamma_\alpha(A)$, где A — типичный элемент группы. Тогда неприводимое представление группы G можно получить, понимая под $\Gamma_\alpha(A)$ представление как A , так и JA . Обозначим множество всех представлений через Γ^+ , тогда

$$\Gamma_\alpha^+(A) = \Gamma_\alpha^+(JA) = \Gamma_\alpha(A). \quad (9.2)$$

Эти представления — четные относительно инверсии. Можно получить и второй набор неприводимых представлений группы G , Γ^- , нечетных относительно инверсии. Для этой цели надо положить (обозначая рассматриваемое множество представлений через Γ_α^-)

$$\Gamma_\alpha^-(A) = -\Gamma_\alpha^-(JA) = \Gamma_\alpha(A). \quad (9.3)$$

Поскольку в группе G число классов вдвое больше, чем в группе H , мы нашли таким путем все неприводимые представления. Обозначим символом $\{\chi\}$ всю таблицу характеров группы H . То-

гда таблицу характеров группы G можно схематически представить в виде

G	H	IH
Γ^+	$\{x\}$	$\{x\}$
Γ^-	$\{x\}$	$\{-x\}$

(9.4)

Рассмотрим теперь кратко некоторые простые, но важные для дальнейшего точечные группы конечного порядка, с которыми мы будем иметь дело при изучении свойств симметрии молекул и, особенно, твердых тел. Сейчас, по-видимому, уместно сделать несколько замечаний относительно обозначений. По этому вопросу в литературе царит полный хаос. Химики, кристаллографы и физики, занимающиеся твердым телом, пользуются, как правило, совершенно различными наборами символов для обозначения одной и той же группы, ее элементов, классов и представлений. По-видимому, полностью договориться между собой не могут даже два автора, работающие в одной и той же области. Всякая попытка ввести какое-то единообразие свелась бы в конце концов к введению еще одной системы обозначений. Поэтому мы можем лишь посоветовать читателю проявлять осторожность с обозначениями в любых задачах, связанных с теорией групп. Сами же мы постараемся выбрать обозначения так, чтобы они в основном согласовались с принятыми в классических работах по теории твердого тела, представленных в этой книге. Желательно также, чтобы они имели эвристическую ценность и наилучшим образом соответствовали предрассудкам авторов и их представлениям об удобстве. Известное представление о разном в обозначениях можно получить, рассматривая различные символы для неприводимых представлений некоторой группы, например, O_h (иногда ее обозначают также через $m\bar{3}m$ или $(4/m)\bar{3}(2/m)$). Для удобства сравнения в табл. 9.1 собраны обозначения, используемые разными авторами для десяти неприводимых представлений и классов данной группы.

Вращения на угол $2\pi/n$ мы будем обозначать символом C_n , а на углы $2\pi k/n$ ($k = 2, 3, \dots, n$) — символом C_n^k . Отражения в плоскости, содержащей главную (высшего порядка) ось симметрии, обозначаются через σ_v (v — вертикальная плоскость), а отражения в плоскостях, перпендикулярных к данной, — через σ_h (h — горизонтальная плоскость). В таблице характеров класс будет представляться типичным элементом с «коэффициентом», обозначающим число элементов в классе (например, символ $4C_2^2$

Таблица 9.1. Характеристики полной кубической группы *)

BSW	Химические	Lomont	VB	BSW										
				E	$3C_4^2$	$6C_4$	$16C_2$	$8C_3$	J	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$	
				Koster						I	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$8S_6$
				Bethé						J	$3IC_2$	$6IC_3$	$6IC_4$	$8IC_5$
Γ_1	A_{1g}	Δ_1	α	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_{2g}	Δ_2	β'	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
Γ_{12}	E_g	Δ_3	γ	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	0	-1
Γ'_{15}	T_{1g}	Δ_5	δ'	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	1	0
Γ'_{25}	T_{2g}	Δ_4	ε	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	1	0
Γ'_1	A_{1u}	...	α'	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_2	A_{2u}	...	β	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1
Γ'_{12}	E_u	...	γ'	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	0	1
Γ_{15}	T_{1u}	...	δ	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	1	0
Γ_{25}	T_{2u}	...	ε'	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	-1	0

обозначает класс из четырех элементов — вращений на углы $(2\pi/3) \times 2 = 4\pi/3$ вокруг оси третьего порядка). Несобственные вращения обозначаются просто через JC_n^k , где J — преобразование инверсии. Для самих групп мы будем пользоваться обозначениями Шенфлиса.

Группа C_n (C — циклическая) есть простая циклическая группа n -го порядка. В нее входят вращения на углы $2\pi k/n$ вокруг одной оси n -го порядка.

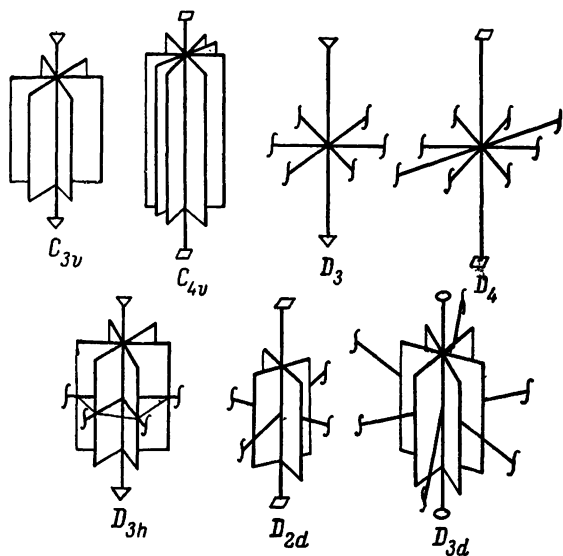


Рис. 9.2. Оси симметрии некоторых групп C_n и D_n (по Ландау и Лифшицу [2]).

Символ C_{nh} (h — горизонтальная плоскость) обозначает группу, получающуюся при добавлении к C_n горизонтальной плоскости симметрии, перпендикулярной к оси вращения. Это — абелева группа из $2n$ элементов.

C_{nv} (v — вертикальная плоскость) есть группа, которая кроме элементов группы C_n содержит также плоскость симметрии, проходящую через ось вращения. Наличие названной плоскости автоматически приводит к появлению еще $(n-1)$ плоскостей отражения, проходящих через ось n -го порядка и образующих друг с другом угол π/n . Эта группа — порядка $2n$.

Группа D_n получается из C_n присоединением к ней еще оси второго порядка, перпендикулярной к n -кратной оси. Подобно

C_{nv} , эта группа (порядка $2n$) содержит n осей второго порядка, пересекающихся под углом π/n .

Группа D_{nh} образуется при добавлении к элементам группы D_n плоскости отражения, проходящей через все оси второго порядка. Это автоматически приводит к появлению n вертикальных плоскостей симметрии. Названную группу (порядка $4n$) можно представить в виде прямого произведения $D_{nh} = D_n \times C_s$, где группа C_s содержит элементы E и σ_h . Для четных n ($= 2p$) можно также написать $D_{2p, h} = D_{2p} \times C_i$.

Группа D_{nd} (d — диагональ) получается, если к элементам группы D_n добавить вертикальные плоскости симметрии, делящие пополам углы между осями второго порядка группы D_n . Разумеется, добавив одну такую плоскость, мы тем самым вводим n плоскостей. Порядок группы D_{nd} равен $4n$.

Для иллюстрации на рис. 9.2 изображены элементы симметрии некоторых из указанных выше групп. Остальные точечные группы, к которым мы сейчас перейдем, часто объединяют под общим названием *кубических*. Смысл термина состоит в том, что оси и плоскости симметрии этих групп берутся из числа соответствующих элементов симметрии куба. Примеры кубических групп изображены на рис. 9.3.

Группа тетраэдра, T , состоит из осей симметрии правильного тетраэдра. Оси второго порядка можно рассматривать как проходящие через центры противоположных граней куба, а оси третьего порядка — как пространственные диагонали куба. Всего в этой группе 12 элементов.

Через T_d обозначается полная группа симметрии правильного тетраэдра. Ее можно получить из группы T , добавляя к последней плоскости симметрии, в каждой из которых должны лежать по одной из осей второго и третьего порядка. Названные плоскости содержат каждая по два диаметрально противоположных ребра куба и по две диагонали, соединяющие вершины этих ребер. Порядок группы T_d равен 24.

Группа T_h представляет собой прямое произведение T и C_i , $T_h = T \times C_i$. Таким путем к элементам T добавляются еще три плоскости симметрии, которые делят куб на обычные октанты и превращают вращения вокруг осей C_3 в несобственные вращения IC_3 . Порядок этой группы равен 24.

Группа октаэдра, O , есть группа собственных вращений, переводящих правильный восьмигранник в самого себя. Она содержит оси симметрии куба: оси четвертого порядка, проходящие через центры противоположных граней, оси третьего порядка — пространственные диагонали куба и оси второго порядка, проходящие через середины диаметрально противоположных ребер. Группа O содержит 24 элемента.

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

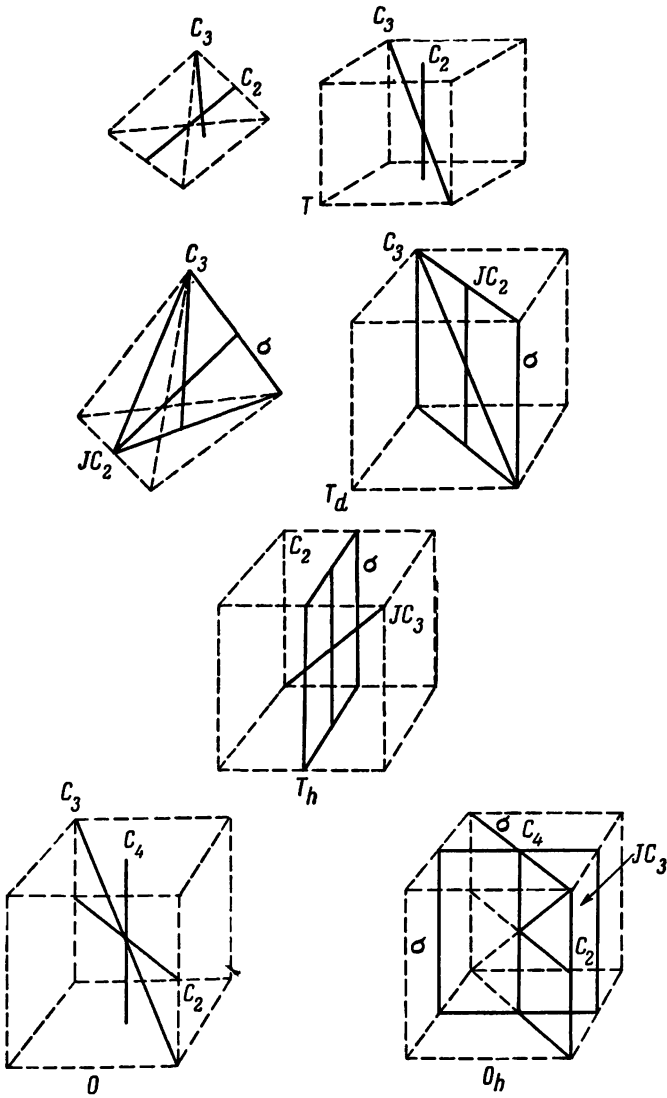


Рис. 9.3. Плоскости и оси симметрии кубических точечных групп. Для групп T и T_d показаны также соответствующие правильные тетраэдры (по Ландау и Лифшицу [2]).

Полная кубическая группа, O_h , включает все преобразования симметрии куба и представляет собой прямое произведение $O_h = O \times C_i$. Она содержит плоскости симметрии, входящие как в группу T_d , так и в T_h . Порядок ее равен 48.

9.2. Кристаллографические точечные группы

Кристаллическая решетка помимо симметрии вращения характеризуется также и трансляционной симметрией. Наличие последней, как мы вскоре увидим, сильно ограничивает типы и число осей симметрии, которые могут существовать в твердом теле. Мы не будем здесь детально исследовать все кристаллографические точечные группы, а посмотрим лишь, как условие трансляционной симметрии ограничивает значения возможных углов поворота при *собственных* вращениях.

Решетка инвариантна относительно группы трансляций

$$\mathbf{t} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (9.5)$$

Здесь величины \mathbf{a}_i обозначают векторы основных трансляций, а n_i — целые числа. Векторы \mathbf{a}_i могут иметь разную длину и не обязаны быть взаимно перпендикулярными. Обозначим через $R(\varphi)$ какой-либо из элементов точечной группы кристалла, отвечающий собственному вращению на угол φ вокруг некоторой оси. Тогда выражение

$$R(\varphi) \mathbf{t} R(-\varphi) = \mathbf{t}' \quad (9.6)$$

описывает другую чистую трансляцию; его можно переписать в виде

$$\mathbf{t}' = n'_1 \mathbf{a}_1 + n'_2 \mathbf{a}_2 + n'_3 \mathbf{a}_3. \quad (9.7)$$

Очевидно, что это есть не что иное, как вектор трансляции \mathbf{t} , повернутый на угол φ . Можем написать теперь

$$n'_j = \sum_i \Gamma(R)_{ij} n_i. \quad (9.8)$$

Здесь $\Gamma(R)_{ij}$ — представление преобразования $R(\varphi)$. Переходя к обычным декартовым координатам, видим, что оно должно быть эквивалентно представлению $D^{(1)}$ полной группы вращений, построенному на компонентах x, y, z . Как мы знаем, для полной группы вращений

$$\chi^l(\varphi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}. \quad (9.9)$$

Соответственно

$$\chi^l(\varphi) = \frac{\sin(3\varphi/2)}{\sin(\varphi/2)}. \quad (9.10)$$

Отсюда после простых тригонометрических преобразований получаем

$$\chi(\varphi) = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (9.11)$$

Положим теперь $n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = 0$ (т. е. $\mathbf{t} = \mathbf{a}_1$). Поскольку числа n'_j — целые, матричный элемент $\Gamma(R)_{ij}$ также должен быть целочисленным. Аналогично убеждаемся, что вообще *все* величины $\Gamma(R)_{ij}$ суть целые числа. Следовательно, то же относится и к сумме $\sum_i \Gamma(R)_{ii}$. Таким образом, характер любого допустимого вращения есть

$$\chi(\varphi) = \text{целое число} = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (9.12)$$

Отсюда находим возможные значения угла φ :

$\chi(\varphi)$	-1	0	1	2	3
φ	180°	$\pm 120^\circ$	$\pm 90^\circ$	$\pm 60^\circ$	0°

Видно, что этот угол представляет собой целое кратное 60° или 90° . Поэтому для оси n -го порядка, вокруг которой производятся вращения на углы $\varphi = 2\pi k/n$, $k = 1, 2, \dots, n$, в твердом теле возможны только значения $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Например, в кристалле не может быть оси симметрии пятого порядка.

Более полное рассмотрение ограничений, накладываемых на оси симметрии, можно найти в книге [1]; там же перечислены все возможные кристаллографические точечные группы.

9.3. Атом водорода в поле тригональной симметрии

Рассмотрим теперь простой пример того, что обычно называют теорией кристаллического поля. Именно, посмотрим, как снимается вырождение $3d$ -уровня атома водорода, если поместить его в поле с точечной симметрией D_3 . На языке уравнения (8.1) это означает, что гамильтониан свободного атома водорода рассматривается как H_0 ; роль возмущения H_1 , ответственного за расщепление атомных уровней, исполняет потенциал с симметрией D_3 .

В пренебрежении спином $3d$ -состояние атома водорода вырождено пятикратно. С другой стороны, гамильтониан атома во внешнем поле инвариантен только относительно преобразований группы D_3 . Из таблицы ее характеров (см. табл. 9.2) видно, что результирующие состояния системы могут быть вырождены не более чем двукратно (такова размерность представления Γ_3). Соответственно при «включении» кристаллического

Таблица 9.2

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

поля следует ожидать расщепления уровней свободного атома. Наша задача состоит в определении числа и природы уровней, на которые происходит это расщепление.

При $l = 2$ формула (9.9) дает

$$\chi^2(E) = 5; \quad \chi^2(2C_3) = -1; \quad \chi^2(3C_2) = 1. \quad (9.13)$$

Подставим это в формулу

$$\rho_\mu = \frac{1}{g} \sum_R \chi^\mu(R)^* \chi^l(R), \quad (9.14)$$

определяющую, сколько раз ρ_μ μ -е неприводимое представление содержится в приводимом представлении l . Получим

$$D^{(2)} = 2\Gamma_3 + \Gamma_1. \quad (9.15)$$

Таким образом, уровень $3d$ должен расщепляться на два дважды вырожденных уровня и один невырожденный. Два уровня, преобразующихся по представлению Γ_3 , обычно отвечают разным энергиям.

В гл. 10 дана более систематическая трактовка расщепления уровней в кристаллическом поле. Там же изучены базисные функции для различных представлений кристаллографических точечных групп. Здесь мы хотели бы предостеречь читателя от излишнего увлечения этой очень частной, хотя, может быть, и очень полезной точкой зрения. Кратности вырождения, равно как и расположение уровней атома в кристаллическом поле, определяются полным гамильтонианом системы и полной его симметрией. А ргіогі нет никаких оснований принять в качестве исходного приближения волновые функции именно свободного атома или иона. Например, для описания некоторых возбужденных состояний могут быть удобны линейные комбинации атомных функций, центры которых расположены на соседних атомах. Далее, более точные результаты можно получить, составляя смесь конфигураций центрального атома. Тем не менее простое приближение кристаллического поля оказалось практически наиболее полезным. Оно особенно эффективно, когда речь идет об

атомах с неполностью заполненными внутренними d и f оболочками в поле ионного кристалла. Дело в том, что названные оболочки довольно хорошо экранированы от влияния остальных электронов.

Литература

1. J. S. Lomont, Applications of Finite Groups, New York, 1959.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, Нерелятивистская теория, изд 2-е, Физматгиз, 1963.
3. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.

ГЛАВА 10

РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕРМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

10.1. Введение

Теория кристаллического поля оказалась очень полезной при изучении энергетических уровней атомов или ионов в кристаллах. Она особенно эффективна при исследовании примесных атомов, когда трансляционная симметрия кристалла несущественна. В частности, большой успех был достигнут при изучении ионов переходных металлов (содержащих незаполненные d -оболочки) и редких земель (незаполненные f -оболочки) в ионных кристаллах. В этой главе мы будем близко следовать некоторым разделам статьи Бете [1], хотя и не исчерпаем ее полностью.

Силу кристаллического поля можно классифицировать (по крайней мере а posteriori), сравнивая его влияние на атом (ион) с влиянием различных членов атомного (ионного) гамильтониана. Обычно различают три случая.

1. *Сильное поле.* Расщепление, вызванное полем кристалла, существенно превышает расстояние между атомными мультиплетами. Это означает, что электрон взаимодействует с полем решетки сильнее, чем с другими электронами своего собственного атома (члены e^2/r_{ij} в атомном гамильтониане). В этом случае электроны можно рассматривать поодиночке, приписывая сначала каждому из них свой момент количества движения l_i ; затем включается взаимодействие электронов с полем решетки и, наконец, взаимное их отталкивание e^2/r_{ij} .

2. *Промежуточное поле.* В этом случае расщепление, вызванное кристаллическим полем, меньше расстояния между различными мультиплетами, но больше расстояния между подуровнями, входящими в данный мультиплет (и отвечающими различными значениям J). Взаимодействие с кристаллическим

полем здесь мало по сравнению с энергией электростатического отталкивания электронов внутри данного атома и велико по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием. Такая система в первую очередь характеризуется полным орбитальным моментом количества движения L .

3. *Слабое поле.* Расщепление, вызванное кристаллическим полем, меньше энергии спин-орбитального взаимодействия. В этом случае мы имеем дело с «законченным атомом», помещенным в кристалл; состояния атома характеризуются квантовым числом J .

10.2. Представления точечных групп

Рассмотрим прежде всего следующую задачу. Пусть мы имеем некоторое представление $D^{(l)}$ группы трехмерных вращений, задаваемое целым числом l . Рассматриваемое как представление точечной группы кристалла, оно приводимо. Какие неприводимые представления данной точечной группы в нем содержатся? Например, группа симметрии регулярного узла решетки в кристаллах типа NaCl есть кубическая группа O_h . Напомним, что она представляет собой прямое произведение групп O и C_i . Ниже перечисляются классы и их элементы, причем «коэффициент» перед символом класса дает число элементов в последнем. Группа O_h содержит 48 элементов; 24 собственных вращения распределяются по следующим классам:

E : тождественный элемент;

$3C_4^2$: вращения на угол π вокруг трех осей $\langle 100 \rangle$ куба;

$6C_4$: вращения на углы $\pm\pi/2$ вокруг трех кубических осей $\langle 100 \rangle$;

$6C_2$: вращения на угол π вокруг шести осей второго порядка $\langle 110 \rangle$;

$8C_3$: вращения на углы $\pm 2\pi/3$ вокруг четырех осей третьего порядка $\langle 111 \rangle$.

Умножая на оператор инверсии, получим пять других классов, которые содержат остальные 24 элемента: I (инверсия); $3IC_4$ (отражение в плоскости $[100]$) [2]; $6IC_4$; $6IC_2$ (отражение в плоскости $[110]$); $8IC_3$.

Вспомним теперь схему (9.4) для точечных групп, образованных путем прямого перемножения некоторой группы на C_i . Видим, что при составлении таблицы характеров группы O_h достаточно рассмотреть только группу октаэдра O . Последняя содержит 24 элемента и 5 неприводимых представлений. Из условия

$$\sum_{\mu} n_{\mu}^2 = g \quad (10.1)$$

(см. § 3.3) мы получаем

$$24 = 3^2 + 3^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2.$$

Таким образом, здесь имеются два трехмерных, одно двумерное и два одномерных представления. Таблица характеров группы O выделена в табл. 9.1 (стр. 76) жирной чертой.

Расщепление различных $(2l + 1)$ -мерных представлений $D^{(l)}$ можно получить, воспользовавшись соотношениями

$$\chi^l(\varphi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}, \quad p_\mu = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\mu(R)^* \chi^l(R). \quad (10.2)$$

Из табл. 10.1 следует, что в поле октаэдрической симметрии атомные термы S и P не расщепляются; с другой стороны, вырождение термов с более высокими значениями момента количества движения (начиная с D -термов) частично снимается. Рассматривать особо группу O_h нет необходимости, так как четность атомных термов не изменяется в кристаллическом поле.

Таблица 10.1 Разложение $(2l + 1)$ -мерных представлений $D^{(l)}$ на неприводимые представления группы O^*

l	E	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	$8C_6$	Разложение на неприводимые представления
0	1	1	1	1	1	Γ_1
1	3	-1	1	-1	0	Γ_4
2	5	1	-1	1	-1	$\Gamma_3 + \Gamma_5$
3	7	-1	-1	-1	1	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
4	9	1	1	1	0	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
5	11	-1	1	-1	-1	$\Gamma_2 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$
6	13	1	-1	1	1	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$

*) Обозначения колонок — символы классов. Числа — характеры. Используются обозначения Бете.

Рассмотрим теперь аналогичным путем группу тетрагональной симметрии $D_{4h} = D_4 \times C_i$. Группа D_4 состоит из восьми вращений, которые распределяются на 5 классов:

E : тождественный элемент;

C_4^2 : вращения на угол π вокруг оси 4-го порядка;

$2C_4$: вращения на углы $\pm\pi/2$ вокруг оси 4-го порядка;

$2C_2$: вращения на угол π вокруг осей 2-го порядка, перпендикулярных к основной оси;

$2C_2'$: вращения на угол π вокруг осей 2-го порядка, делящих пополам углы между осями $2C_2$.

Здесь есть четыре одномерных и одно двумерное неприводимые представления. Характеры группы D_4 приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

	E	C_4^2	$2C_4$	$2C_2$	$2C_2'$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	-2	0	0	0

Разложение представлений $D^{(l)}$ на неприводимые представления группы D_4 показано в табл. 10.3. В первой строке ее приведены значения l , в последующих — числа, показывающие, сколько раз данное неприводимое представление встречается в $D^{(l)}$.

Таблица 10.3

l	4λ	$4\lambda + 1$	$4\lambda + 2$	$4\lambda + 3$
Γ_1	$\lambda + 1$	λ	$\lambda + 1$	λ
Γ_2	λ	$\lambda + 1$	λ	$\lambda + 1$
Γ_3	λ	λ	$\lambda + 1$	$\lambda + 1$
Γ_4	λ	λ	$\lambda + 1$	$\lambda + 1$
Γ_5	2λ	$2\lambda + 1$	$2\lambda + 1$	$\lambda + 2$

Еще более простой вид имеет группа ромбической симметрии $D_{2h} = D_2 \times C_i$. Группа D_2 содержит четыре элемента: тождественный и три вращения на угол π вокруг каждой из трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка. Каждый элемент сам по себе образует класс, соответственно чему мы имеем здесь четыре одномерных неприводимых представления. Таким образом, возмущение симметрии D_{2h} расщепляет любой терм $D^{(l)}$ на $2l + 1$ невырожденных уровней. Характеры группы D_2 приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

	E	C_2	C_2'	C_2''
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	-1	1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1

10.3. Двухзначные представления

В слабом кристаллическом поле систему характеризуют полным моментом количества движения J . Если квантовое число J принимает полуцелые значения, то волновые функции системы преобразуются по двухзначным представлениям полной группы вращений, которые разлагаются на двухзначные неприводимые представления точечной группы. Хотя двухзначные представления уже рассматривались в гл. 6, имеет смысл воспроизвести здесь рассуждения Бете [1], распространенные в [3] на случай точечных групп.

При вращении на угол φ характер представления $D^{(j)}$ равен

$$\chi^j(\varphi) = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}. \quad (10.3)$$

Если число j — полуцелое, то $j + \frac{1}{2}$ — целое и

$$\sin\left[\left(j + \frac{1}{2}\right)(\varphi + 2\pi)\right] = \sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi. \quad (10.4)$$

С другой стороны, для целых l

$$\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)(\varphi + 2\pi)\right] = -\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\varphi. \quad (10.5)$$

Поскольку

$$\sin\frac{1}{2}(\varphi + 2\pi) = -\sin\varphi, \quad (10.6)$$

мы приходим к обычному свойству полуцелых представлений:

$$\chi^j(2\pi + \varphi) = -\chi^j(\varphi) \quad (10.7)$$

при полуцелых значениях j . Заметим, что в то время как $\chi^j(0) = 2j + 1$, т. е. размерности представления,

$$\chi^j(2\pi) = -(2j + 1). \quad (10.8)$$

Единственное вращение, характер которого не изменяется при дополнительном вращении на угол 2π , есть

$$\chi(\pi) = \chi(3\pi) = 0. \quad (10.9)$$

Вообще же имеем

$$\chi(\varphi) = \chi(4\pi - \varphi). \quad (10.10)$$

Именно это соотношение и наводит на мысль об одном полезном искусственном приеме, который был предложен Бете. Именно, будем теперь измерять углы по модулю 4π , а не по

модулю 2π (как обычно). Иначе говоря, будем рассматривать вращение на угол 4π как операцию, эквивалентную тождественному преобразованию, и введем некоторое фиктивное преобразование \bar{E} ; последнее коммутирует со всеми другими элементами; кроме того, $\bar{E}^2 = E$. Если первоначально точечная группа содержит ось симметрии n -го порядка, то в новой группе тождественное преобразование получится лишь после $2n$ -кратного вращения на угол $2\pi/n$. В наших обычных обозначениях имеем

$$(C_n)^n = \bar{E}, \quad (C_n)^{2n} = E. \quad (10.11)$$

Для отражений

$$(\sigma)^2 = \bar{E}, \quad (\sigma)^4 = E. \quad (10.12)$$

Инверсия не изменяется; $J^2 = E$.

Появление нового элемента симметрии, \bar{E} , приводит к образованию «двойной группы», порядок которой вдвое превышает порядок исходной точечной группы. Конечно, двойная группа содержит больше классов и имеет больше неприводимых представлений, чем исходная точечная группа. Поскольку элемент \bar{E} коммутирует со всеми другими элементами группы, он сам по себе образует класс. Пусть, далее, некоторая ось симметрии группы собственных вращений — двусторонняя (т. е. пусть имеется перпендикулярная к ней ось второго порядка); тогда в двойной группе элементы C_n^k и $C_n^{2n-k} = \bar{E}C_n^{n-k}$ (вращения на углы $2\pi k/n$ и $2\pi(2n-k)/n$) сопряжены друг с другом. Таким образом, вращения на угол π соответствуют только одному классу двойной группы, если они выполняются вокруг двусторонней оси; в противном случае они соответствуют двум классам*). Каждому классу вращений на другие углы в двойной группе соответствуют два класса. Очевидно, число классов двойной группы может превышать число классов исходной группы максимум в два раза; обычно же их еще меньше.

В число неприводимых представлений двойной группы входят, в частности, и все представления исходной простой группы; при этом обоим преобразованиям E и \bar{E} отвечает единичная матрица. Сверх того, имеются также двузначные представления (см. гл. 6) точечной группы, в которых элементу \bar{E} отвечает единичная матрица, умноженная на -1 , и $\chi(T) = -\chi(\bar{E}T)$ (здесь T — вращение на любой угол, исключая поворот на угол π

*) Те же соображения применимы и к группам, содержащим несобственные вращения. При этом, вдобавок, вращение на угол 180° отвечает в двойной группе только одному классу, если ось вращения лежит в плоскости симметрии.

вокруг двусторонней оси). Сказанного вполне достаточно, чтобы построить все неприводимые представления двойной группы с помощью обычных методов вычисления таблиц характеров. Пользуясь искусственным преобразованием \bar{E} , введенным Бете, мы можем получить двузначные представления двойной группы, приписывая им все формальные свойства обычных представлений. В частности, можно теперь непосредственно воспользоваться всеми теоремами, справедливыми для обычных представлений.

Рассмотрим, например, тетрагональную группу D_4 . Ее классам E и $2C_4$ в двойной группе соответствуют два класса. Далее, так как все оси — двусторонние, на каждый из остальных классов группы D_4 приходится по одному классу и в двойной группе. Следовательно, последняя состоит из 16 элементов и 7 классов. Размерности неприводимых представлений определяются соотношением

$$16 = 2^2 + 2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2.$$

Обычным способом находим характеры группы \bar{D}_4 (чертой сверху мы отличаем двойные группы), представленные в табл. 10.5.

Таблица 10.5. Таблица характеров группы \bar{D}_4 *)

	E	\bar{E}	C_4^2	$2C_4$	$2\bar{C}_4$	$2C_2$	$2C_2'$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	1	-1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	1	-1	-1	-1	1
Γ_5	2	2	-2	0	0	0	0
Γ_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Γ_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

*) Новые классы тетрагональной двойной группы обозначаются теми же буквенными символами, что и классы простой группы, из которых они получаются. Принадлежность к двойной группе отмечается чертой сверху.

Пользуясь формулой (10.2), в которой число l заменено целым, j , мы можем найти разложение двузначных представлений полной группы вращений на неприводимые представления классов E и $2C_4$, так как все остальные либо равны нулю, либо могут быть получены из этих двух. Результаты представлены в табл. 10.6. Заметим, что в соответствии с общими требованиями двузначные представления полной группы вращений

Таблица 10.6. Разложение $(2j+1)$ -мерных двузначных представлений группы \bar{D}_4 на неприводимые представления

j	$\chi^j(E)$	$\chi^j(2\bar{C}_4)$	Неприводимые представления
1/2	2	$\sqrt{2}$	Γ_6
3/2	4	0	$\Gamma_6 + \Gamma_7$
5/2	6	$-\sqrt{2}$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7$
7/2	8	0	$2\Gamma_6 + \Gamma_7$
$4\lambda' + j'$	$8\lambda + 2j' + 1$	То же, что j'	$2\lambda(\Gamma_6 + \Gamma_7) +$ (неприводимые представления для $j = j'$)

содержат только двузначные представления тетрагональной группы.

Двойная ромбическая группа \bar{D}_2 содержит только один новый класс, \bar{E} , поскольку все остальные вращения выполняются на угол π и все оси — двусторонние.

Существует одно новое двузначное представление с $\chi(E) = 2$, $\chi(\bar{E}) = -2$ и $\chi(\pi) = 0$. Следовательно, $(2j+1)$ -мерное представление группы вращений содержит это новое представление (скажем, Γ_5) $j + \frac{1}{2}$ раз.

Двойная октаэдрическая группа, \bar{O} , содержит 48 элементов и 8 классов, причем классам E , $6C_4$ и $8C_3$ в двойной группе отвечают по два класса. Таким образом, здесь имеются три двузначные представления; поскольку $48 = 24 + 4^2 + 2^2 + 2^2$

Таблица 10.7

	E	\bar{E}	$3C_2$	$6C_3$	$6\bar{C}_3$	$6C_4$	$8C_5$	$8\bar{C}_5$
Γ_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_8	4	-4	0	0	0	0	-1	1

Таблица 10.8

j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$
Неприводимые компоненты	Γ_6	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$

(24 — из однозначных представлений), то размерности двузначных представлений соответственно равны четырем, двум и двум. В табл. 10.7 приведены характеры двузначных представлений группы \bar{O} ; характеры однозначных представлений можно найти в табл. 9.1 (стр. 76).

В табл. 10.8 показано, как расщепляются некоторые $(2j + 1)$ -мерные двузначные представления группы \bar{O} . Видно, что в поле кубической симметрии термы с $j \leq 3/2$ вообще не расщепляются.

10.4. Примеры

Неэквивалентные электроны в сильном и промежуточном полях. Влияние сильного и промежуточного кристаллического поля удобно рассмотреть на следующем простом примере. Пусть мы имеем атом с двумя электронами сверх заполненных оболочек, т. е. занимают состояния с различными главными квантовыми числами. Такая ситуация может сложиться, например, при возбуждении атома в кристалле. Пусть орбитальные квантовые числа рассматриваемых электронов равны l_1 и l_2 . В случае сильного поля надлежит вначале выполнить следующие приведения (строчные буквы используются для обозначения представлений, основанных на одноэлектронных волновых функциях):

$$d^{(l_1)} = \sum_k \alpha_{l_1 k} \gamma_k, \quad d^{(l_2)} = \sum_x \alpha_{l_2 x} \gamma_x. \quad (10.13)$$

Здесь α — коэффициенты. В этом предельном случае энергия системы в нулевом приближении дается суммой одноэлектронных собственных значений в кристалле, $E_k + E_x$. Собственные функции представляют собой антисимметризованные произведения, преобразующиеся по прямому произведению $\gamma_k \times \gamma_x$ двух представлений данной точечной группы. При учете электростатического отталкивания между электронами это прямое произведение раскладывается на неприводимые представления:

$$\gamma_k \times \gamma_x = \sum_i \beta_{kx}^i \Gamma_i; \quad (10.14)$$

здесь β — обычные обобщенные коэффициенты Клебша — Гордана.

В *промежуточном поле* прежде всего связываются друг с другом электроны внутри данного атома. Это описывается уже известным нам соотношением

$$d^{(l_1)} \times d^{(l_2)} = \sum_{|l_1 - l_2|}^{l_1 + l_2} D^{(\lambda)}. \quad (10.15)$$

Далее представление $D^{(\lambda)}$ раскладывается по неприводимым представлениям данной точечной группы:

$$D^{(\lambda)} = \sum_i \alpha_{\lambda i} \Gamma_i. \quad (10.16)$$

Порядок, в котором вводятся различные связи, соответствует относительной важности различных взаимодействий. Следует подчеркнуть, однако, что окончательные термы, Γ_i , определяются только симметрией кристалла и не зависят от силы кристаллического поля. В случае промежуточных полей основное состояние в кристалле отвечает основному же состоянию свободного атома. Однако в случае сильных полей это, вообще говоря, не обязательно. Желая найти корреляцию между результатами, полученными в сильных и промежуточных кристаллических полях, запишем гамильтониан в следующем виде:

$$H = H_{\text{at}} + \lambda V_{\text{cryst}}. \quad (10.17)$$

Здесь H_{at} — гамильтониан свободного атома, V_{cryst} — потенциал с должной точечной симметрией, λ — параметр, характеризующий силу поля (λ велико в сильном поле). Принимая во внимание результаты Неймана и Вигнера [4], видим, что термы, преобразующиеся по одному и тому же представлению точечной группы, не могут пересечься при возрастании λ от промежуточного до большого значения.

В качестве явного примера рассмотрим энергетические уровни двух d -электронов, находящихся в различных оболочках и помещенных в сильное или промежуточное кристаллическое поле.

1. Сильное поле. Согласно таблице 10.1 одноэлектронное состояние с $l = 2$ расщепляется:

$$d^{(2)} = \gamma_3 + \gamma_5. \quad (10.18)$$

Возможные состояния системы определяются произведениями $\gamma_3 \times \gamma_3$, $\gamma_3 \times \gamma_5$, $\gamma_5 \times \gamma_3$, $\gamma_5 \times \gamma_5$. С помощью таблицы характеров получим одиннадцать термов.

$$\begin{aligned} \gamma_3 \times \gamma_3 &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3, \\ \gamma_3 \times \gamma_5 &= \gamma_5 \times \gamma_3 = \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \gamma_5 \times \gamma_5 &= \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \end{aligned} \quad (10.19)$$

2. Промежуточное поле. Сначала выполним приведение типа (10.15):

$$d^{(2)} \times d^{(2)} = D^{(4)} + D^{(3)} + D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}. \quad (10.20)$$

Далее, пользуясь таблицей 10.1, получим

$$\begin{aligned}
 D^{(0)} &= \Gamma_1, & D^{(3)} &= \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\
 D^{(1)} &= \Gamma_4, & D^{(4)} &= \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \\
 D^{(2)} &= \Gamma_3 + \Gamma_5,
 \end{aligned}
 \tag{10.21}$$

Как и следовало ожидать, это те же одиннадцать термов, что и в случае (10.19).

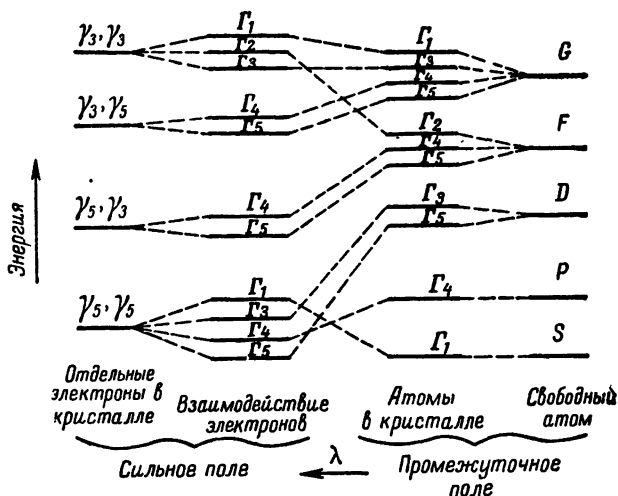


Рис. 10.1. Схематическое изображение термов атома с двумя неэквивалентными d -электронами в поле симметрии O_h . Отметим, что точки пересечения пунктирных линий, соответствующих различным значениям λ , дают примеры случайного вырождения, не связанного с соображениями симметрии. Два уровня с одной и той же симметрией в этой схеме пересекаются не могут. Видно также, что основное состояние системы, находящейся в сильном поле, не обязательно связано с наинизшим термом свободного атома.

На рис. 10.1 представлена связь между промежуточными и сильными полями на примере двух неэквивалентных d -электронов, причем сделаны произвольные предположения о расположении термов. Параметр λ , введенный в формуле (10.17), возрастает справа налево.

Следующий пример относится к двум d -электронам в одной и той же атомной оболочке, находящейся в поле кубической симметрии. Здесь требуется большая осторожность, ибо необхо-

димо явно принимать во внимание принцип Паули. В принципе волновые функции и энергетические уровни системы можно было бы найти и с помощью проекционной техники. Мы, однако, воспользуемся методом Бете [1] (обычно его называют *методом понижения симметрии*). Пусть группа G содержит подгруппу H и пусть некоторая система функций образует базис неприводимого представления последней. Тогда представление группы G можно получить, подвергая указанные функции преобразованиям группы G , не входящим в H . Так, например, может оказаться полезным исследовать поведение уровней атома при понижении симметрии окружающего поля от кубической до тетрагональной.

Неприводимые представления групп O и D_4 связаны соотношением

$$\rho_\lambda = \frac{1}{g_{D_4}} \sum_R \chi^O(R)^* \chi^{D_4}(R). \quad (10.22)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= G_1, & \Gamma_2 &= G_3, & \Gamma_3 &= G_1 + G_3, & \Gamma_4 &= G_2 + G_5, \\ \Gamma_5 &= G_4 + G_5, & \Gamma_6 &= G_6, & \Gamma_7 &= G_6, & \Gamma_8 &= G_6 + G_7. \end{aligned} \quad (10.23)$$

Мы воспользовались здесь данными таблицы 9.1, а также таблицами характеров для групп \bar{D}_4 и \bar{O} . В формуле (10.23) символы Γ и G отвечают, соответственно, неприводимым представлениям кубической и тетрагональной групп. Нижние индексы соответствуют номерам представлений в таблицах характеров.

Двумерное представление G_5 представляет собой единственное вырожденное представление группы D_4 . Это вырождение можно снять, выделяя одну из осей второго порядка и понижая симметрию до ромбической. Обозначим неприводимые представления последней группы (D_2) через \mathcal{S} . Пользуясь таблицей характеров группы D_2 , получаем

$$G_1 = G_3 = \mathcal{S}_1, \quad G_2 = G_4 = \mathcal{S}_2, \quad G_5 = \mathcal{S}_3 + \mathcal{S}_4. \quad (10.24)$$

Все неприводимые представления группы D_2 — одномерные, поэтому произведение двух неприводимых представлений снова будет неприводимым:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_1 \times \mathcal{S}_i &= \mathcal{S}_i, & \mathcal{S}_i^2 &= \mathcal{S}_1, & \mathcal{S}_2 \times \mathcal{S}_3 &= \mathcal{S}_4, \\ \mathcal{S}_3 \times \mathcal{S}_4 &= \mathcal{S}_2, & \mathcal{S}_4 \times \mathcal{S}_2 &= \mathcal{S}_3. \end{aligned} \quad (10.25)$$

В кристаллическом поле кубической симметрии d -уровень расщепляется на представления γ_3 и γ_5 (в обозначениях Бете — d_γ, d_ϵ). С учетом спина первое из них содержит четыре состоя-

ния, а второе — шесть *). О разложении на эти представления мы будем говорить как о расщеплении на подоболочки. Пусть, для начала, в каждой подоболочке находится по одному электрону. Тогда результирующее представление дается произведением

$$\gamma_3 \times \gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5, \quad (10.26)$$

и мы можем, не нарушая принципа Паули, получить либо синглетный (Γ_4), либо триплетный терм (Γ_5). Существует всего $4 \times 6 = 24$ таких состояния. С другой стороны, если оба электрона находятся в подоболочке γ_3 , то принцип Паули допускает только шесть комбинаций. Мы имеем

$$\gamma_3 \times \gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3; \quad (10.27)$$

однако мультиплетности отдельных термов пока что остаются неизвестными. Чтобы найти их, понизим симметрию до тетрагональной; в результате терм γ_3 расщепится следующим образом:

$$\gamma_3 = g_1 + g_3. \quad (10.28)$$

Каждому из уровней g_1 и g_3 отвечают два состояния. Последние могут быть заполнены (оба), если спины электронов антипараллельны. Поскольку ориентация спина произвольна, каждый из электронов можно четырьмя различными способами разместить в состояниях g_1 и g_3 . Итак, возможны следующие варианты (m_s — спиновое квантовое число):

Представление	Число состояний	Возможные значения m_s
$g_1 \times g_1 = G_1$	1	0
$g_1 \times g_3 = G_3$	4	-1, 0, 0, 1
$g_3 \times g_3 = G_1$	1	0

Таким образом, мы получаем три синглетных терма, преобразующихся по представлениям G_1 , G_3 и G_1 , и один триплет, преобразующийся по представлению G_3 . Вспомним теперь, что $\Gamma_1 = G_1$, $\Gamma_2 = G_3$, $\Gamma_3 = G_1 + G_3$, и заметим также, что полный спин не меняется при снятии орбитального вырождения за счет понижения симметрии от O до D_4 . Видим тогда, что терм Γ_2 представляет собой триплет, а Γ_1 и Γ_3 — синглеты.

*) Во многих работах по теории кристаллического поля разность одноэлектронных энергий между состояниями γ_3 и γ_5 для одного электрона обозначается через $10Dq$.

Точно так же рассматривается и случай двух электронов на уровне γ_5 .

$$\gamma_5 \times \gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \quad (10.29)$$

Понижая симметрию, находим

$$\gamma_5 = g_4 + g_5, \quad (10.30)$$

где представление g_5 — все еще двумерное. Поступая, как и раньше, можем получить дополнительную информацию:

Представление	Число состояний	Возможные значения m_s
$g_4 \times g_4 = G_1$	1	0
$g_4 \times g_5 = G_5$	8	-1, 0, 0, 1
$g_5 \times g_5 = G_1 + G_2 + G_3 + G_4$	6	?

Чтобы завершить построение таблицы, надо еще понизить симметрию до ромбической; при этом вырождение одноэлектронных уровней будет снято полностью.

$$g_5 = g_3 + g_4. \quad (10.31)$$

Представление	Число состояний	Возможные значения m_s
$g_3 \times g_3 = g_1$	1	0
$g_3 \times g_4 = g_2$	4	-1, 0, 0, 1
$g_4 \times g_4 = g_1$	1	0

В условиях тетрагональной симметрии мы имеем

$$g_5 \times g_5 = {}^1G_1 + {}^1G_2 + {}^1G_3 + {}^3G_4 \quad (10.32a)$$

или

$$g_5 \times g_5 = {}^1G_1 + {}^3G_2 + {}^1G_3 + {}^1G_4. \quad (10.32b)$$

В этих выражениях мультиплетность отмечается верхними индексами — по аналогии с обычными обозначениями атомной физики. Наконец, переходя к кубической симметрии, находим

$$\gamma_5 \times \gamma_5 = {}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_3 + {}^1\Gamma_4 + {}^3\Gamma_5 \quad (10.33a)$$

или

$$\gamma_5 \times \gamma_5 = {}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_3 + {}^3\Gamma_4 + {}^1\Gamma_5. \quad (10.33b)$$

В случае промежуточной связи мы пользуемся либо (10.33a), либо (10.33b), требуя, чтобы основное состояние атома в кри-

сталле непрерывно переходило в основное состояние свободного атома. Коль скоро определен порядок следования уровней, это в свою очередь определяет и выбор в случае сильной связи: надо лишь воспользоваться «правилом непересечения».

На рис. 10.2 показано расщепление уровней в сильном и промежуточном кристаллических полях для случая двух эквивалентных d -электронов; порядок уровней выбран произвольно.

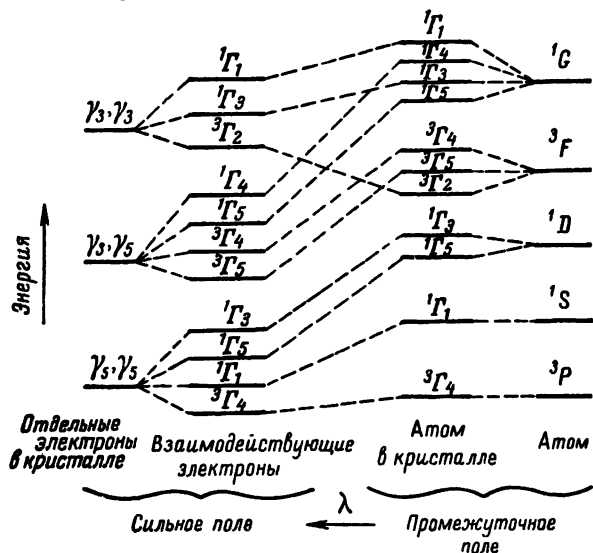


Рис. 10.2. Схематическое изображение термов атома с двумя эквивалентными d -электронами в поле с симметрией O_h . Порядок атомных и одноэлектронных термов в кристалле выбран произвольно.

Спин-орбитальное взаимодействие в кристаллическом поле. В случае свободного атома учет спина приводит к волновым функциям, преобразующимся по следующим представлениям полной группы вращений:

$$D^{(L)} \times D^{(S)} = \sum_{|L-S|}^{L+S} D^{(J)}. \quad (10.34)$$

В случае *слабого* (по сравнению с энергией спин-орбитального взаимодействия) кристаллического поля мы исходим из формулы (10.34); далее представление $D^{(J)}$ разлагается на неприводимые представления соответствующей точечной группы:

$$D^{(J)} = \sum_{\mu} \alpha_{J\mu} \Gamma_{\mu}. \quad (10.35)$$

С другой стороны, в *промежуточном* кристаллическом поле (большем, чем спин-орбитальное взаимодействие) последовательность операций изменяется. Сначала надлежит выполнить разложение

$$D^{(L)} = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \Gamma_{\lambda}, \quad (10.36)$$

после чего уже включается энергия спин-орбитального взаимодействия

$$\Gamma_{\lambda} \times D^{(S)} = \sum_{\mu} \alpha_{\lambda\mu} \Gamma_{\mu}. \quad (10.37)$$

Разумеется, через $D^{(S)}$ здесь обозначена сумма неприводимых представлений точечной группы (или ее двойной группы); число

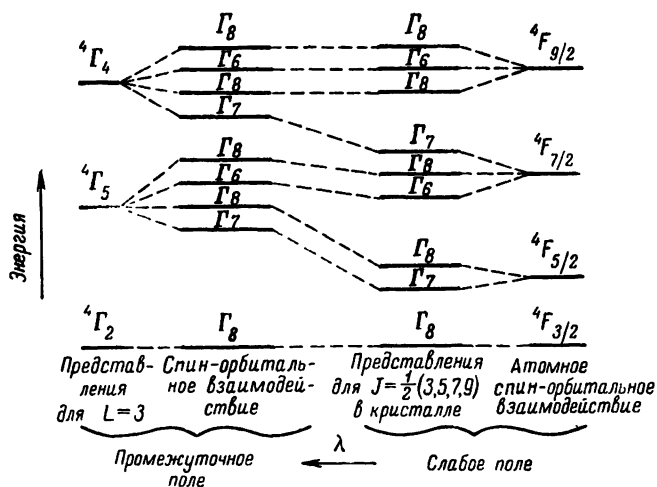


Рис. 10.3. Схематически представлено расщепление термина 4F за счет спин-орбитального взаимодействия и за счет слабого и промежуточного полей кубической симметрии.

компонент, на которые расщепляется терм Γ_{λ} , вообще говоря, не равно $2S + 1$.

На рис. 10.3 схематически показано расщепление термина 4F в слабом и промежуточном кубических полях. Соответствующая выкладка выполняется тривиально

Литература

1. Н. А. Ветте, Ann. Physik 3, 133 (1929).
2. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)

3. W. Orzechowski, Physica 7, 552 (1940). (См. перевод в этом сборнике, статья № 9.)
 4. J. von Neumann, E. Wigner, Phys. Z. 30, 467 (1929). (См. перевод в этом сборнике, статья № 1.)

ГЛАВА 11

ДРУГИЕ МЕТОДЫ В ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В принципе метод Бете в сочетании с непосредственно применяемой проекционной техникой позволяет полностью описать влияние симметрии кристаллического поля на состояния атомов или ионов, помещенных в данную решетку. Практически, однако, такой подход часто приводит к исключительным вычислительным трудностям. Рассмотрим, например, задачу о выборе базисных функций нулевого приближения. Как мы знаем, они являются партнерами в различных неприводимых представлениях данной точечной группы; удобнее вычислять их с помощью кубических гармоник, введенных фон дер Лаге и Бете [1]. Равным образом, матричные элементы и значения энергии расщепления часто легче вычислять более окольными путями. Главную роль здесь играют два приема: разложение кристаллического потенциала в ряд по сферическим гармоникам и так называемый метод эквивалентных операторов. В настоящей главе мы рассмотрим эти вспомогательные приемы, приведя, в частности, две таблицы. В первой из них (табл. 11.1) даны (в декартовых координатах) сферические гармоники вплоть до значений $l = 4$. Во второй (табл. 11.2) приведены линейные комбинации сферических гармоник (до $l = 4$), преобразующиеся по различным неприводимым представлениям группы O_h . Гораздо более подробные данные такого рода можно найти в работах [1] и [2].

Часто применяется так называемое классическое электростатическое приближение. Оно состоит в том, что потенциал кристаллического поля в точке r записывается так, как если бы он был создан классическим распределением зарядов с плотностью $\rho(r')$. Соответствующее разложение по сферическим гармоникам имеет вид

$$V_{\text{cryst}}(r) = \sum_{l, m} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(r) \int \rho(r') \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(r') dr'. \quad (11.1)$$

Здесь величины $r_{<}$ и $r_{>}$ обозначают наименьшую и наибольшую из переменных r и r' соответственно. Допустим, далее, что

Таблица 11.1. Нормированные сферические гармоники в декартовых координатах ($l = 1, 2, 3, 4$)

Фазы выбраны в соответствии с [9]; (по [5])

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x - iy}{r}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x + iy}{r}$$

$$Y_2^{-2} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{(x - iy)^2}{r^2}$$

$$Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{z(x - iy)}{r^2}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{z(x + iy)}{r^2}$$

$$Y_2^2 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{(x + iy)^2}{r^2}$$

$$Y_3^{-3} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x - iy)^3}{r^3}$$

$$Y_3^{-2} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \frac{z(x - iy)^2}{r^3}$$

$$Y_3^{-1} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} \frac{(x - iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$$

$$Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$$

$$Y_3^1 = -\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} \frac{(x + iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$$

$$Y_3^2 = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \frac{z(x + iy)^2}{r^3}$$

$$Y_3^3 = -\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x + iy)^3}{r^3}$$

Продолжение таблицы 11.1

$$\begin{aligned}
 Y_4^{-4} &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x-iy)^4}{r^4} \\
 Y_4^{-3} &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \frac{z(x-iy)^3}{r^4} \\
 Y_4^{-2} &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{(x-iy)^2}{r^4} (7z^2 - r^2) \\
 Y_4^{-1} &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x-iy)}{r^4} (7z^3 - 3zr^2) \\
 Y_4^0 &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} \frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4} \\
 Y_4^1 &= -\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x+iy)}{r^4} (7z^3 - 3zr^2) \\
 Y_4^2 &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{(x+iy)^2}{r^4} (7z^2 - r^2) \\
 Y_4^3 &= -\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \frac{z(x+iy)^3}{r^4} \\
 Y_4^4 &= \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x+iy)^4}{r^4}
 \end{aligned}$$

всегда $r < r'$ (т. е. что атом помещен в некоторую «полость» кристалла). Тогда

$$V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) = \sum_{l, m} \frac{4\pi}{2l+1} r^l Y_l^m(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(r')}{(r')^{l+1}} Y_l^{m*}(\mathbf{r}') dr' \quad (11.2)$$

или, вводя очевидное определение,

$$V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) = \sum_{l, m} r^l Y_l^m(\mathbf{r}) a_l^m. \quad (11.3)$$

Это есть стандартная форма записи, используемая в теории кристаллического поля. Коэффициенты a_l^m часто рассматриваются как подгоночные параметры, определяемые из опыта. Заметим, что, подбирая таким путем три или более отличных от нуля коэффициента a_l^m , мы должны соблюдать известную осторожность при применении теоремы фон Неймана и Вигнера о «непересечении» термов одинаковой симметрии.

Очевидно, кристаллическое поле преобразуется по своему собственному тождественному представлению. Следовательно,

Таблица 11.2. Линейные комбинации сферических гармоник ($l \leq 4$), преобразующиеся как партнеры в базисах неприводимых представлений группы O_h

За ось z принята ось четвертого порядка. Дополнительные сведения можно найти в статьях [1, 2]

l	Представление	Партнеры
0	Γ_1	Y_0^0
1	Γ_4	$Y_1^{-1}; Y_1^0; -Y_1^1$
2	Γ_5	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}); Y_2^1; Y_2^{-1}$
2	Γ_3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}); Y_2^0$
3	Γ_4	$\sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^1 + \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^{-3}; \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^{-1} + \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^3; Y_3^0$
3	Γ_5	$\sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^1 - \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^{-3}; \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^{-1} - \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^3; \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 + Y_3^{-2})$
3	Γ_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3^2 - Y_3^{-2})$
4	Γ_5	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^2 - Y_4^{-2}); \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^{-1} - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^3; \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^1 - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-3}$
4	Γ_1	$\sqrt{\frac{7}{12}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{12}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \frac{1}{\sqrt{2}}$
4	Γ_3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^2 + Y_4^{-2}); \sqrt{\frac{5}{12}} Y_4^1 - \sqrt{\frac{7}{12}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \frac{1}{\sqrt{2}}$
4	Γ_4	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4^4 - Y_4^{-4}); \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} + \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^3;$ $\sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 + \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^{-3}$

в разложении потенциала в ряд по сферическим гармоникам содержатся только такие функции Y_l^m , для которых представление $D^{(l)}$ содержит тождественное представление данной точечной группы. Далее, в тех или иных конкретных задачах особенности структуры рассматриваемого атома иногда позволяют ограничиться лишь несколькими членами разложения. Рассмотрим, например, атом с частично заполненной d -оболочкой в кристаллическом поле симметрии O_h . Из таблицы характеров группы O_h следует, что представление Γ_1 содержится в $D^{(l)}$ при $l = 0, 4, 6, \dots$. Часть потенциала, соответствующая $l = 0$, полностью сферически симметрична и потому мало интересна, ибо в низшем порядке она приводит только к постоянному сдвигу уровня.

Произведение d -функций преобразуется по представлению

$$D^{(2)} \times D^{(2)} = D^{(4)} + D^{(3)} + D^{(1)} + D^{(0)} \quad (11.4)$$

и, следовательно, матричные элементы от членов потенциала с $l > 4$ не дают никакого вклада. Отсюда явствует, что надо составить только линейную комбинацию вида

$$V_4 = r^4 \sum_{m=-4}^4 a_4^m Y_4^m. \quad (11.5)$$

Все элементы группы Q_h *) переводят выражение (11.5) в самое себя. Воспользуемся представлением сферических гармоник в декартовых координатах (табл. 11.1). Выполняя поворот на угол $\pi/2$ вокруг кубической оси z ($x \rightarrow y, y \rightarrow -x, z \rightarrow z$), получим

$$P[R(C_4)] \begin{pmatrix} Y_4^4 \\ Y_4^3 \\ Y_4^2 \\ Y_4^1 \\ Y_4^0 \\ Y_4^{-1} \\ Y_4^{-2} \\ Y_4^{-3} \\ Y_4^{-4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_4^4 \\ iY_4^3 \\ -Y_4^2 \\ -iY_4^1 \\ Y_4^0 \\ iY_4^{-1} \\ -Y_4^{-2} \\ -iY_4^{-3} \\ Y_4^{-4} \end{pmatrix}. \quad (11.6)$$

*) Это есть не что иное, как частный пример составления кубической гармоники (см. [1]).

Здесь для компактности вектор представлен в виде матрицы с одним столбцом. Отметим, что три ее элемента не изменились. Таким образом, в правой части (11.5) могут присутствовать в лучшем случае следующие члены:

$$r^{-1}V_4 = a_4^0 Y_4^0 + a_4^4 Y_4^4 + a_4^{-4} Y_4^{-4}. \quad (11.7)$$

Далее, при отражении в плоскости xz функции Y_4^4 и Y_4^{-4} переходят друг в друга, а Y_4^0 не изменяется. Поэтому $a_4^4 = a_4^{-4}$, и мы можем написать с точностью до нормировочного множителя:

$$r^{-4}V_4 = Y_4^0 + a(Y_4^4 + Y_4^{-4}). \quad (11.8)$$

Наконец, совершая поворот на угол $2\pi/3$ вокруг оси третьего порядка, видим, что $a = \sqrt{5/14}$; таким образом, в декартовых координатах

$$V_4 = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4. \quad (11.9)$$

В качестве другого примера рассмотрим один f -электрон вне замкнутых оболочек в кристаллическом поле с симметрией C_{3h} *). Направим ось z вдоль тригональной оси; поскольку это — ось третьего порядка, условия симметрии приводят к тому, что в потенциале остаются только члены с $m = 0, \pm 3, \pm 6, \dots$. Далее, плоскость $z = 0$ есть плоскость симметрии; следовательно, в разложение потенциала могут входить только четные степени z , или, другими словами, при нечетных значениях разности $l - m$ коэффициенты a_l^m должны обращаться в нуль. Для f -электрона $l = 3$, и все матричные элементы с $l > 6$ равны нулю (подобно случаю (11.4)). Квадрат f -функции есть четная функция; поэтому вклад дают только четные значения l . В результате в формуле (11.3) отличными от нуля оказываются только следующие коэффициенты: $a_0^0, a_2^0, a_4^0, a_6^0, a_6^6, a_6^{-6}$. Далее, в силу условия вещественности потенциала $a_6^{-6} = (a_6^6)^*$. Мы можем теперь так выбрать ось x , чтобы коэффициент a_6^6 был вещественным; переписывая произведение $r^l Y_l^m$ в декартовых координатах в виде полинома n -го порядка, получаем

$$V_{\text{cryst}} = b_0^0 + b_2^0(3z^2 - r^2) + b_4^0(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) + \\ + b_6^0(231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) + b_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15y^2x^4 - y^6). \quad (11.10)$$

*) Этот пример отвечает, например, иону Ce^{+++} в кристалле этилфосфата цезия.

Члены разложения с $l = 6$ взяты здесь из работы [3]; условие нормировки включено в коэффициенты b . Любопытно, что потенциал (11.10) фактически обладает симметрией D_{3h} . Кажущийся парадокс с симметрией связан с тем, что мы ограничились рассмотрением только низшей конфигурации (f -электрон вне замкнутых оболочек). В таких случаях говорят, что симметрия эффективного гамильтониана описывается группой D_{3h} .

Предположим, что в рассматриваемом примере справедливо приближение слабого поля. Спин-орбитальное взаимодействие расщепит терм 2F на ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. Согласно правилам Хунда уровень $J = 5/2$ будет основным. Именно его поведение в кристалле нам и желательно исследовать. Коэффициент b_0^0 дает постоянный сдвиг и не представляет интереса для дальнейшего. Далее, мы имеем

$$D^{(6)} \times D^{(6/2)} = D^{(7/2)} + D^{(9/2)} + \dots + D^{(11/2)}. \quad (11.11)$$

Следовательно, часть потенциала с $l = 6$ не имеет отличных от нуля матричных элементов между волновыми функциями основного состояния ($J = 5/2$). Это означает, что в низшем порядке величину расщепления основного состояния можно вычислять, рассматривая только оборванный эффективный потенциал. Последний дается выражением (в очевидных обозначениях)

$$V' = V_2^0 + V_4^0 = b_2^0(3z^2 - r^2) + b_4^0(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4). \quad (11.12)$$

Заметим, что потенциал (11.12) аксиально симметричен относительно оси z , т. е. его группа симметрии есть $C_{\infty h}$. Поэтому в принятом приближении M_J остается хорошим квантовым числом. Далее, группа $C_{\infty h}$ содержит, в частности, и вращение вокруг оси второго порядка (ось x); соответственно состояния с квантовыми числами M и $-M$ вырождены. По этой причине происходит расщепление на три дублета, причем относительные сдвиги энергии определяются интегралами

$$\int \psi_M^* V' \psi_M d\tau = \langle M | V' | M \rangle, \quad \text{где } M = 1/2, 3/2, 5/2. \quad (11.13)$$

Чтобы облегчить вычисление матричных элементов (11.13), введем понятие об эквивалентных операторах [3]. Для этой цели заметим, что в пределах некоторой заданной системы функций матричные элементы двух операторов, обладающих одинаковыми трансформационными свойствами, отличаются лишь постоянным множителем. Коэффициент пропорциональности часто удается найти, вычислив (для обоих операторов) какой-то особенно простой матричный элемент. Практически оператор потенциала обычно заменяют подходящими операторами момента количества движения. Так, ограничиваясь системой $2L + 1$

функций с заданными значениями L , S и M_s , мы можем, например, подставить L_x вместо x и L_y вместо y . При этом, однако, следует соблюдать некоторую осторожность. Например, поскольку операторы L_x и L_y не коммутируют, комбинацию xy следует заменить на $\frac{1}{2}(L_x L_y + L_y L_x)$. Более сложные операторы требуют еще большего внимания [3].

Возвращаясь к нашему примеру, заметим, что выражение $3z^2 - r^2$ преобразуется как $3J_z^2 - J^2$. Следовательно,

$$\langle M | V_2^0 | M' \rangle = \alpha \langle M | 3J_z^2 - J^2 | M' \rangle \quad (11.14)$$

и

$$\langle M | V_2^0 | M \rangle = \alpha [3M^2 - J(J+1)], \quad (11.15)$$

откуда

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| \frac{1}{2} \right\rangle = -8\alpha, \quad \left\langle \frac{3}{2} \left| V_2^0 \right| \frac{3}{2} \right\rangle = -2\alpha, \quad \left\langle \frac{5}{2} \left| V_2^0 \right| \frac{5}{2} \right\rangle = 10\alpha. \quad (11.16)$$

Для вычисления коэффициента пропорциональности α заметим, прежде всего, что функцию $\psi(M_J)$ можно построить из функций $\phi(m_l, m_s)$ при $M_J = m_l + m_s$. Воспользовавшись коэффициентами Клебша — Гордана (см., например, таблицу в книге [4]), получим

$$\psi\left(\frac{5}{2}\right) = \sqrt{\frac{6}{7}} \phi\left(3, -\frac{1}{2}\right) - \sqrt{\frac{1}{7}} \phi\left(2, \frac{1}{2}\right). \quad (11.17)$$

Таким образом,

$$\frac{5}{2} \left| V_2^0 \right| \frac{5}{2} \rangle = \frac{6}{7} \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{7} \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (11.18)$$

Заменяя теперь V_2^0 эквивалентным (при действии на f -электрон) оператором $2l_z^2 - l^2$, находим

$$\begin{aligned} \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \beta \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| 3l_z^2 - l^2 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle = 15\beta, \\ \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle &= \beta \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| 3l_z^2 - l^2 \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Здесь β — новый коэффициент пропорциональности.

Одноэлектронную f -функцию можно записать в виде

$$\phi\left(3, -\frac{1}{2}\right) = R_f(r) \sin^3 \theta e^{3i\varphi} u_-, \quad (11.20)$$

где R_f — чисто радиальная функция, а u_- — спиновая функция (спин направлен вниз). Пользуясь выражением (11.20), можем явно оценить матричный элемент (11.19):

$$\begin{aligned} \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle = \\ = \frac{b_2^0 \int_0^\infty R_f^2 r^4 dr \int_0^\pi \sin^6 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta}{\int_0^\infty R_f^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin^6 \theta \sin \theta d\theta} = -\frac{3}{2} b_2^0 \langle r^2 \rangle, \end{aligned} \quad (11.21)$$

где

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty R_f^2 r^2 dr. \quad (11.22)$$

Комбинируя равенства (11.16), (11.18), (11.19), (11.21), имеем окончательно

$$\alpha = -\frac{2}{35} b_2^0 \langle r^2 \rangle. \quad (11.23)$$

Таким образом, вклад слагаемого V_2^0 в величину расщепления выражен через средний квадратичный радиус f -электрона и через параметр кристаллического поля b_2^0 . Аналогичным способом вычисляются и матричные элементы от V_4^0 ; в этом случае, однако, требуется очень большая осторожность при составлении эквивалентных операторов [3]. Таковые указаны в таблице 1 работы [3]. В результате получается

$$\left\langle \frac{1}{2} \left| V_4^0 \right| \frac{1}{2} \right\rangle = 2\gamma, \quad \left\langle \frac{3}{2} \left| V_4^0 \right| \frac{3}{2} \right\rangle = -3\gamma, \quad \left\langle \frac{5}{2} \left| V_4^0 \right| \frac{5}{2} \right\rangle = \gamma, \quad (11.24)$$

где

$$\gamma = \frac{8}{21} b_4^0 \langle r^4 \rangle \quad (11.25)$$

и

$$\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty R_f^2 r^4 dr. \quad (11.26)$$

Теперь, если все приближения были физически разумны, мы можем определить параметры кристаллического поля b_2^0 и b_4^0 , измеряя величины дублетного расщепления. На самом деле, однако, ситуация, по-видимому, не столь проста: можно ожидать, например, что уровень $J = 7/2$ будет взаимодействовать с основным состоянием, тем самым «зацепляя» его за слагаемые

с b_6^0 и b_6^6 в гамильтониане. Любопытно, что исходная тригональная симметрия задачи отражается на основном состоянии системы только таким — казалось бы, довольно косвенным — путем.

Теория кристаллического поля с ее приложениями (особенно к теории парамагнитного резонанса) выделилась сейчас в самостоятельную, хорошо развитую область исследования. Мы не будем здесь входить в более подробное ее рассмотрение, отсылая читателя к книгам [5, 6] и обзорам [7, 8]

Литература

1. F. C. von der Lage, H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **71**, 612 (1947). (См. перевод в этом сборнике, статья № 11.)
2. D. G. Bell, *Rev. Mod. Phys.* **26**, 311 (1954). (См. перевод в этом сборнике, статья № 13.)
3. K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952). (См. перевод в этом сборнике, статья № 12.)
4. В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
5. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, Изд. «Мир», 1964.
6. В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.
7. В. Влеанеу, K. W. H. Stevens, *Rept. Progr. Phys.* **16**, 108 (1953).
8. K. D. Bowers, J. Owen, *Rept. Progr. Phys.*, **18**, 304 (1955).
9. Е Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ГЛАВА 12

РЕШЕТКИ БРАВЕ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ БОРНА — ФОН КАРМАНА

Идеальный кристалл бесконечен в пространстве. Он построен из идентичных совокупностей атомов, строго определенным образом расположенных друг относительно друга и относительно некоторых точек пространства. Последние задаются векторами

$$\mathbf{R}_p = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (12.1)$$

Здесь $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — линейно независимые векторы основных трансляций, а n_1, n_2, n_3 — целые числа. Параллелепипед, построенный

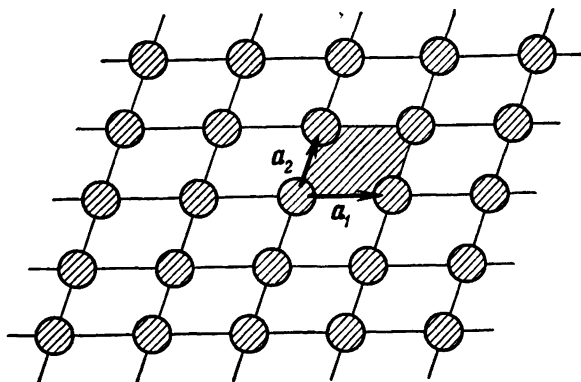


Рис. 12.1. Часть очень простого двумерного кристалла. Заштрихована примитивная ячейка.

на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, называют *примитивной ячейкой* кристалла.

На рис. 12.1 представлена часть простой двумерной идеальной решетки. В этом случае совокупность, о которой речь шла выше, состоит из одного атома; все эти атомы располагаются точно в узлах, задаваемых векторами $n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$. На рис. 12.2 показан более сложный случай: с каждой точкой $\mathbf{R}_p = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$

связаны два атома A и B . Первый из них локализован точно в точке R_p , а второй — в точке $R_p + \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$. Расстояния от атомов A и B до точки, с которой они связаны, равны, соответственно,

$$x_A = 0, \quad x_B = \frac{1}{2}(a_1 + a_2). \quad (12.2)$$

Задав эти векторы и тип атомов, обозначаемых символами A и B , мы тем самым задаем базис *) идеального кристалла **).

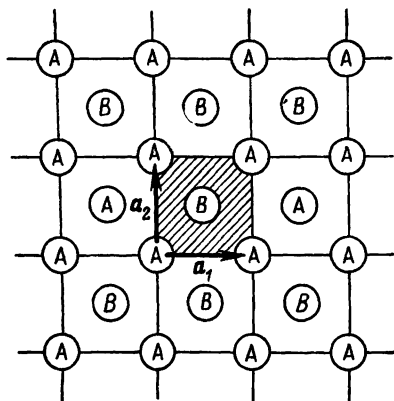


Рис. 12.2. Двумерная квадратная решетка с базисом.

В общем случае, когда в примитивной ячейке имеется n атомов, надо вместе с указанием их типов задать и n базисных векторов x_1, \dots, x_n . Базис вместе с векторами основных трансляций полностью определяет положение всех атомов идеального кристалла.

Решетки, представленные на рис. 12.1 и 12.2, существенно отличаются друг от друга. Заметим, что вращение на 90° в плоскости рисунка совмещает квадратную решетку саму с собой, чего нельзя сказать о решетке, представленной на рис. 12.1. Очевидно,

группа симметрии квадратной решетки содержит больше элементов. Полная симметрия определяется относительными длинами векторов a_1 и a_2 и углом между ними. Легко выделить несколько частных случаев: $a_1 = a_2$, $\theta = 90^\circ$ (прямоугольный); $a_1 = a_2$, $\theta = 60^\circ$ (гексагональный) и т. д. На рис. 12.1 $a_1 \neq a_2$ и угол θ не кратен 60° или 90° . Доведя эту классификацию до конца, можно показать, что в двумерном случае существует пять различных случаев, а в трехмерном 14 [1]. Определенные таким образом решетки называют решетками Браве. Описание их можно найти в любом учебнике по физике твердого тела, и мы будем считать, что читатель с ними знаком.

*) Не путать с базисом представления.

***) Иногда удобно выбирать базис иначе, не связывая его непременно с атомами внутри данной примитивной ячейки (см. рис. 12.2). Так, начало координат можно поместить на *любом* атоме A и *любом* атоме B — надо лишь последовательно пользоваться этим базисом. Например, базис, альтернативный (12.2), задается векторами $x_A = 2a_1$, $x_B = \frac{1}{2}a_1 + \frac{3}{2}a_2$.

Удобно рассматривать некоторые решетки Браве как комбинацию более простой решетки Браве и базиса. На рис. 12.3 показана интересная двумерная решетка Браве*): она соответствует решетке, изображенной на рис. 12.2, с заменой атомов *B* на *A*; при этом, по условию, $a_2 = \frac{a_1}{\sqrt{2}}$ и $\theta = 45^\circ$. Эти два вектора

полностью определяют решетку. Отметим тем не менее, что можно было бы использовать и другие векторы a'_1 и a'_2 — векторы основных трансляций квадратной решетки, если только задать в ней базис. Роль последнего играет квадрат, в одном из углов и в центре которого расположено по одному атому *A*. Ячейка, образованная векторами a'_1 и a'_2 , имеет более высокую симметрию и называется элементарной. В общем случае элементарную ячейку определяют как наименьший объем, ограниченный векторами основных трансляций и обладающий точечной симметрией данного кристалла (см. гл. 15). В трехмерном случае представлением об элементарной ячейке такого типа чаще всего пользуются в применении к кубическим кристаллам. При этом как гранецентрированную, так и объемноцентрированную решетку можно рассматривать как простую кубическую решетку с базисом. Такой подход удобен в задачах о дифракции рентгеновских лучей.

Симметрия примитивной ячейки часто не полностью отражает симметрию решетки. Так, на рис. 12.4 изображена плоская гексагональная решетка. Наличие оси шестого порядка очевидно; тем не менее примитивная ячейка не гексагональная. Далее, элементарная ячейка в данном случае представляет собой наименьшую по объему гексагональную структуру с узлами решетки на границе; она должна содержать три атома. Симметричная ячейка, или ячейка Вигнера — Зейтца, определяется так, чтобы объединить привлекательные стороны обоих

*) Надеемся, что читатель отметит следующее обстоятельство: ни одна из систем основных векторов, показанных на рис. 12.3, не является в данном случае наиболее удобной.

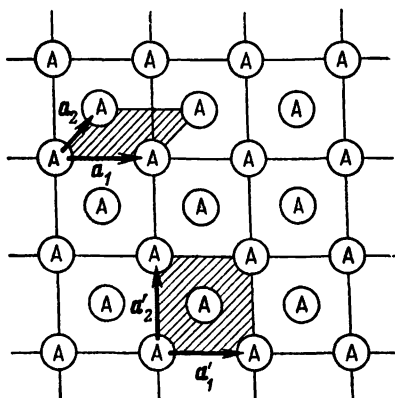


Рис. 12.3. Примитивная и элементарная ячейки «центрированной квадратной решетки» (см. сноску).

предыдущих случаев. Она содержит один атом и обладает точечной симметрией кристалла. Симметричная ячейка определяется как совокупность точек, расположенных ближе к некоторому заданному узлу решетки, нежели к любому другому

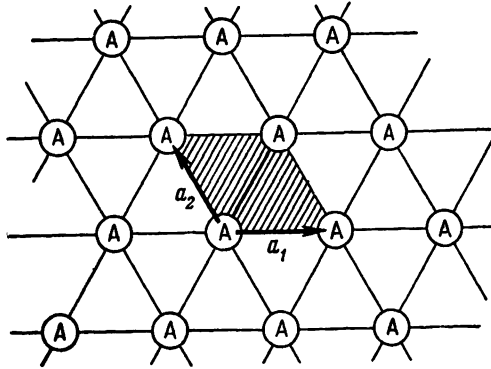


Рис. 12.4. Гексагональная двумерная решетка и ее примитивная ячейка.

Чтобы построить ее, надо восстановить перпендикуляры из середин линий, соединяющих данный узел решетки со всеми другими. Тогда наименьшая площадь (или, в трехмерном случае, объем),

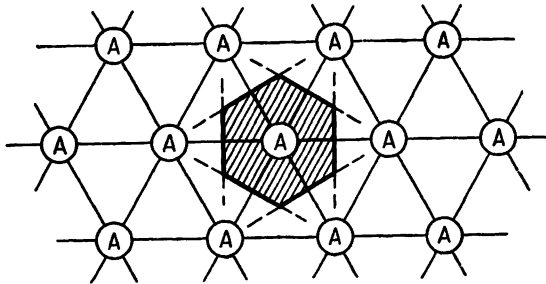


Рис. 12.5. Гексагональная двумерная решетка и ее симметричная ячейка.

ограниченная этими перпендикулярами, и есть симметричная ячейка. Пример ее (для гексагональной решетки) показан на рис. 12.5. Наиболее известна трехмерная симметричная ячейка для объемноцентрированной кубической решетки; она изображена на рис. 12.6. Гексагональные грани представляют собой участки плоскостей, которые проведены перпендикулярно к ли-

ниям, соединяющим центральный атом с его ближайшими соседями (вертикали куба), деля эти линии пополам; квадратные грани суть участки аналогичных плоскостей, перпендикулярных к линиям, соединяющим центральный атом со вторыми ближайшими его соседями.

Идеальный кристалл, о котором шла речь выше, бесконечен в пространстве. Реальный кристалл — конечен. Поэтому надо выяснить, к каким последствиям приводит необходимость работать с набором $N = N_1 N_2 N_3$ ячеек в объеме, изображенном на рис. 12.7. Ребра ромбоэдра направлены вдоль векторов основных трансляций и равны, соответственно, $N_1 a_1$, $N_2 a_2$, $N_3 a_3$. В любом макроскопическом кристалле разумной величины $N_i \gg 10^6$.

Во многих задачах физики твердого тела оказывается справедливым следующее предположение: *любой сдвиг координат на основной вектор решетки по существу переводит конечный кристалл в самого себя*. Иначе говоря, многие свойства конечного кристалла — такие же, как и у бесконечного. Выполним, например, трансляцию на вектор $+a_1$ (рис. 12.8). Видно, что наше предположение справедливо для всех атомов кристалла, кроме тех, что расположены в двух поверхностных слоях. Однако при трансляции на вектор $N_1 a_1$ (которая также разрешается!) кристалл вообще окажется вне своих старых границ. В этом случае, очевидно, необходимо дополнительное обоснование. Мы не только разрешим сдвиг на вектор $N_1 a_1$, но и будем считать, что это вообще *не есть преобразование* (или, что сводится к тому же, будем считать это преобразование единичным).

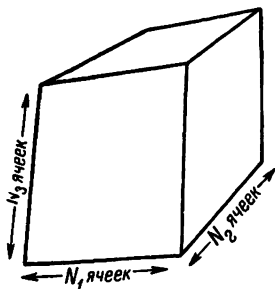


Рис. 12.7. Реальный трехмерный кристалл без дефектов.

Здесь возможны две точки зрения. 1) Трансляция на вектор $N_1 a_1$ есть сумма последовательных трансляций на основной вектор a_1 ; предполагается, что при каждом таком преобразовании можно отрезать правый граничный слой и поместить его по левую сторону кристалла; физически существенные результаты при этом заметно не меняются. Таким образом, мы всегда отождествляем $(N_1 + k)$ -й слой с k -м слоем. 2) Существует бесконечная последовательность «призрачных» кристаллов,

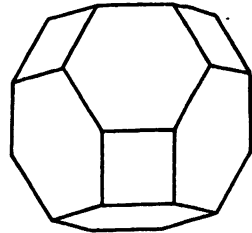


Рис. 12.6. Симметричная ячейка для объемноцентрированной кубической решетки.

примыкающих к данному и обладающих полностью одинаковыми с ним свойствами.

Первая точка зрения, вероятно, более популярна; в одномерном случае она допускает очень простую наглядную интерпретацию. Именно, здесь можно на самом деле согнуть «решетку» из N_1 узлов в кольцо, после чего $(N + k)$ -й атом фактически совпадет с k -м. В трехмерной задаче, однако, эта попытка наглядного толкования оказывается, очевидно, менее успешной.

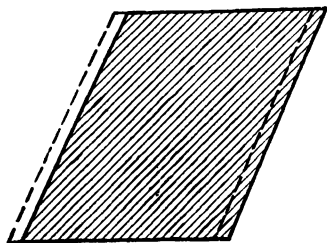


Рис. 12.8. Вид конечного кристалла вдоль оси \mathbf{a}_3 . Пунктирными линиями показано, что мы увидели бы в системе координат, сдвинутой вправо на вектор \mathbf{a}_1 .

На языке теории групп наше утверждение означает, что преобразования координат $T_j = \mathbf{a}_j$ входят в точную группу симметрии конечного кристалла:

$$T_j \mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{a}_j. \quad (12.3)$$

Трансляция на вектор (12.1) описывается оператором

$$\mathfrak{S}_p = T_1^{n_1} T_2^{n_2} T_3^{n_3} \quad (12.4)$$

(элементом группы трансляций), так что

$$\mathfrak{S}_p \mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{R}_p. \quad (12.5)$$

Индекс p здесь, как и в формуле (12.1), обозначает упорядоченное множество чисел $\{n_1 n_2 n_3\}$.

Далее — и это очень существенно — мы потребуем, чтобы при трансляции в каждом из главных направлений выполнялось условие

$$T_j^N = E \quad (j = 1, 2, 3).$$

Это есть не что иное, как точная математическая формулировка циклических граничных условий (условий Борна — Кармана). Подробное их физическое обоснование выходит за рамки этой книги. Великолепную трактовку этого вопроса можно найти в книге [2] (Приложение А). Для наших целей достаточно знать, что при изучении объемных свойств кристалла этими граничными условиями можно пользоваться почти всегда*), коль скоро а) соотношение между поверхностью и объемом кристалла пренебрежимо мало и б) дальние силы взаимодействия между атомами на поверхности и в объеме кристалла не играют существенной роли.

*) Исключение составляют, например, задачи статической теории упругости [3]

Литература

1. M. J. Bueger, X-ray Crystallography, New York, 1942.
2. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
3. M. Lax, The Relationship between Microscopic and Macroscopic Theories of Elasticity, Proc. Copenhagen Conf., 1963.

ГЛАВА 13

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ГРУПП

13.1. Общая теория

В гл. 1 мы определили циклическую группу как такую, все элементы которой имеют вид A^n . Здесь A — какой-нибудь из элементов группы. Примером такого элемента может служить преобразование T_j , введенное в предыдущей главе. Любую трансляцию в направлении вектора a_i , оставляющую решетку инвариантной, можно получить с помощью последовательного ряда таких преобразований. Желая воспользоваться нашей групповой техникой, мы должны теперь исследовать неприводимые представления циклических групп.

Циклическая группа — абелева, что непосредственно следует из ее определения. В абелевой группе каждый элемент сам по себе образует класс, так как для любых двух элементов данной группы G , A и X мы имеем $X^{-1}AX = X^{-1}AX$. Поэтому циклическая группа порядка N_j содержит N_j классов и N_j неприводимых представлений. Из формулы (3.25) следует тогда, что все эти представления одномерны. Соответственно нам надлежит построить следующую таблицу:

Неприводимое представление	Классы					
	E	T_j	T_j^2	$\dots T_j^{n_j} \dots$	$T_j^{N_j-1}$	
Γ_0	1	1	1	1	1	
Γ_1	1	?				
\vdots	1					
Γ_ν	1					
\vdots	1					
Γ_{N_j-1}	1					

Мы отошли здесь от обычного обозначения Γ_1 для тривиального представления по причинам, которые вскоре станут ясными. Чтобы заполнить таблицу до конца, заметим, что возможные представления $\Gamma_\nu(T_j)$ существенно ограничены условием $T_j^{N_j} = E$; последнее означает, что

$$\Gamma_\nu(T_j)^{N_j} = 1. \quad (13.1)$$

Следовательно, величина $\Gamma_\nu(T_j)$ может принимать любое из значений корня N_j -й степени из единицы*):

$$\Gamma_\nu(T_j) = e^{-2\pi i \nu / N_j} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots, N_j - 1). \quad (13.2)$$

В таблице мы уже положили $\Gamma_0(T_j) = 1$. Остается лишь показать, что оставшиеся $N_j - 1$ значений корня также можно использовать для построения неэквивалентных неприводимых представлений. Читателю предоставляется в качестве упражнения самому убедиться в выполнении различных условий ортогональности и критериев неприводимости, рассмотренных в гл. 4. Окончательная сводка неприводимых представлений и их характеров дана в табл. 13.1. Произвольный элемент таблицы,

Таблица 13.1. Представления (или характеры) циклической группы порядка N_j

Неприводимое представление	Классы						
	E	T_j	T_j^2	...	$T_j^{n_j}$...	$T_j^{N_j-1}$
Γ_0	1	1	1	...	1	...	1
Γ_1	1	$e^{-2\pi i / N_j}$	$e^{-4\pi i / N_j}$...	$e^{-2\pi i n_j / N_j}$...	$e^{+2\pi i / N_j}$
⋮							
Γ_ν	1	$e^{-2\pi i \nu / N_j}$	$e^{-4\pi i \nu / N_j}$...	$e^{-2\pi i n_j \nu / N_j}$...	$e^{+2\pi i \nu / N_j}$
⋮							
Γ_{N_j-1}	1		$e^{-2\pi i / N_j}$

находящийся в ν -м ряду и n_j -м столбце, имеет вид

$$\chi_\nu(T_j^{n_j}) = \Gamma_\nu(T_j^{n_j}) = e^{-i(2\pi \nu / N_j) n_j}. \quad (13.3)$$

*) Знак минус в экспоненте выбран для удобства, ибо он приводит к обычной форме записи проекционного оператора. Фактически этот выбор, конечно, никак не влияет на какие-либо математические или физические выводы.

Этот характер можно переписать в гораздо более привычном виде, если вспомнить, в связи с какими физическими объектами мы пришли к изучению циклических групп. Целое число n_j связано с трансляцией, например, в направлении оси x , $x_j = n_j a_j$; обозначив величину $2\pi v / N_j a_j$ через k_j , мы имеем

$$\chi_v(T_j^{n_j}) = e^{-ik_j x_j}. \quad (13.4)$$

Каждому значению v соответствует определенное значение k_j . Последняя величина, очевидно, представляет собой не что иное, как волновое число, связанное с данным возмущением в периодической решетке. Теперь она появляется совершенно формально как обозначение одного из неприводимых представлений группы трансляций. Хотя в большинстве физических задач это — явно не самый удобный способ ввести волновое число, он тем не менее удобен, ибо напоминает о важном математическом значении числа k_j (или, как будет показано ниже, всего волнового вектора \mathbf{k}). В пустом пространстве (в решетке с исчезающе малой постоянной) вектор \mathbf{k} превращается в обычную непрерывную величину.

13.2. Применение к теории твердого тела: первая зона Бриллюэна

В трехмерном случае произвольный элемент группы трансляций определяется формулой (12.4). Трансляции по всем трем направлениям производятся независимо, и преобразования T_2 и T_3 никак не связаны друг с другом. Поэтому равенство (12.4) надо рассматривать как определение элемента новой группы, представляющей собой прямое произведение трех трансляционных групп (см. табл. 1.2, пункт 17). Можно показать [1], что неприводимые представления такой группы получаются как прямые матричные произведения неприводимых представлений отдельных групп — сомножителей. В случае одномерных представлений эту операцию легко выполнить явно, и мы получаем

$$\Gamma_{v_1 v_2 v_3}(\mathfrak{Z}_p) = \Gamma_{v_1}(T_1^{n_1}) \Gamma_{v_2}(T_2^{n_2}) \Gamma_{v_3}(T_3^{n_3}) = e^{-2\pi i \left(\frac{n_1 v_1}{N_1} + \frac{n_2 v_2}{N_2} + \frac{n_3 v_3}{N_3} \right)}. \quad (13.5)$$

Здесь каждое из чисел v_j пробегает все значения от 0 до $N_j - 1$. Очевидно, мы построили группу порядка $N = N_1 N_2 N_3$ с N классами и N неприводимыми представлениями. Числа n_1, n_2, n_3 определяют трансляцию (12.1). Поэтому, по аналогии с разделом 13.1, удобно ввести вектор

$$\mathbf{k} = 2\pi \left(\frac{v_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{v_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{v_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \right). \quad (13.6)$$

Здесь векторы \mathbf{b}_λ по определению удовлетворяют соотношениям $\mathbf{b}_\lambda \cdot \mathbf{a}_\mu = \delta_{\lambda\mu}$. Вектор (13.6) можно использовать для обозначения неприводимого представления $\{v_1 v_2 v_3\}$. Это существенно упрощает выражение (13.5) для характера элемента R :

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_p) = \Gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_p) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_p}. \quad (13.7)$$

Векторы \mathbf{b}_λ однозначно определяются указанными выше равенствами и даются выражениями

$$\mathbf{b}_\lambda = \frac{\mathbf{a}_\mu \times \mathbf{a}_\nu}{\mathbf{a}_\lambda \cdot (\mathbf{a}_\mu \times \mathbf{a}_\nu)} \quad (\lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, \text{цикл}). \quad (13.8)$$

Они определяют решетку Браве, именуемую *обратной*. В общем случае она отличается от решетки, задаваемой векторами \mathbf{a}_μ . Согласно (13.6) область изменения компонент \mathbf{k} есть параллелепипед той же формы, что и примитивная ячейка обратной решетки, но с размерами, увеличенными в каждом направлении в 2π раз. Соответственно объем названного параллелепипеда в $(2\pi)^3$ раз больше объема элементарной ячейки обратной решетки.

Фактически выбор области, в которой изменяются компоненты вектора \mathbf{k} , более произволен, чем мы до сих пор полагали. Дело в том, что *характер $\chi_{\mathbf{k}}(R)$ остается неизменным*, если к вектору \mathbf{k} добавить любой вектор трансляции *) обратной решетки, умноженный на 2π :

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{K}_j, \quad (13.9)$$

где

$$\mathbf{K}_j = 2\pi(j_1 \mathbf{b}_1 + j_2 \mathbf{b}_2 + j_3 \mathbf{b}_3), \quad (13.10)$$

а j_λ — целые числа. Эту значительную неопределенность обычно превращают в достоинство. Именно, вместо параллелепипеда, построенного на векторах \mathbf{k} (13.6), мы можем ввести соответствующую симметричную ячейку, построенную по схеме гл. 12. Надо лишь помнить, что сейчас мы имеем дело с обратной решеткой, и поэтому все линейные размеры следует увеличить в 2π раз. Построенная таким образом область пространства обратной решетки называется зоной Бриллюэна **). Основное требование, предъявляемое к ней, состоит в том, чтобы она содер-

*) Речь идет о векторе трансляции в строгом смысле слова: рассматривается преобразование трансляционной симметрии обратной решетки.

***) Строго говоря, это есть первая зона Бриллюэна; разъяснение термина « n -я зона Бриллюэна» можно найти в любом хорошем учебнике по физике твердого тела.

жала одно и только одно значение k для каждого неприводимого представления группы трансляций.

В любой решетке Браве объем, приходящийся на один узел, — один и тот же как в примитивной, так и в симметричной ячейке. Отсюда явствует, что мы можем установить однозначное соответствие между точками той и другой ячейки. Это достигается подходящим выбором векторов решетки или, в случае расширенной обратной решетки, выбором векторов K_j [уравнение (13.10)]. На рис. 13.1 показано, как это делается в случае квадратной двумерной решетки.

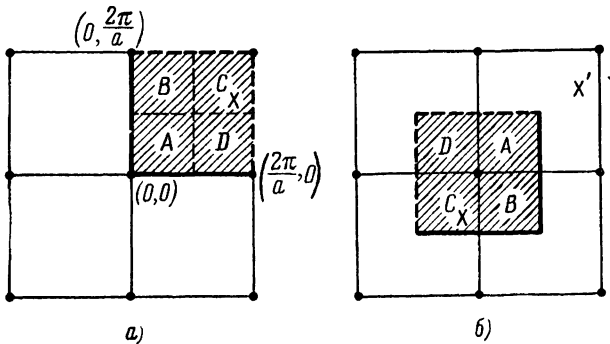


Рис. 13.1. Перераспределение векторов k в случае двумерной квадратной решетки. См. текст.

Волновые векторы из различных областей, заштрихованных на рис. 13.1, *а*, переводятся в первую зону Бриллюэна (рис. 13.1, *б*), если в правую часть (13.9) подставить следующие векторы:

$$\begin{aligned} \text{площадь } A: K_j &= 0; & \text{площадь } B: K_j &= -\frac{2\pi}{a} j; \\ \text{площадь } C: K_j &= -\frac{2\pi}{a} (i + j); & \text{площадь } D: K_j &= -\frac{2\pi}{a} i. \end{aligned}$$

Точка, расположенная на участке *C* и обозначенная через *X*, в обоих случаях соответствует одному и тому же неприводимому представлению. Более того, точка, обозначенная на рис. 13.1, *б* буквой *X'*, также соответствует тому же представлению, что и точка *X*. Именно этой избыточности и следует всегда избегать. Частный пример ее (не всегда очевидный) являют нам эквивалентные точки на границах (ребрах и гранях) зоны Бриллюэна (эти точки разделены вектором обратной решетки K_j). На рис. 13.1, *б* мы отметили это, обозначив половину границы

пунктирной линией. Только половине граничных точек отвечают совершенно различные неприводимые представления; аналогичные соображения справедливы и для граней трехмерных зон. Более подробно этот вопрос рассматривается в работе [2].

Литература

1. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961, гл. 16.
2. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)

ГЛАВА 14

«КВАЗИЧАСТИЦЫ» *)

Основываясь на изученных в предыдущей главе свойствах циклических групп, мы можем теперь с единой точки зрения рассмотреть ряд известных возбуждений «волнового типа» в твердом теле. При этом выявляются общие их черты. Для иллюстрации универсальности нашего метода рассмотрим с его помощью четыре типа возбуждений довольно различной природы, а именно: блоховские электроны, фононы, экситоны Френкеля и спиновые волны (магноны).

14.1. Электроны Блоха

В хорошо известном приближении одноэлектронные волновые функции в решетке представляют собой собственные функции блоховского гамильтониана

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (14.1)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ — периодический потенциал: $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = V(\mathbf{r})$, где \mathbf{R}_p — основной вектор решетки. В учебниках по физике твердого тела доказывается, что оператор трансляции \mathfrak{S}_p коммутирует с H_0 и что собственные функции гамильтониана H_0 по этой причине одновременно представляют собой и собственные функции оператора \mathfrak{S}_p :

$$\mathfrak{S}_p \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (14.2)$$

*) Авторы употребляют термин «solid state „particles“», что буквально означает «частицы» в твердом теле». В переводе избран термин, более употребительный в отечественной (и иностранной) литературе. — *Прим. ред.*

Собственные значения C_k равны $e^{-ik \cdot R_p}$, где k — вектор обратной решетки, свойства которого рассматривались в гл. 13. Равенство (14.2) можно переписать в виде

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = e^{-ik \cdot R_p} \psi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (14.3)$$

Умножив обе части (14.3) на $\exp[-ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)]$, получим важное соотношение

$$e^{-ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)} \psi_{nk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = e^{-ik \cdot \mathbf{r}} \psi_{nk}(\mathbf{r}). \quad (14.4)$$

Отсюда следует, что оператор трансляции \mathfrak{Z}_p не изменяет *) функцию $e^{-ikr} \psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})$, т. е. она «периодична с периодом решетки». Итак, мы пришли к знаменитой теореме Блоха, согласно которой собственная функция уравнения (14.1) имеет вид

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{ikr} u_{nk}(\mathbf{r}). \quad (14.5)$$

Здесь u — функция, периодическая с периодом решетки.

Желая получить этот результат с помощью теории групп, мы должны были бы рассуждать следующим образом. Согласно главам 4 и 13 собственные функции гамильтониана H_0 преобразуются по неприводимым представлениям группы трансляций, отвечающей данной решетке Браве. С помощью проекционного оператора (4.38) можно выделить функции такого типа из *любой произвольной* функции $\phi(\mathbf{r})$. На месте $\phi(\mathbf{r})$ может оказаться точная (но неизвестная) собственная функция задачи или функция нулевого приближения (если пользоваться методом возмущений), или, наконец, просто пробная функция, используемая в вариационном методе. Во всех случаях нам надо лишь рассмотреть выражение

$$\Phi_k = O_k^{\dagger} \phi(\mathbf{r}) = \quad (14.6)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_p \Gamma_k(\mathfrak{Z}_p)^* P(\mathfrak{Z}_p) \phi(\mathbf{r}) = \quad (14.7)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_p e^{ik \cdot R_p} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = \quad (14.8)$$

$$= e^{ik \cdot \mathbf{r}} \left[\frac{1}{N} \sum_p e^{-ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \right]. \quad (14.9)$$

Тем самым теорема Блоха доказана. Действительно, в применении к выражению в квадратных скобках трансляция на любой из основных векторов сводится просто к перестановке слагаемых под знаком суммы; результат от этого не изменяется.

*) Мы имеем в виду преобразование $P(\mathfrak{Z}_p) f(\mathbf{r}) = f(\mathfrak{Z}_p^{-1} \mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$.

Функцию, заключенную в квадратные скобки, можно обозначить через $u_{nk}(\mathbf{r})$.

Читатель легко заметит, что выражение (14.8) есть по виду не что иное, как хорошо известная функция Блоха для почти связанных электронов (с точностью до нормировки, о которой при работе с проекционными операторами всегда надо заботиться особо). Функции такого типа возникают, например, когда в качестве $\phi(\mathbf{r})$ выбирают локализованную атомную функцию.

14.2. Фононы, экситоны и магноны

На рис. 14.1 изображены три типа локализованных возбуждений, которые могли бы возникнуть в простом твердом теле. Рис. 14.1, а: смещение атома в некоторой произвольной точке

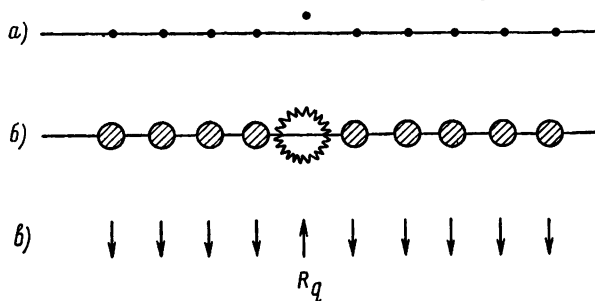


Рис. 14.1. Три типа локализованных возбуждений в твердом теле. а) Атом, находящийся в точке R_q , смещен из положения равновесия; б) атом, находящийся в точке R_q , возбужден; в) спин атома, находящегося в R_q , перевернут по сравнению со спинами всех остальных атомов

R_q ; это — действительно возбуждение, ибо оно требует энергии $\frac{1}{2} K \omega_q^2$, где K — некоторая эффективная силовая постоянная, а ω_q — величина смещения. Рис. 14.1, б: атом, расположенный в точке R_q , переведен в возбужденное состояние; энергия возбуждения равна $E_0 + \delta E$, где E_0 — «атомная» энергия возбуждения, а δE — поправка, учитывающая влияние соседних атомов. На рис. 14.1, в изображен одномерный*) ферромагнетик. В точке

*) Как известно, в строго одномерной системе ферромагнетизм невозможен: основное состояние, соответствующее рис. 14.1, в, неустойчиво. Это обстоятельство, однако, ничего не меняет в дальнейших рассуждениях, которые сохраняют иллюстративную ценность и легко переносятся на трехмерный случай. — Прим. ред.

R_q спин атома перевернут. Для этого необходима энергия $4J$, где J в простейшем случае есть интеграл прямого обмена между ближайшими соседями.

Если кристалл идеален (например, если атом в точке R_q до возбуждения ничем не отличался от остальных), то каждое из этих состояний а priori нестационарно. Физически это очевидно, если заметить, что той же энергией ($\frac{1}{2}K\omega_q^2$, $E_0 + \delta E$ или $4J$) обладало бы и возбуждение, связанное с *любым* другим атомом, расположенным в другой точке кристалла. Следовательно, наша система N атомов N -кратно вырождена. В результате, если между различными атомами имеется какое-нибудь взаимодействие, начнется миграция энергии возбуждения. В конце концов возникнет стационарное состояние, в котором возбуждение будет проводить на каждом атоме $1/N$ часть всего времени.

Очевидно, условие трансляционной симметрии кристалла следует явно принять во внимание при расчете. На языке теории групп это означает, что из функций, описывающих локализованные возбуждения, надо выделить возбуждения волнового типа. Обозначим их общим символом A_{R_q} :

$$\left. \begin{array}{l} \text{а) } \omega_q \\ \text{б) } \Phi_{nR_q} = \alpha \phi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \phi_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_q - \mathbf{R}_q) \dots \\ \text{в) } S_{R_q} = \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \dots \alpha(\sigma_q) \dots \end{array} \right\} A_{R_q}$$

Здесь α и β — обычные спиновые функции, отвечающие, соответственно, ориентациям спина «вверх» и «вниз»; функции ϕ_0 и ϕ_n описывают основное и возбужденное электронные состояния атома (в простейшем случае, когда на каждый атом приходится по одному электрону). Оператор

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \cdot P$$

обеспечивает антисимметризацию фермионных волновых функций (см. гл. 7). Функция, преобразующаяся по неприводимому представлению Γ_k группы трансляций, имеет вид

$$A(\mathbf{k}) = \sqrt{N} O_k^{\dagger} A_{R_q} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_P e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_P} P(\mathfrak{S}_P) A_{R_q}. \quad (14.10)$$

Множитель \sqrt{N} введен для удобства, ибо обычно он обеспечивает правильную нормировку функции (14.10).

Обсудим теперь смысл оператора $P(\mathfrak{S}_p)$. Ясно, что в случае (б) этот оператор переводит возбуждение из узла \mathbf{R}_q в $\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_p$:

$$\begin{aligned} P(\mathfrak{S}_p) \Phi_{n, \mathbf{R}_q} &= \\ &= \alpha \phi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_p) \phi_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_p) \dots \phi_n(\mathbf{r}_q - \mathbf{R}_q - \mathbf{R}_p) \dots = \\ &= \alpha \phi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \phi_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_{q+p} - (\mathbf{R}_p + \mathbf{R}_q)) \dots = \Phi_{n, \mathbf{R}_q + \mathbf{R}_p}. \end{aligned} \quad (14.11)$$

В колебательном (а) и спиновом (в) случаях оператор $P(\mathfrak{S}_p)$ следует определять более аккуратно. Для случая (а) такой оператор был построен Вигнером в работе, переведенной в настоящем сборнике (статья № 2). Как и в случае (б), оператор $P(\mathfrak{S}_p)$ просто переводит смещение ω из \mathbf{R}_q в точку $\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_p$. Действие оператора $P(\mathfrak{S}_p)$ на функцию $S_{\mathbf{R}_q}$ сводится к переносу перевернутого спина из узла \mathbf{R}_q в узел $\mathbf{R}_q + \mathbf{R}_p$. В результате во всех трех случаях получаются возбужденные состояния, волновые функции которых преобразуются по неприводимому представлению Γ_k группы трансляций:

$$\begin{aligned} \omega_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p} \omega_p \quad (\text{фонон}); \\ \Phi_{n\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p} \Phi_{n\mathbf{R}_p} \quad (\text{экситон Френкеля}); \\ S_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p} S_{\mathbf{R}_p} \quad (\text{магнон}). \end{aligned} \quad (14.12)$$

Каждая из этих функций есть частный случай (14.10). Для удобства положим $\mathbf{R}_q = 0$. Функции (14.12) нормированы, если ортонормированы волновые функции, описывающие локализованные возбуждения; в принципе это всегда можно обеспечить [1]. Динамика этих квазичастиц описана в большинстве учебников по физике твердого тела, и мы, естественно, не будем здесь на ней останавливаться. В заключение еще сделаем несколько замечаний.

1. Никакое возмущение, обладающее полной трансляционной симметрией решетки, не может привести во взаимодействие возбуждения с неэквивалентными (но лежащими все же внутри зоны Бриллюэна) значениями вектора \mathbf{k} . Этот вывод следует из общих теорем главы 4. Он справедлив даже для матричных элементов операторов взаимодействия между различными типами

возбуждения. О волновых функциях указанного типа говорят, что они не зацепляются.

2. Волновые функции возбуждений с одинаковыми значениями вектора \mathbf{k} в принципе могут (хотя и не обязаны) зацепляться под действием каких-либо возмущений указанного типа. Отметим, что мы совершенно не касались здесь вопроса о «внутренних квантовых числах» частиц. Колебания могут обладать любой из трех поляризаций, возбуждения могут быть связаны с любыми возбужденными атомными состояниями, локализованные спины могут принимать значения $S > 1/2$. Соображения, связанные только с трансляционной симметрией решетки, ничего не дают для дальнейшей процедуры выделения независимых возбуждений (см. гл. 15).

3. Диагональный элемент гамильтоновой матрицы изящно вычисляется с помощью общей теоремы о проекционных операторах (4.46). Именно, вычислим матричный элемент

$$(A(\mathbf{k}), HA(\mathbf{k}')) = N(O_{\mathbf{k}}^{\parallel} A_{R_q}, HO_{\mathbf{k}'}^{\parallel} A_{R_q}). \quad (14.13)$$

Воспользуемся формулой (4.46), полагая $F = A_{R_q}$, $F' = HA_{R_q}$ и $p = q = r = s = 1$. В результате получаем (для простоты положим $R_q = 0$)

$$\begin{aligned} (A(\mathbf{k}), HA(\mathbf{k}')) &= N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(A_0, O_{\mathbf{k}}HA_0) = \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_p e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_p} (A_0, HA_{R_p}). \end{aligned} \quad (14.14)$$

Это есть общий вид закона дисперсии для всех квазичастиц в решетке. Величина (A_0, HA_{R_p}) описывает взаимодействие, приводящее к перескоку возбуждения из точки $\mathbf{R}=0$ в точку \mathbf{R}_p . В случае фононов это есть элемент динамической матрицы, связывающий атомы, расположенные в указанных точках. В случае экситонов это — интеграл переноса (или обменный интеграл); для магнонов — обменный интеграл. Подчеркнем еще раз, что частицы могут характеризоваться еще и внутренними квантовыми числами, набор которых мы обозначим индексом λ . Тогда наш результат следует обобщить на предмет учета различных зон и их связи друг с другом:

$$(A^\lambda(\mathbf{k}), HA^{\lambda'}(\mathbf{k}')) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_p e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_p} (A_0^\lambda, HA_{R_p}^{\lambda'}). \quad (14.15)$$

4. Трансляционное правило отбора. Взаимодействие, о котором шла речь в пунктах 1 и 2, определялось матричными элементами гамильтониана, обладавшего полной трансляционной симметрией решетки. Пользуясь обобщенным правилом отбора

(гл. 4), получим теперь правило отбора, хорошо известное в теории твердого тела. Именно, рассмотрим матричный элемент

$$(\psi_{\mathbf{k}}, M_f \psi_{\mathbf{k}'}). \quad (14.16)$$

Здесь нижние индексы означают, что соответствующие величины обладают определенными свойствами трансляционной симметрии, описываемыми волновыми векторами \mathbf{k} , \mathbf{k}' . Обычно в качестве $\psi_{\mathbf{k}}$ и $\psi_{\mathbf{k}'}$ фигурируют волновые функции электронов, а M_f есть гамильтониан электрон-фононного взаимодействия. Из обобщенного правила отбора следует, что выражение (14.16) равно нулю, если прямое произведение $\Gamma_{\mathbf{k}}^* \times \Gamma_f \times \Gamma_{\mathbf{k}'}$ не содержит тривиального представления Γ_0 . Пользуясь выражением (13.7) и таблицей характеров, приведенной в гл. 13, можно показать, что это сводится к условию

$$e^{i(\mathbf{f} + \mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_p} = 1$$

для всех \mathbf{R}_p . Последнее возможно, только если

$$\mathbf{k}' = \mathbf{f} + \mathbf{k} + \mathbf{K}_j, \quad (14.17)$$

где вектор \mathbf{K}_j дается выражением (13.10). Таким образом, в элемент (14.16) входит множитель

$$\sum_j \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{f} - \mathbf{K}_j). \quad (14.18)$$

Физические процессы, описываемые выражениями с $\mathbf{K}_j \neq 0$, называются процессами переброса.

Литература

1. P. O. Lowdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956).

ГЛАВА 15

КАЧЕСТВЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Ряд основополагающих работ по теории пространственных групп включен в настоящий сборник, и мы не будем здесь даже пытаться дать общий обзор предмета. Вместо этого мы ограничимся задачей об объединении условий точечной и трансляционной симметрий, рассмотренных в предыдущих главах. В работе [1] дан очень ясный и полезный общий обзор пространственных групп и их представлений, и мы настоятельно рекомендуем читателю познакомиться с этой статьей.

15.1. Свойства пространственных групп

Пространственной группой называется множество преобразований, оставляющих решетку инвариантной, причем названные преобразования не ограничены только чистыми трансляциями или чистыми вращениями. Пусть новая система координат, r' , связана со старой, r , соотношениями

$$\begin{aligned} x' &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z + t_x, \\ y' &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z + t_y, \\ z' &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z + t_z \end{aligned} \tag{15.1}$$

или, для краткости,

$$r' = \alpha r + t. \tag{15.2}$$

Пусть, далее, в обеих системах координат кристалл имеет один и тот же вид. Тогда преобразование, задаваемое символами α и t , входит в *пространственную группу* данного кристалла. Обычно считают, что трансляции подчинены циклическим граничным условиям Борна — Кармана. Такое преобразование принято обозначать символом $\{\alpha | t\}$. Соответственно соотношение (15.2) можно переписать в виде

$$r' = \{\alpha | t\} r = \alpha r + t. \tag{15.3}$$

Легко убедиться в справедливости соотношений

$$\{\alpha' | t'\} \{\alpha | t\} = \{\alpha' \alpha | \alpha' t + t'\}, \tag{15.4}$$

$$\{\alpha | t\}^{-1} = \{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1} t\}. \tag{15.5}$$

Очевидно, тождественный элемент есть $\{E | 0\}$, где E — единичная матрица.

Группа трансляций кристалла представляет собой подгруппу преобразований вида $\{E | R_p\} = \mathfrak{Z}_p$; свойства их рассматривались в гл. 13 и 14. Легко показать, что это есть инвариантная подгруппа.

Точечная группа кристалла есть совокупность вращений α , входящих в элементы пространственной группы. Отметим, что в принципе могут существовать вращения α' , которые всегда встречаются в сочетании с t' , $\{\alpha' | t'\}$, причем символ t' не отвечает сдвигу на основной вектор решетки. Такие вращения, по определению, принадлежат точечной группе, однако элемент $\{\alpha' | 0\}$ не входит в пространственную группу кристалла. Следовательно, надо соблюдать известную осторожность при определении элементов группы вращений, оставляющих неизменным окружение того или иного атома или междуузлия в решетке. Эта

группа, вообще говоря, не совпадает с точечной группой кристалла.

Вращения α , образующие точечную группу, далеко не произвольны. Даже в рамках нашего более общего определения точечной группы можно показать (см. гл. 9), что эти преобразования (собственные или несобственные) могут включать только повороты на углы 0° , 60° , 90° (или на кратные им). Это ограничение возникает из-за трансляционной симметрии решетки. Важность его можно почувствовать, попытавшись построить двумерную решетку Браве, которая совпадала бы сама с собой при повороте на 45° . Разумеется, можно построить решетку, единичные векторы которой расположены под углом 45° , но ни одно из преобразований $\{\alpha | t\}$ пространственной группы не может содержать поворот на 45° .

Симморфными называются пространственные группы, все элементы которых имеют вид $\{\alpha | R_p\}$, где R_p — основной вектор решетки. Существует только 73 симморфных и 157 несимморфных пространственных групп. Элементы последних имеют вид $\{\alpha | R_p + v(\alpha)\}$, где вектор $v(\alpha)$ отличен от нуля по крайней мере для одного вращения точечной группы.

15.2. Неприводимые представления и базисные функции

Рассмотрим функцию ψ_{nk} — базисную функцию неприводимого представления трансляционной группы кристалла. Запишем ее в блоховской форме:

$$\psi_{nk} = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r). \quad (15.6)$$

Желая получить неприводимые представления пространственной группы, мы должны были бы составить соответствующие базисные функции с помощью обычной проекционной техники:

$$\Psi_{\nu i} = \frac{n_\nu}{g} \sum_{\{\alpha | t\}} \Gamma_\nu(\{\alpha | t\})_{ij}^* P(\{\alpha | t\}) \psi_{nk}(r). \quad (15.7)$$

Матриц Γ_ν мы, вообще говоря, не знаем. Однако будь они даже известны, в правой части (15.7) появилась бы изрядная примесь функций, про которые мы уже знаем, что они не зацепляются в силу трансляционной симметрии. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим следующее слагаемое из суммы в (15.7):

$$P(\{\alpha | t\}) \psi_{nk}(r) = \psi_{nk}(\{\alpha | t\}^{-1} r) = \quad (15.8)$$

$$= e^{ik \cdot \{\alpha | t\}^{-1} r} u_{nk}(\{\alpha | t\}^{-1} r) =$$

$$= e^{ik \cdot \alpha^{-1} r} u_{nk}(r)' = \quad (15.9)$$

$$= e^{i(\alpha k) \cdot r} u_{n(\alpha k)}(r)'' . \quad (15.10)$$

При выводе равенства (15.10) мы воспользовались только соотношением

$$k \cdot \alpha^{-1} r = (\alpha k) \cdot r.$$

Функции u' и u'' введены лишь для того, чтобы не выписывать несущественные фазы и избежать громоздких обозначений. Эти функции неявно определяются равенствами (15.8) — (15.10). Они периодичны с периодом решетки. Видим, таким образом, что функция Ψ_γ будет, вообще говоря, содержать слагаемые, преобразующиеся при трансляциях в соответствии с волновым вектором αk , где α — любой элемент точечной группы. С другой стороны, мы знаем, что при $\alpha k \equiv k$ трансляционная симметрия исключает возможность зацепления функций $\Psi_{n(\alpha k)}$ и Ψ_{nk} .

Кажется, таким образом, что равенство (15.7) содержит слишком много информации и надо ограничиться суммированием только по тем элементам $\{\beta | t\}$, для которых $\beta k \equiv k$. Здесь мы намеренно воспользовались символом эквивалентности, а не равенства, дабы напомнить, что в тех случаях, когда βk отличается от k на вектор обратной решетки K_j (13.10), мы имеем дело с одним и тем же неприводимым представлением группы трансляций. Определенные таким образом преобразования составляют подгруппу пространственной группы, именуемую группой вектора k . Матрицы, элементы которых фигурируют в такой укороченной форме записи (15.7), задают неприводимые представления названной группы.

Рассмотренное упрощение, строго обоснованное Костером и другими авторами, приводит к ряду практических следствий.

1. Каждому волновому вектору k в зоне Бриллюэна можно поставить в соответствие множество различных векторов $\{k, \alpha_2 k, \alpha_3 k, \dots\}$, где α_i — элементы пространственной группы. Это множество называется звездой вектора k . Входящие в него волновые векторы частично нумеруют партнеров неприводимых представлений всей пространственной группы. Число векторов в звезде зависит от выбора исходного вектора k и может изменяться от 1 до g_p , где g_p — порядок точечной группы.

2. Пользуясь теорией представлений в задачах, связанных с пространственными группами, обычно можно ограничиться одним лишь элементом звезды. При этом остаются в силе все стандартные теоремы; надо лишь рассматривать не всю пространственную группу, а группу волнового вектора k и ее неприводимые представления. (Напомним, что элементы этой группы имеют вид $\{\beta | t\}$, где $\beta k \equiv k$.) Можно утверждать при этом, что всем членам звезды соответствует одно и то же собственное значение энергии.

3. Слово «обычно», употребленное в пункте (2), отражает тот факт, что иногда требуется и более общий подход. В частности, он нужен при рассмотрении правил отбора для переходов частицы из одной точки зоны в другую под действием возмущения соответствующей симметрии. Эта задача рассматривалась Лэксом и Хопфилдом и Лэксом в статьях, приведенных в настоящем сборнике (статьи №№ 16, 17).

15.3. Примеры

Рассмотрим простую кубическую решетку. Соответствующая зона Бриллюэна есть куб с длиной ребра $2\pi/a$; вершины его расположены в точках

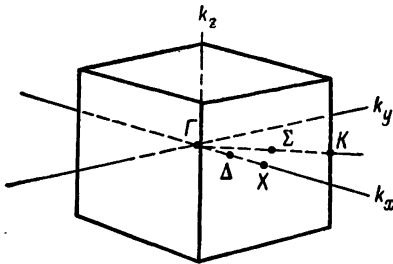


Рис. 15.1. Зона Бриллюэна для простой кубической решетки. Указаны обозначения некоторых волновых векторов. Так, любая точка на прямой (110) обозначается через Σ , за исключением ребер куба; в последнем случае используется буква K .

$(\pi/a, 0, 0)$ и т. д. (рис. 15.1). Любую точку $(k_x, 0, 0)$ при $k_x < \pi/a$ принято обозначать буквой Δ ; точку $(0, 0, 0)$ — буквой Γ ; прочие обозначения указаны на рисунке. Звезда волнового вектора Γ содержит одну точку, звезда вектора Δ — шесть, звезда вектора X — три точки (в последнем случае следует помнить о необходимости исключить точки, эквивалентные уже найденным).

В некоторых случаях можно пользоваться приближением сильно связанных элект-

тронов. При этом задача состоит в вычислении первого приближения для собственных значений гамильтониана

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_p V_{\text{atomic}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p). \quad (15.11)$$

В качестве пробных волновых функций берутся выражения

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p} \phi_n^{\text{atomic}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p). \quad (15.12)$$

В дальнейшем мы будем опускать обозначение «атомный», считая, что волновые функции, связанные с различными узлами решетки, взаимно ортогональны. Это не приведет к ограничению общности рассуждений, связанных с соображениями симметрии. Будем также отбрасывать все слагаемые, содержащие координаты более двух различных узлов решетки. В этом приближении

находим

$$(\psi_{nk}, H\psi_{n'k'}) = \delta_{kk'} \left[\epsilon_n \delta_{nn'} + v_{nn'} + \sum_p e^{ik \cdot R_p} \omega_{nn'}(R_p) \right]. \quad (15.13)$$

Здесь ϵ_n — собственное значение энергии, принадлежащее волновой функции ϕ_n — собственной функции гамильтониана $p^2/2m + V(\mathbf{r})$. Далее,

$$v_{nn'} = \int \phi_n(\mathbf{r})^* \sum_{R_p \neq 0} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \phi_{n'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15.14)$$

и

$$\omega_{nn'} = \int \phi_n(\mathbf{r})^* V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) d\mathbf{r}. \quad (15.15)$$

Применим теперь развитую выше теорию пространственных групп к волновым функциям (15.12) в простом кубическом кристалле. Группа волнового вектора Δ есть не что иное, как группа

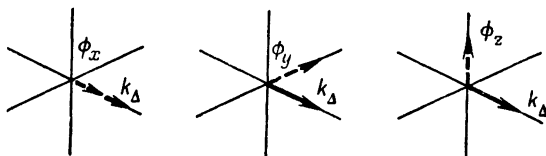


Рис. 15.2. Схематическое представление функций типа p в точке Δ в приближении сильно связанных электронов.

симметрии квадрата. Характеры ее даны в табл. II работы [2]. В приближении сильной связи «волновая функция s -типа» в точке Δ имеет вид

$$\psi_{sk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ik_x X_p} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p). \quad (15.16)$$

Выражение (15.16) не изменяется ни при каких преобразованиях названной группы. Как мы знаем, элементы последней оставляют волновой вектор \mathbf{k} неизменным. Иначе говоря, все преобразование сводится просто к перестановке слагаемых с одним и тем же значением X_p , x -компоненты вектора \mathbf{R}_p . Из таблицы характеров видно, таким образом, что ψ_{sk} может быть только функцией типа Δ_1 .

Обратимся теперь к волновым функциям p -типа. Существуют три пробные функции с нужными свойствами. Полезно указать относительную ориентацию волновых векторов \mathbf{k} и этих функций (рис. 15.2). Обозначая через ϕ_x атомную функцию типа x и т. д.,

получим

$$\begin{aligned}\psi_{xk} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ik_x X_p} \phi_x(r - R_p), \\ \psi_{yk} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ik_x X_p} \phi_y(r - R_p), \\ \psi_{zk} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{ik_x X_p} \phi_z(r - R_p).\end{aligned}\quad (15.17)$$

Все соображения, высказанные при рассмотрении s -функций, справедливы и в случае функций типа p_x . Действительно, ни один из элементов группы волнового вектора Δ не может изменить x -компоненту любой векторной величины.

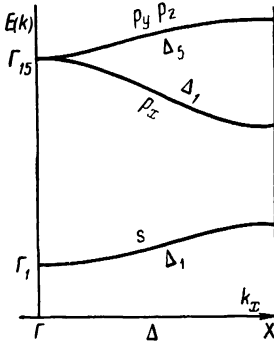


Рис. 15.3. Типичные кривые для энергии s - и p -зон. Волновой вектор меняется вдоль оси (100) (в приближении сильно связанных электронов).

Таким образом, ψ_{xk} есть функция типа Δ_1 (она может зацепляться за ψ_{sk} !). Функции ψ_{yk} и ψ_{zk} требуют более тщательного исследования. Применяя к ним преобразования C_4^2 (поворот на 180°), видим, что при этом меняются знаки всех атомных функций (это сразу вытекает из табл. II работы [2]). Таким образом, функции ψ_{yk} и ψ_{zk} не могут преобразовываться ни по какому из имеющихся в данном случае одномерных представлений. Легко установить, что фактически эти функции — партнеры в представлении Δ_5 и, следовательно, принадлежат двукратно вырожденной зоне в направлении (100). Они не зацепляются ни друг за друга, ни за любую из функций типа Δ_1 .

Все эти выводы можно проверить и путем прямого вычисления матричных элементов (15.13). В приближении ближайших соседей отличными от нуля оказываются только следующие матричные элементы:

$$\begin{aligned}(\psi_{sk}, H\psi_{sk}) &= \varepsilon_s + v_{ss} + w_{ss}(a, 0, 0) [4 + 2 \cos k_x a] & : \Delta_1 \\ (\psi_{sk}, H\psi_{xk}) &= 2i w_{sp}(a, 0, 0) \sin k_x a \\ (\psi_{xk}, H\psi_{xk}) &= \varepsilon_p + v_{xx} + 4w_{xx}(0, 0, a) + 2w_{xx}(a, 0, 0) \cos k_x a & : \Delta_1 \\ \left. \begin{aligned} (\psi_{yk}, H\psi_{yk}) \\ (\psi_{zk}, H\psi_{zk}) \end{aligned} \right\} &= \varepsilon_p + v_{xx} + 2[w_{xx}(0, 0, a) + w_{xx}(a, 0, 0)] + \\ & \quad + 2w_{xx}(0, 0, a) \cos k_x a. & : \Delta_5\end{aligned}$$

Диагональные элементы гамильтоновой матрицы схематически показаны на рис. 15.3. Заметим, что собственные значения, принадлежащие функциям типа Δ_1 и Δ_2 , совпадают в точке $k_x=0$. Это не случайное вырождение. Дело в том, что группа волнового вектора $k=0$ значительно более широкая. Она содержит и трехмерное представление Γ_{15} ; индекс «15» выбран так, чтобы подчеркнуть связь этого представления как с Δ_1 , так и с Δ_5 . Функции типа p_x, p_y, p_z образуют базис представления Γ_{15} . Мы имеем здесь частный пример взаимосвязи между представлениями в различных точках зоны Бриллюэна. Исследование всех проблем такого типа выполняется с помощью «условий совместности», рассмотренных в работе [2].

Из таблицы IV работы [2] видно, что в точке Σ одни только условия симметрии не могут привести к вырождению функций p -типа. С помощью «черной магии» (см. раздел 4.3) можно найти волновые функции, преобразующиеся по тем или иным представлениям группы Σ . При векторе k_{Σ} , направленном вдоль оси (110), они имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_{s k}, & & : \Sigma_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{x k} + \psi_{y k}), & & : \Sigma_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{x k} - \psi_{y k}), & & : \Sigma_4 \\ \psi_{z k}. & & : \Sigma_3 \end{aligned}$$

Построив теперь для этих функций диаграммы типа рис. 15.2, увидим, что представление Σ_1 включает функцию типа p , «параллельную» k_{Σ} . Поэтому ее называют «продольной», как и Δ_1 . Остальные функции — «поперечные», как и функции типа Δ_5 ; однако они не обязательно вырождены, так как принадлежат двум различным представлениям.

Отметим, что в точке X функции $\psi_{s k}$ и $\psi_{x k}$ уже не смешиваются ($\sin k_x a = \sin \pi = 0$). Это не случайно. Из табл. V работы [2] явствует, что группа вектора X содержит гораздо больше преобразований, нежели группа Δ . Это означает, что свойства симметрии волновой функции надо исследовать заново. На первый взгляд могло бы показаться, что группа X есть частный случай Δ ; следует помнить, однако, что теперь *допустимо* любое преобразование, переводящее вектор $(\pi/a, 0, 0)$ в $(-\pi/a, 0, 0)$, ибо эти векторы эквивалентны. С другой стороны, в применении к векторам $(k_x, 0, 0)$ и $(-k_x, 0, 0)$ при произвольных значениях k_x это несправедливо.

Явные формулы в точке k_x имеют вид

$$\psi_{s, k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\pi X_p/a} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p), \quad :X_1$$

$$\psi_{x, k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\pi X_p/a} \phi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p). \quad :X'_4$$

Теперь в группу волнового вектора входит и инверсия. При этом преобразовании абсолютная величина экспоненты не изменяется, а все атомные функции меняются местами. В случае $\psi_{s, k}$ атомные функции вообще не меняются. Так же обстоит дело и при других преобразованиях данной группы; следовательно, $\psi_{s, k}$ есть функция типа X_1 . Далее, все функции ϕ_x при инверсии переходят в $-\phi_x$, так что $\psi_{x, k}$ всегда переходит в $-\psi_{x, k}$. Из столбца 6 таблицы V [2] следует, что эта функция преобразуется по «штрихованному» представлению. Операция $C_{4\perp}^2$ (поворот на 180° вокруг оси y или z) также переводит $\psi_{x, k}$ в $-\psi_{x, k}$. Таким образом, выбор ограничивается двумя представлениями: X'_3 или X'_4 . Окончательный выбор определяется замечанием, что преобразование $2C_2$ — вращение вокруг осей $\hat{j} + \hat{k}$ или $\hat{j} - \hat{k}$ — переводит функцию $\psi_{x, k}$ в $-\psi_{x, k}$. Отсюда следует, что искомое представление есть X'_4 .

Рассмотренный только что пример иллюстрирует ряд пунктов теории пространственных групп — обозначения, использование таблиц характеров, простейший случай «совместности» представлений. Ограничение только симморфными кубическими группами чрезвычайно упростило задачу. Несимморфные группы подробно и с примерами рассмотрены в работе [3]. Два других важных обобщения связаны с учетом симметрии относительно инверсии времени (гл. 16 и [3]) и с представлениями двойных кристаллических групп [4].

Литература

1. G. F. Koster, in «Solid State Physics», Vol. 5, New York, 1957, p. 173.
2. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
3. C. Herring, J. Franklin Inst. **233**, 525 (1942). (См. перевод в этом сборнике, статья № 10.)
4. R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 280 (1954). (См. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957, статья № 46.)

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ

ГЛАВА 16

ИНВЕРСИЯ ВРЕМЕНИ

Классические уравнения механики и электродинамики — второго порядка по времени и, следовательно, инвариантны относительно простой замены t на $-t$. С другой стороны, уравнение Шредингера — первого порядка, и на первый взгляд могло бы показаться, что оно не имеет аналогичной простой симметрии. Вместе с тем в отсутствие внешнего магнитного поля все гамильтонианы атомных (или большего размера) систем на самом деле инвариантны относительно инверсии времени. Можно подозревать, что эта дополнительная симметрия приведет к дополнительному вырождению. Впервые эта проблема была подробно изучена Вигнером [1]. Не будучи в состоянии придумать другую трактовку вопроса, ограничимся здесь просто сводкой результатов [1].

В классической физике при инверсии времени координаты не меняются, а *импульсы*, равно как и компоненты момента количества движения, меняют знак. В квантовой механике оператор, производящий такое преобразование, называется оператором *инверсии времени*. Вигнер [1] показал, что для частиц со спином, равным нулю (или для четного числа электронов), это есть просто оператор комплексного сопряжения. С другой стороны, для частиц со спином $1/2$ это есть произведение оператора, переводящего *пространственную* часть волновой функции в комплексно сопряженную с ней величину, на оператор $i\sigma_y$, где σ_y — матрица Паули. Оператор комплексного сопряжения нелинеен и поэтому выходит за рамки нашей теоретико-групповой трактовки. Легко показать, однако, что если гамильтониан системы инвариантен относительно инверсии времени, то, подвергая названному преобразованию некоторую вырожденную систему его собственных функций, мы получим другую систему собственных функций с той же степенью вырождения. Пусть исходная система функций преобразуется по представлению Γ группы пространственной симметрии гамильтониана. Тогда новая система будет преобразовываться по комплексно сопряженному представлению Γ^* . Спрашивается теперь, будет ли новая система функций линейно независимой от старой? Если нет, то никакого нового вырождения

не появляется. Если да, то симметрия относительно инверсии времени приводит к возникновению нового вырождения.

Мы просто укажем, что здесь имеются три различных случая.

Возможности:

а) Представление Γ может быть преобразовано к вещественному виду.

б) Представления Γ и Γ^* неэквивалентны.

в) Представления Γ и Γ^* эквивалентны, но не приводятся к вещественному виду.

Результаты в этих трех случаях получаются существенно различными.

Следствия:

1. При четном числе электронов (*или* в пренебрежении спином):

а) Нет дополнительного вырождения.

б) Представления Γ и Γ^* реализуются одновременно и между ними возникает дополнительное вырождение.

в) Имеется дополнительное вырождение.

2. При нечетном числе электронов (со спином):

а) Имеется дополнительное вырождение.

б) Представления Γ и Γ^* реализуются одновременно и между ними возникает дополнительное вырождение.

в) Дополнительного вырождения нет.

Существует простой способ, позволяющий определить, к какому из трех случаев относится данное представление. Именно, как можно показать,

$$\begin{aligned} \sum_R \chi(R^2) &= g && \text{в случае (а),} \\ \sum_R \chi(R^2) &= 0 && \text{в случае (б),} \\ \sum_R \chi(R^2) &= -g && \text{в случае (в).} \end{aligned} \quad (16.1)$$

Здесь символ R нумерует все элементы группы пространственной симметрии, χ — характер рассматриваемого неприводимого представления, а g — порядок группы. Херринг [2] исследовал условия (16.1) в применении к пространственным группам. Для неприводимого представления, соответствующего заданному вектору k , эти условия принимают вид

$$\begin{aligned} \sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) &= g_k && \text{в случае (а),} \\ \sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) &= 0 && \text{в случае (б),} \\ \sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) &= -g_k && \text{в случае (в).} \end{aligned} \quad (16.2)$$

Здесь через Q_0 обозначен элемент пространственной группы, переводящий вектор k в $-k$, а через g_k — порядок группы волнового вектора k . Поскольку преобразование Q_0^2 входит в названную группу, для вычисления левых частей (16.2) можно использовать таблицу ее характеров.

Эллиот [3] показал, как использовать таблицу характеров группы волнового вектора для решения вопроса об эквивалентности данного неприводимого представления пространственной группы своему комплексно сопряженному. Обозначим через χ и χ^* характеры некоторого неприводимого представления и представления, комплексно сопряженного с ним. Тогда

$$\chi^* (\{a | a\}) = [\chi (\{a | a\})]^* e^{ik \cdot a}. \quad (16.3)$$

В качестве простого примера применения этих рассуждений к точечным группам рассмотрим атом с квантовым числом $J = 3/2$ или $J = 5/2$ в кристалле симметрии D_3 . Характеры этой точечной группы (включая и двузначные представления) даны в табл. 16.1. Простая арифметическая выкладка показывает, что

Таблица 16.1. Таблица характеров группы \bar{D}_3^*)

	E	\bar{E}	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2$	$3\bar{C}_2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	2	2	-1	-1	0	0

$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{array} \right.$	1	-1	1	-1	i	$-i$
	2	-1	1	-1	$-i$	i
	2	-2	-1	1	0	0

*) Двузначные представления расположены ниже пунктирной линии.

представления Γ_1, Γ_2 и Γ_3 относятся к случаю (а), Γ_4, Γ_5 — к случаю (б), а Γ_6 — к случаю (а). Пользуясь методами главы 10, находим, что волновые функции состояний с $J = 3/2$ и $J = 5/2$ преобразуются, соответственно, по представлениям

$$D^{(3/2)} = \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6 \quad (16.4)$$

и

$$D^{(5/2)} = \Gamma_4 + \Gamma_5 + 2\Gamma_6. \quad (16.5)$$

При составлении таблиц принято соединять скобками комплексно сопряженные представления, относящиеся к случаю (б),

например Γ_4 и Γ_5 в табл. 16.1. Они всегда встречаются вместе, как вырожденная пара. Часто говорят о них так, как если бы они образовывали одно двумерное представление. Состояния с квантовым числом $J = 3/2$ или $5/2$ могут реализоваться только при нечетном числе электронов. В обоих случаях представления Γ_4 и Γ_5 в правых частях (16.4) и (16.5) образуют дублет. Представление Γ_6 в правой части (16.4) — двумерное; оно относится к случаю (а), когда добавочного вырождения нет. В правой части (16.5) каждое из двух представлений Γ_6 отвечает дублету и между этими дублетами вырождения может и не быть.

Литература

1. E. P. Wigner, *Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 1932, p. 546. На этой статье основана гл. 26 книги Е. Вигнера «Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров», ИЛ, 1961.
2. C. Herring, *Phys. Rev.* **52**, 361 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 7.)
3. R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 280 (1954). (См. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957, статья № 46.)

ГЛАВА 17

ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

Для чтения этой главы необходимо серьезное знакомство с теорией малых колебаний. Мы будем также считать, что читатель имеет представление а) о теоретико-групповом подходе Вигнера [1] к рассмотрению нормальных координат, б) об адиабатическом приближении, используемом при решении уравнения Шредингера для системы взаимодействующих ядер и электронов.

17.1. Симметричные и асимметричные колебания

Любое нормальное колебание с симметрией Γ_1 (т. е. колебание, система амплитуд которого полностью симметрична) не приводит к понижению симметрии молекулы. На рис. 17.1, а представлена воображаемая квадратная молекула, колебание которой имеет симметрию Γ_1 . В любой заданный момент времени квадратная форма молекулы сохраняется. Рассмотрим, однако, другой возможный тип колебаний, показанный на рис. 17.1, б. В этом случае молекула представляет собой квадрат только в те моменты времени, когда все ее атомы проходят

через соответствующие положения равновесия. В произвольный же момент времени молекула имеет форму ромба, т. е. обладает более низкой симметрией. Колебания, изменяющие исходную симметрию равновесной конфигурации, мы будем называть асимметричными. Практически к асимметричным относятся все колебания с симметрией Γ_α при $\alpha \neq 1$.

17.2. Разделение движений ядер и электронов

Полный гамильтониан молекулы или кристалла *) можно записать в виде

$$\mathcal{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_E(\mathbf{X}, \mathbf{r}), \quad (17.1)$$

где первый член описывает кинетическую энергию ядер с массами M_I , а второй содержит кинетическую энергию электронов,

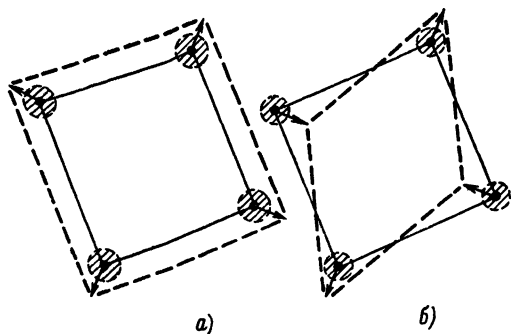


Рис. 17.1. а) Полностью симметричное колебание квадратной молекулы; б) асимметричное колебание.

энергию их кулоновского взаимодействия друг с другом и ядрами, а также кулоновское взаимодействие ядер. Совокупности координат ядер $\{X_i\}$ и электронов $\{r_i\}$ обозначены, соответственно, просто буквами X и r . В рамках хорошо известного адиабатического приближения (приближения Борна — Оппенгеймера) предполагается, что волновую функцию можно представить в виде произведения

$$\Psi = \chi(\mathbf{X}) \Phi(\mathbf{X}, \mathbf{r}), \quad (17.2)$$

*) В кристаллах формализм Яна — Теллера в первую очередь применим к состояниям, не принадлежащим непрерывному спектру, например к локализованным электронам и колебательным состояниям вблизи точечных дефектов,

причем функции χ и Φ приближенно удовлетворяют двум следующим уравнениям Шредингера [2]:

$$H_E(\mathbf{X}, \mathbf{r}) \Phi_{nai}(\mathbf{X}; \mathbf{r}) = E_{nai}(\mathbf{X}) \Phi_{nai}(\mathbf{X}; \mathbf{r}) \quad (17.3)$$

и

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{nai}(\mathbf{X}) \right] \chi_{nai; \xi}(\mathbf{X}) = W_{nai; \xi} \chi_{nai; \xi}(\mathbf{X}). \quad (17.4)$$

При рассмотрении движения электронов ядерные координаты \mathbf{X} считаются параметрами; физически это соответствует относительно медленному движению ядер по сравнению с электронами. В уравнении (17.4) собственное значение $E_{nai}(\mathbf{X})$, вычисленное из уравнения для электронной волновой функции (17.3), играет роль потенциальной энергии для движения ядер; последнее зависит от распределения заряда электронов, описываемого функцией Φ_{nai} . Индекс ξ нумерует колебательные состояния в такой потенциальной яме. Полная энергия системы для любой заданной комбинации электронных и колебательных состояний есть $W_{nai; \xi}$. Индексы n , α и i обозначают, соответственно, главное квантовое число, тип неприводимого представления и номер принадлежащей ему электронной собственной функции; индексом ξ обозначена совокупность аналогичных колебательных квантовых чисел.

Обычно принято решать колебательные задачи типа (17.4), классические или квантовомеханические, представляя потенциал $E_{nai}(\mathbf{X})$ вблизи некоторой равновесной конфигурации в виде ряда по степеням смещений из положения равновесия, $\mathbf{u}_I = \mathbf{X} - \mathbf{X}^0$. Пренебрегая ангармоническими членами, мы получаем

$$E_{nai}(\mathbf{X}) = E_{nai}(\mathbf{X}^0) + \sum_I \sum_{\nu} \left(\frac{\partial E_{nai}}{\partial u_{I\nu}} \right)_{u=0} u_{I\nu} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{I'} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \left(\frac{\partial^2 E_{nai}}{\partial u_{I\nu} \partial u_{I'\nu'}} \right)_{u=0} u_{I\nu} u_{I'\nu'}. \quad (17.5)$$

Если выполнить преобразование к нормальным координатам,

$$q_{\xi} = \sum_{I, \nu} S_{I\nu, \xi} u_{I\nu}, \quad (17.6)$$

то при правильном выборе матрицы S выражения для кинетической энергии ядер в уравнении (17.4) и для квадратичного члена потенциала (17.5) будут диагональны по индексам $\xi \equiv (p\gamma k)$. Слагаемое $E_{nai}(\mathbf{X}^0)$ есть просто постоянная; таким образом, остается рассмотреть лишь член первого порядка в

разложении (17.5). После преобразования (17.6) он принимает вид

$$\sum_{\xi} \left(\frac{\partial E_{nai}}{\partial q_{\xi}} \right)_0 q_{\xi}. \quad (17.7)$$

В элементарной теории колебаний обращение в нуль линейного члена (17.7) рассматривается как условие установления равновесной конфигурации $\{X^0\}$. Однако Ян и Теллер [3] показали, что если состояние электронов с волновой функцией Φ_{nai} вырождено по орбитальному моменту, то такой равновесной конфигурации, как правило, *не существует*.

17.3. Эффект Яна — Теллера

Поскольку в «электронном» уравнении (17.3) координаты ядер X рассматриваются как параметры, смещения u и нормальные координаты q также можно считать параметрами. Тогда из теоремы Хеллмана — Фейнмана [4] следует, что величина $(\partial E_{nai}/\partial q_{\xi})_0$ равна

$$\left(\frac{\partial E_{nai}}{\partial q_{\xi}} \right)_0 = \left(\Phi_{nai}, \frac{\partial H_E}{\partial q_{\xi}} \Phi_{nai} \right). \quad (17.8)$$

Как электронные, так и колебательные волновые функции преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии равновесной конфигурации системы. Это позволяет нам воспользоваться обобщенными правилами отбора. Поскольку величина $q_{\xi} = q_{p\gamma k}$ по предположению преобразуется в соответствии с k -й строкой матрицы Γ_{γ} , закон преобразования производной, $\partial/\partial q_{p\gamma k}$, задается некоторой строкой матрицы Γ_{γ}^* (действительно, величина $q_{p\gamma k}(\partial/\partial q_{p\gamma k})$ есть скаляр, преобразующийся по представлению Γ_1). Следовательно, производная (17.8) обращается в нуль всегда, когда представление $\Gamma_{\alpha} \times \Gamma_{\gamma}^* \times \Gamma_{\alpha} = \Gamma_{\gamma}^* \times \Gamma_{\alpha} \times \Gamma_{\alpha}$ не содержит Γ_1 . Обозначим для удобства

$$|\Gamma_{\alpha}|^2 \equiv \Gamma_{\alpha}^* \times \Gamma_{\alpha}. \quad (17.9)$$

Тогда видно, что для того, чтобы выражение (17.8) обращалось в нуль вследствие симметрии системы, необходимо, чтобы представление $|\Gamma_{\alpha}|^2$ *не содержало* Γ_{γ} . Здесь могут быть четыре интересных случая, связанных с двумя альтернативами: состояние с волновой функцией Φ_{nai} либо вырождено, либо нет ($n_{\alpha} = 1$ или $n_{\alpha} \neq 1$); смещения $q_{p\gamma k}$ принадлежат либо симметричному, либо асимметричному типу колебаний. Эти возможности перечислены в табл. 17.1.

Таблица 17.1. Условия существования эффекта Яна — Теллера

		Орбитальное вырождение электронного состояния	
		$n_\alpha = 1$ (невырожденное); $ \Gamma_\alpha ^2 = \Gamma_1$	$n_\alpha > 1$ (вырожденное); $ \Gamma_\alpha ^2 = \Gamma_1 + \text{другие представления}$
Тип колебательного состояния	Г ₁ (симметричное)	$\Gamma_1^* \times \Gamma_\alpha ^2 = \Gamma_1^* = \Gamma_1,$ <p>так что выражение (17.8) не обязательно обращается в нуль. Но система перестраивается до тех пор, пока это выражение «случайно» (в теоретико-групповом смысле) не обратится в нуль. Эта перестройка не изменяет первоначальной симметрии системы, поскольку она происходит путем симметричного смещения ядер</p>	$\Gamma_1^* \times \Gamma_\alpha ^2 = \Gamma_1 + \text{другие},$ <p>так что выражение (17.8) не обязательно обращается в нуль. К этому случаю применимы замечания, изложенные слева, в столбце $n_\alpha = 1$</p>
	Г _γ (асимметричное)	$\Gamma_\gamma^* \times \Gamma_\alpha ^2 = \Gamma_\gamma^*$ <p>и не содержит Г₁. Выражение (17.8) тождественно обращается в нуль в силу свойств симметрии. Равновесие возможно без нарушения исходной симметрии системы</p>	$\Gamma_\gamma^* \times \Gamma_\alpha ^2 = ?$ <p>Ян и Теллер путем сложного расчета показали, что почти всегда (см. текст) это произведение содержит Г₁, так что выражение (17.8) не равно нулю, и равновесие достигается только за счет изменения первоначальной симметрии системы</p>

Мы сосредоточим внимание на рассмотрении правого нижнего угла таблицы, поскольку именно он соответствует эффекту Яна — Теллера. Посмотрим, обращается ли в нуль выражение (17.8), т. е. выполняется ли условие равновесия по отношению к смещениям $q_\xi = q_{p\gamma k}$. Ян и Теллер [3, 5], рассмотрев каждую отдельную конфигурацию атомов, которая может реализоваться для каждой точечной группы молекулы, показали, что если электронное состояние Γ_α вырождено, то произведение $|\Gamma_\alpha|^2$ содержит по крайней мере одно представление, отвечающее асимметричной системе смещений. Поэтому исходная конфигурация неустойчива относительно смещений такого типа. Асимметрия смещений приводит к тому, что симметрия нового равновесного состояния, в которое стремится перейти система, будет отличаться от исходной (вспомним, что асимметричное смеще-

ние сохраняет симметрию системы только при $q_{\xi} = 0$). В случае, показанном на рис. 17.1, можно сказать, например, что молекула не может находиться в электронном состоянии Γ_5 (двукратно вырожденное состояние, рассмотренное в разделе 3.3). Она автоматически будет стремиться перейти в состояние с ромбическим расположением атомов. Физически, как видно из рис. 17.2, неустойчивость конфигурации «вызывается» скорее не самим вырождением электронного состояния, а тем, что в любом вырожденном состоянии распределение заряда не полностью симметрично. Так, в упомянутом выше состоянии Γ_5 электронное облако выталкивает два атома наружу и позволяет двум другим атомам сместиться внутрь квадрата.

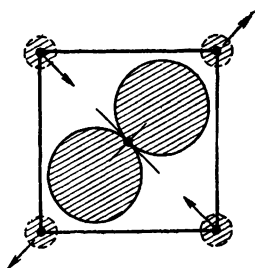


Рис. 17.2. При наличии асимметричного распределения заряда, связанного с вырожденным электронным состоянием, квадратная молекула стремится деформироваться.

Ян и Теллер обнаружили один особый случай, когда наличие вырождения не приводит к неустойчивости равновесия. Это — случай линейной конфигурации атомов. Названные авторы заметили также, что вырождение должно быть орбитальным. Двукратное спиновое вырождение Крамерса в отсутствие магнитного поля не приводит к неустойчивости системы в указанном выше смысле.

17.4. Сводка результатов

Теорема Яна — Теллера утверждает:

Геометрическая конфигурация атомов, которой соответствует вырожденное электронное состояние, не может быть устойчивой (только в силу симметрии). Исключение составляют случаи, когда

- 1) конфигурация линейна,
- 2) вырождение есть двукратное спиновое вырождение Крамерса для молекулы с нечетным числом электронов.

Примечания. 1. Эффект будет мал, если вырождение связано с внутренними электронами, которые слабо взаимодействуют с соседними атомами. В этом случае выражение (17.8) может быть равным или почти равным нулю «случайно», а не вследствие симметрии системы.

2. Пусть система релаксирует из какой-либо конфигурации (в которой вырождение снято). Тогда энергия системы, вообще

говоря, понижается на величину, которую мы обозначим через $\Delta_{\text{ят}}$. Особого рассмотрения требует случай, когда в новой конфигурации частоты колебаний оказываются порядка $\Delta_{\text{ят}}/\hbar$. Может случиться, что при этом наряду с электронными состояниями или вместо них расщепятся колебательные уровни. Возникающие при этом «вибронные» состояния рассматривались с указанной точки зрения в статье Моффита и Лира [6].

Литература

1. E. P. Wigner, *Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 1930, p. 133. (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
2. М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, ИЛ, 1958.
3. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 5.)
4. W. L. Clinton, B. Rice, *J. Chem. Phys.* **30**, 542 (1959). (См. перевод в этом сборнике, статья № 15.)
5. H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. A* **164**, 117 (1938). (См. перевод в этом сборнике, статья № 6.)
6. W. Moffitt, A. D. Liehr, *Phys. Rev.* **106**, 1195 (1957).

МАТРИЦЫ

Общие свойства

1. Определение: Матрица M представляет собой совокупность чисел (вещественных или комплексных), записанных в виде таблицы

$$\begin{array}{c} \text{Столбец } 2 \\ \text{Строка } 2) \end{array} \left(\begin{array}{cccc} M_{11} & M_{12} & M_{13} & \dots \\ M_{21} & M_{22} & \dots & \\ M_{31} & \dots & & \end{array} \right)$$

2. Терминология: Элементом M_{rs} называется число, стоящее в s -м столбце и r -й строке. Если матрица M имеет m строк и n столбцов, то она называется $(m \times n)$ -матрицей. Если $m = n$, то M — квадратная матрица n -го порядка.

3. Сложение: ассоциативно и коммутативно. $(M + N)_{ij} = M_{ij} + N_{ij}$ (матрицы M и N имеют одинаковое число строк и столбцов).

4. Умножение: ассоциативно, но не обязательно коммутативно. Произведение MN двух матриц есть матрица с элементами $(MN)_{ij} = \sum_k M_{ik}N_{kj}$, причем число столбцов матрицы M должно быть равно числу строк матрицы N .

5. Единичная матрица: $\mathbf{1}_{ij} = \delta_{ij}$ (δ_{ij} — дельта-символ Кронекера). Матрица $\mathbf{1}$ — квадратная.

6. Нулевая матрица: $0_{ij} = 0$.

Простые функции матрицы

(свойства 1—3 применимы только к квадратным матрицам)

1. Обратная матрица: это есть такая матрица M^{-1} , что $MM^{-1} = M^{-1}M = \mathbf{1}$. Обратная матрица существует, если $\det M \neq 0$.

2. След (шпур): $\text{Sp } M = \sum_i M_{ii}$ (число).

3. **Определитель** (детерминант): обозначается через $\det M$ (определяется обычным образом, представляет собой число).

4. **Комплексно сопряженная матрица**: $(M^*)_{ij} = M_{ij}^*$.

5. **Транспонированная матрица**: $(\tilde{M})_{ij} = M_{ji}$.

6. **Эрмитово сопряженная матрица**: $(M^+)_{ij} = M_{ji}^* = (\tilde{M}^*)_{ij}$.

7. **Примечания**. Пусть $M = ABC$. Тогда

$$M^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1};$$

$$\text{Sp } M = \text{Sp } BCA = \text{Sp } CAB \neq \text{Sp } BAC;$$

$$\det M = \det A \cdot \det B \cdot \det C;$$

$$\left. \begin{aligned} M^* &= A^*B^*C^* \\ \tilde{M} &= \tilde{C}\tilde{B}\tilde{A} \end{aligned} \right\} \rightarrow M^+ = C^+B^+A^+.$$

Специальные матрицы

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Вещественная | $M = M^*$. |
| 2. Унитарная | $M = (M^{-1})^+$; модуль собственных значений равен 1. |
| 3. Эрмитова | $M = M^+$; собственные значения вещественны. |
| 4. Ортогональная | $M = (\tilde{M})^{-1}$. |
| 5. Симметричная | $M = \tilde{M}$. |
| 6. Диагональная | $M_{ij} = M_i \delta_{ij}$. |
| 7. Скалярная | $M_{ij} = M_0 \delta_{ij}$. |
| 8. Особая (сингулярная) | $\det M = 0$. |

Эквивалентность

1. Матрицы M и M' эквивалентны, если

$$M' = S^{-1}MS$$

(S — неособая, или регулярная, матрица). Другими словами, матрицы M и M' «связаны преобразованием подобия»

2. Два множества матриц,

$$N = \{N_1, N_2, \dots\} \text{ и } N' = \{N'_1, N'_2, \dots\},$$

эквивалентны, если

$$N'_i = S^{-1}N_i S$$

для всех i .

3. Пример: множества матриц

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad \text{и} \quad \left\{ \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -4 & -5 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

эквивалентны; это сразу видно, если в качестве S взять матрицу

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}.$$

4. Примечания: для эквивалентных матриц M и M' имеем

$$\text{Sp } M = \text{Sp } M';$$

$$\det M = \det M'.$$

Диагонализация

1. Определения: для заданной квадратной матрицы Q

а) Характеристическая функция матрицы Q : $f_Q(\lambda) = \det(Q - \lambda I)$.

б) Характеристическое уравнение: $f_Q(\lambda) = 0$.

в) Собственные значения матрицы Q : корни характеристического уравнения.

г) Матрица Q «диагонализуема», если она эквивалентна диагональной матрице.

д) «Диагонализуемое множество» матриц — множество, эквивалентное совокупности диагональных матриц.

2. Различные теоремы:

а) Матрица Q диагонализуема, если (i) все ее собственные значения различны, или (ii) она эрмитова или унитарна.

б) В случае (ii) предыдущей теоремы всегда возможно провести диагонализацию Q с помощью унитарной матрицы U , т. е. $U^+QU = D$, где D — диагональная матрица.

в) Множество матриц диагонализуемо тогда и только тогда, когда все входящие в него матрицы коммутируют.

г) Если матрица Q диагонализуема, то ее собственные значения суть диагональные элементы эквивалентной ей диагональной матрицы.

Приведение

1. Приведенная матрица есть матрица вида

$$\left(\begin{array}{c|c} M_{11} & 0 \\ \hline M_{21} & M_{22} \end{array} \right) \quad \text{или} \quad \left(\begin{array}{c|c} M_{11} & M_{12} \\ \hline 0 & M_{22} \end{array} \right),$$

где M_{11} — квадратные матрицы, а остальные элементы — матрицы с соответствующим числом строк и столбцов.

2. Приведенное множество матриц — множество, все матрицы которого имеют один и тот же приведенный вид (т. е. одинаково расположенные блоки нулевых элементов), например,

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 6 & 4 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 6 & 2 & 0 \\ 4 & 6 & 0 \\ 1 & 1 & 7 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}.$$

3. Множество матриц приводимо, если оно эквивалентно приведенному. В противном случае оно неприводимо.

4. Условия неприводимости множества матриц.

а) Любое множество, содержащее только одну матрицу, приводимо; если множество, содержащее более одной матрицы, диагоналізуемо, оно безусловно приводимо.

б) Любое множество матриц первого порядка неприводимо (по определению).

в) Простые точные критерии приводимости существуют, когда множество матриц образует группу относительно матричного умножения.

г) В общем случае: $\frac{?}{\quad}$.

5. Пример: множество

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

приводимо, поскольку оно эквивалентно множеству

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\},$$

получаемому с помощью матрицы

$$S = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ -\sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}.$$

Прямые произведения и суммы

1. Отдельные матрицы.

а) Пусть M и N — квадратные матрицы порядка n_M и n_N соответственно. Их прямая сумма есть

$$M + N = \begin{pmatrix} M & 0 \\ 0 & N \end{pmatrix}, \quad \text{Sp}(M + N) = \text{Sp} M + \text{Sp} N.$$

Матрица $M + N$ — квадратная порядка $n_M + n_N$.

Примечание: хотя обозначение прямой суммы совпадает с обозначением обычного сложения матриц, это обычно не вызывает недоразумений.

б) Пусть M — $(m_1 \times m_2)$ -матрица, а N — $(n_1 \times n_2)$ -матрица. Прямым произведением их называется матрица $M \times N$ с элементами

$$(M \times N)_{ij,kl} = M_{ik}N_{jl},$$

$$\text{Sp}(M \times N) = \text{Sp } M \cdot \text{Sp } N.$$

Матрица $M \times N$ имеет размерность $(m_1 n_1 \times m_2 n_2)$. Строки и столбцы ее нумеруются двойными индексами, обычно располагаемыми в алфавитном порядке.

Примечание:

$$(M \times N)(M' \times N') = MM' \times NN'$$

(см. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовой механической теории атомных спектров, Изд. «Мир», 1961).

2. Множества матриц.

а) Прямая сумма двух упорядоченных множеств матриц, содержащих одинаковое число элементов,

$$M = \{M_1, M_2, \dots, M_k\}$$

и

$$N = \{N_1, N_2, \dots, N_k\},$$

представляет собой множество

$$M + N = \{M_1 + N_1, M_2 + N_2, \dots, M_k + N_k\}$$

(прямые суммы отдельных матриц).

б) Внутреннее произведение Кронекера двух упорядоченных множеств матриц (обозначения введены в пункте 2а) есть множество

$$M \times N = \{M_1 \times N_1, M_2 \times N_2, \dots, M_k \times N_k\}$$

(прямые произведения отдельных матриц).

в) Внешнее произведение Кронекера двух множеств

$$\{M_1, M_2, \dots, M_k\} \text{ и } \{N_1, N_2, \dots, N_{k'}\}$$

представляет собой множество размерности kk'

$$\{M_1 \times N_1, M_1 \times N_2, \dots, M_1 \times N_{k'}, M_2 \times N_1, \dots, M_k \times N_{k'}\}.$$

3. Отметим различные обозначения сложения и умножения множеств матриц:

	Наше обозначение	Ломон	Виггер
Прямая сумма	$M + N$	$M \oplus N$	Отсутствует
Внутреннее произведение Кронекера	$M \times N$	$M \otimes N$	$M \times N$
Внешнее произведение Кронекера	Отсутствует	$M \times N$	Отсутствует

СТАТЪИ

О ПОВЕДЕНИИ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

(Phys. Z. 30, 467, 1929)

1. Во многих задачах квантовой механики важно исследовать, как меняются собственные значения и собственные функции при непрерывном изменении одного или нескольких параметров. Например, собственные значения и собственные функции часто бывают известны для каких-нибудь двух значений параметров, а интересно их поведение в промежуточной области. Обычно требуется узнать, могут ли собственные значения пересекаться в этой области, в какое из собственных значений переходит данное собственное значение при преобразовании одного набора параметров в другой и т. д. Хунд [1] поставил перед собой аналогичные вопросы и ответил на последний из них, используя в качестве примера случай одного параметра. Он показал, что пересечение не происходит, если для этого нет особых причин. Мы докажем это в общем случае. Наш метод позволяет также исследовать системы с несколькими переменными параметрами.

Хорошо известно, что собственные значения энергии системы представляют собой не что иное, как собственные значения эрмитовой *) матрицы ($H_{\nu\mu}$), которую мы для простоты будем считать конечномерной, скажем, n -мерной. Пусть все n^2 комплексных величин $H_{\nu\mu}$ зависят еще от нескольких вещественных параметров $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ и спрашивается: сколько параметров нужно, вообще говоря, изменить для того, чтобы добиться совпадения двух собственных значений? Мы увидим, что, вообще говоря, нужно выбрать должным образом три параметра (слова «вообще говоря» означают, что между величинами нет никаких соотношений, кроме вытекающих из условия эрмитовости **)). Таким образом, если можно изменять только один или два параметра, то пересечение двух собственных значений в общем случае невозможно.

*) Эрмитовость существенна для доказательства.

***) Можно было бы ожидать, что для совпадения двух вещественных собственных значений должно выполняться лишь одно вещественное условие. Ниже, однако, будет показано, что имеет место особый случай, когда число условий увеличивается.

Для того чтобы показать это, найдем число свободных вещественных параметров n -мерной эрмитовой матрицы при наличии и в отсутствие вырожденных собственных значений. Разность полученных чисел даст нам число параметров $\kappa_1, \kappa_2, \dots$, изменяя которые можно добиться совпадения собственных значений.

Хорошо известно, что любую эрмитову матрицу ($H_{\nu\mu}$) можно привести к диагональному виду с помощью унитарного преобразования ($U_{\rho\nu}$):

$$H_{\nu\mu} = \sum_{\rho} E_{\rho} U_{\rho\nu} \bar{U}_{\rho\mu}, \quad (1)$$

где E_1, E_2, \dots — собственные значения. Для определения $H_{\nu\mu}$ нужно, следовательно, знать n вещественных чисел E_{ρ} и унитарную матрицу ($U_{\rho\nu}$) — с точностью до унитарной матрицы, коммутирующей с диагональной:

$$\begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_n \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Матрицу ($U_{\rho\nu}$) можно умножить справа на такую матрицу, не изменяя соотношения (1). Поскольку унитарная матрица определяется n^2 параметрами, число свободных параметров эрмитовой матрицы равно $n^2 + f - \nu$, где f есть число несовпадающих величин среди E_1, E_2, \dots, E_n , а ν — число параметров унитарной матрицы, которая коммутирует с матрицей (2). Если все величины E_1, E_2, \dots, E_n различны, то с матрицей (2) коммутирует только диагональная матрица; в противном случае величины E_{ρ} можно разбить на группы так, что в каждом выделенном квадрате встречаются лишь одинаковые значения E , т. е.

$$\left(\begin{array}{cc|ccc|c} E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & & & & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & & 0 \\ 0 & 0 & \dots & & 0 & E_f & \end{array} \right). \quad (3)$$

Таким образом, с матрицей (3) коммутирует любая матрица, у которой отличные от нуля элементы встречаются только на местах, соответствующих местам в выделенных квадратах. Если эта последняя матрица унитарна, то унитарными должны быть и матрицы, стоящие в выделенных квадратах.

Можно, следовательно, разделить собственные значения на группы, содержащие g_1, g_2, \dots, g_f собственных значений ($g_1 + g_2 + \dots + g_f = n$), так что все собственные значения в данной группе одинаковы; тогда число свободных параметров равно

$$n^2 + f - g_1^2 - g_2^2 - \dots - g_f^2.$$

В произвольной эрмитовой матрице $g_1 = g_2 = \dots = g_n = 1$, и число свободных параметров равно

$$n^2 + n - 1^2 - 1^2 - \dots - 1^2 = n^2;$$

это же можно без труда показать и другими способами*). Но если два собственных значения совпадают, то $g_1 = 2, g_2 = g_3 = \dots = g_{n-1} = 1$, и число свободных параметров равно

$$n^2 + (n-1) - 2^2 - 1^2 - \dots - 1^2 = n^2 + (n-1) - 4 - (n-2) = n^2 - 3.$$

Таким образом, например, для $n = 2$ свободен только один вещественный параметр, так как двукратно вырожденное собственное значение имеет только матрица

$$\begin{pmatrix} \rho & 0 \\ 0 & \rho \end{pmatrix}.$$

Следовательно, совпадения двух собственных значений, вообще говоря, можно добиться только при изменении трех параметров.

При рассмотрении вещественной эрмитовой матрицы предыдущие рассуждения почти не меняются; надо лишь заменить везде слово «унитарный» словами «вещественный ортогональный». Число свободных параметров вещественной ортогональной матрицы размерности n есть

$$\frac{1}{2} n(n-1) = \binom{n}{2}.$$

Таким образом, число свободных параметров в этом случае равно

$$\binom{n}{2} + f - \binom{g_1}{2} - \binom{g_2}{2} - \dots - \binom{g_f}{2}.$$

*) Имеется n вещественных диагональных элементов и $\frac{1}{2}(n-1)n$ комплексных недиагональных.

Для произвольной вещественной симметричной матрицы это дает $\frac{1}{2}n(n+1)$; если же есть одно двукратно вырожденное собственное значение, то мы получаем $\frac{1}{2}n(n+1) - 2$. Следовательно, в данном случае добиться совпадения двух собственных значений можно, варьируя только два вещественных параметра.

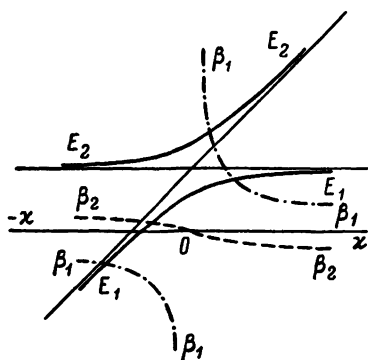
При анализе структуры термов атомных систем собственные значения можно разделить на различные группы, каждая из которых характеризуется азимутальным квантовым числом, четностью и мультиплетностью. До тех пор, пока соответствующая симметрия не нарушена, ни один из термов одной группы ничего не «знает» о термах другой группы (см., например, [2]). Термы различных групп (характеризующиеся различными трансформационными свойствами) пересекаются друг с другом произвольным образом. Все термы большинства групп многократно вырождены. Условия симметрии обеспечивают тождественное равенство нулю достаточно большого числа отдельных матричных элементов. Таким образом, выражение «вообще говоря» здесь неприменимо, и такая ситуация не противоречит сказанному выше. Подобно тому как при теоретико-групповом рассмотрении термов «случайное вырождение» предполагается отсутствующим, мы можем предположить здесь, что не существует каких-либо соотношений, отличных от вытекающих из свойств симметрии системы. Другими словами, мы можем предположить, что *внутри группы термов*

условия, оговариваемые словами «вообще говоря», всегда выполняются.

2. Облечем теперь проведенные рассуждения в количественную форму для случая двух соседних собственных значений. Воспользуемся теорией возмущений Шредингера*), в которой рассматриваются собственные функции и собственные значения оператора $H + \kappa V$ при возрастании параметра κ и расстояние

между соседними собственными значениями — скажем, E_1 и E_2 — по порядку величины предполагается равным κV_{11} или κV_{22} .

На рисунке представлена зависимость собственных значений от параметра κ (сплошные линии). При этом, однако, прежняя



*) В данном случае она эквивалентна теории возмущений, развитой Борном, Гейзенбергом и Иорданом.

переменная κ заменена на новую, $\kappa + c$, выбранную так, что при $\kappa = 0$ кривые становятся параллельными друг другу.

Пусть при $\kappa = 0$ собственные функции $\varphi_1(0) = \psi$ и $\varphi_2(0) = \psi'$ принадлежат собственным значениям $E_1(0) = E - \varepsilon$ и $E_2(0) = E + \varepsilon$. Положим

$$\begin{aligned}\varphi_1(\kappa) &= \alpha_1(\kappa) \psi + \alpha'_1(\kappa) \psi' + \sum_{\nu} \alpha_{1\nu}(\kappa) \psi_{\nu}, \\ \varphi_2(\kappa) &= \alpha_2(\kappa) \psi + \alpha'_2(\kappa) \psi' + \sum_{\nu} \alpha_{2\nu}(\kappa) \psi_{\nu}\end{aligned}\quad (4)$$

и подставим эти выражения в уравнения

$$\begin{aligned}(H + \kappa V) \varphi_1(\kappa) &= E_1(\kappa) \varphi_1(\kappa), \\ (H + \kappa V) \varphi_2(\kappa) &= E_2(\kappa) \varphi_2(\kappa).\end{aligned}\quad (5)$$

Полагая

$$\begin{aligned}(\psi, V\psi) &= v; & (\psi', V\psi') &= v''; \\ (\psi', V\psi) &= v'; & (\psi, V\psi') &= \bar{v}',\end{aligned}\quad (6)$$

мы получим обычным образом (приравнявая коэффициенты) следующую систему уравнений для $E_1(\kappa)$:

$$\begin{aligned}(E - \varepsilon + \kappa v - E_1(\kappa)) \alpha_1(\kappa) + \kappa \bar{v}' \alpha'_1(\kappa) &= 0, \\ \kappa v' \alpha_1(\kappa) + (E + \varepsilon + \kappa v'' - E_1(\kappa)) \alpha'_1(\kappa) &= 0.\end{aligned}\quad (7)$$

Приравнявая нулю определитель этой системы уравнений и замечая, что $v = v''$ в силу параллельности $E_1(\kappa)$ и $E_2(\kappa)$ при $\kappa = 0$, мы получаем

$$E_1(\kappa) = E + \kappa v - \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2 |v'|^2}, \quad (8)$$

$$E_2(\kappa) = E + \kappa v + \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2 |v'|^2}. \quad (8a)$$

Две кривые, $E_1(\kappa)$ и $E_2(\kappa)$, представляют собой две ветви гиперболы. Наклоны асимптот равны, соответственно, $v - |v'|$ и $v + |v'|$. Минимальное расстояние между ветвями составляет 2ε . Оно удваивается при

$$\kappa = \sqrt{3} \frac{\varepsilon}{|v'|},$$

поэтому определим «переходную область» как область ширины $\Delta\kappa$ между $+\frac{1}{2}\Delta\kappa$ и $-\frac{1}{2}\Delta\kappa$, где $\Delta\kappa \sim 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{|v'|}$.

Собственные функции $\varphi_1(\kappa)$ и $\varphi_2(\kappa)$ в первом порядке теории возмущений даются линейными комбинациями функций ψ и ψ' ,

и для вычисления их достаточно найти величины

$$\beta_1(\kappa) = \frac{\alpha_1(\kappa)}{\alpha'_1(\kappa)} \quad \text{и} \quad \beta_2(\kappa) = \frac{\alpha_2(\kappa)}{\alpha'_2(\kappa)}. \quad (9)$$

Последние равны

$$\beta_1(\kappa) = \frac{\kappa \bar{v}'}{\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2} |v'|^2} = \frac{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2} |v'|^2}{\kappa v'} \quad (10)$$

и

$$\beta_2(\kappa) = \frac{\kappa \bar{v}'}{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2} |v'|^2} = \frac{\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \kappa^2} |v'|^2}{\kappa v'};$$

они нанесены на рисунке штриховыми линиями, причем число v' естественно должно считаться вещественным.

Видно, что для больших отрицательных κ

$$\beta_1(-\infty) = \frac{\bar{v}'}{|v'|}; \quad \beta_2(-\infty) = -\frac{\bar{v}'}{|v'|}, \quad (11)$$

тогда как для очень больших положительных

$$\beta_1(\infty) = -\frac{\bar{v}'}{|v'|}; \quad \beta_2(\infty) = \frac{\bar{v}'}{|v'|}, \quad (11a)$$

так что β_1 переходит в β_2 и наоборот. Для значений κ , удовлетворяющих условию $|\kappa v'| \gg 1$, собственные значения и собственные функции ведут себя так, как если бы они пересекались*).

Величины v, v' суть матричные элементы V , вычисленные с собственными функциями ψ и ψ' , которые при $\kappa = 0$ представляют собой правильные линейные комбинации.

Часто бывает полезно выразить минимальное расстояние между ветвями 2ε и размер «переходной области» $\Delta\kappa$ через матричные элементы $V_{11}, V_{12} = V_{21}, V_{22}$, которые можно составить при произвольном κ .

После довольно громоздких вычислений получаем для наименьшего расстояния между собственными значениями:

$$(E_2 - E_1)_{\min} = 2\varepsilon = \sqrt{\frac{|V_{12}|^2 (E_2 - E_1)^2}{\frac{1}{4} (V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}}. \quad (12)$$

Размер переходной области дается выражением

$$\Delta\kappa = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{|v'|} = \frac{\sqrt{3}(E_2 - E_1) |V_{12}|}{\frac{1}{2} (V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \quad (13)$$

*) Это обстоятельство неоднократно подчеркивалось Ф. Хундом.

Значение $(E_2 - E_1)_{\min}$ достигается при

$$\kappa = \frac{1}{4} \frac{(V_{11} - V_{22})(E_2 - E_1)}{\frac{1}{4}(V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \quad (14)$$

Если $V_{12} = 0$, что всегда имеет место, если уровни E_1 и E_2 принадлежат различным группам термов, то оба выражения, (12) и (13), равны нулю; это, однако, исключительный случай.

Если не рассматривать κ как формальный параметр, а считать, что он действительно может меняться в исследуемой механической системе, то изменение происходит адиабатически [т. е. величина $\varphi_1(-\infty)$ переходит в $\varphi_1(\infty)$ и $\varphi_2(-\infty)$ в $\varphi_2(\infty)$] при условии, что

$$\Delta\kappa \gg \frac{\hbar}{2e} \frac{d\kappa}{dt}. \quad (15)$$

Если, с другой стороны,

$$\Delta\kappa \ll \frac{\hbar}{2e} \frac{d\kappa}{dt}, \quad (16)$$

то значение $\varphi_1(-\infty)$ переходит в $\varphi_2(\infty)$, а $\varphi_2(-\infty)$ в $\varphi_1(\infty)$. В этом случае волновые функции не успевают измениться.

3. Изложенные выше соображения должны применяться, в основном, при рассмотрении вопроса о сопоставлении термов. В частности, можно получить правило сопоставления термов при переходе от слабых к сильным магнитным полям [3]. Термы с одинаковыми значениями m не пересекаются. Даже при одновременном изменении электрического и магнитного полей с сохранением их направления нельзя получить пересечения термов, так как дифференциальное уравнение имеет комплексные коэффициенты и, чтобы добиться пересечения, надо изменять три параметра. Пересечения, однако, можно добиться, если менять и угол между полями.

Применяя сказанное к задаче о сопоставлении молекулярных термов и термов изолированных атомов, следует иметь в виду соображения Хунда *) [4]; полученные выше формулы (12) и (13) заключают в себе сводку результатов.

Наши результаты относятся также и к вопросу об адиабатической теореме, поскольку фактически условия «пересечения» до сих пор не были полностью выяснены.

*) При истинно адиабатической связи атомов термы различных мультиплетных систем также не будут пересекаться из-за спинового взаимодействия. В этом случае, однако, эксцентриситет гиперболы столь мал (из-за малости элемента V_{12} для спинового взаимодействия), что гипербола практически вырождается в две пересекающиеся прямые. Согласно Ф. Лондону, такая ситуация должна иметь место и для двух термов, один из которых соответствует сближению двух атомов (K и F), а другой — сближению двух ионов (K^+ и F^-), если пересечение происходит на большом расстоянии ([5], стр. 475).

Наиболее важной областью применения кажется, однако, теория химических реакций Лондона [6]. Не вдаваясь в дальнейшие подробности, сделаем здесь лишь следующее замечание. Лондон рассматривает случай трех атомов, только один из которых движется. Однако даже и он остается в заданной плоскости, проходящей через два других атома. Таким образом, мы имеем два свободных параметра — координаты x и y движущегося атома. Поскольку дифференциальное уравнение вещественно, совпадение собственных значений возможно, но только в изолированных точках, а не вдоль линий. Действительно, Лондон получил в первом приближении только одну точку, в которой собственные значения совпадали. Точечный характер пересечения вытекает теперь из вышесказанного вполне строго, т. е. в произвольном порядке теории возмущений. Можно, следовательно, различать верхнюю и нижнюю энергетические поверхности, имеющие лишь одну общую точку. Эти соображения можно обобщить, получив тем самым некоторую информацию о механике многоатомных систем.

Литература

1. F. Hund, Z. Physik **40**, 742 (1927).
2. E. Wigner, Z. Physik **40**, 883 (1927); **43**, 624 (1927).
3. A. Sommerfeld, Z. Physik **8**, 257 (1922); A. Lande, Z. Physik **19**, 112 (1923).
4. F. Hund, Z. Physik **52**, 601 (1928).
5. F. London, Z. Physik **46**, 455 (1928).
6. F. London, Sommerfeld Festschrift, p. 104, S. Herzl, 1929.

ОБ УПРУГИХ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯХ СИММЕТРИЧНЫХ СИСТЕМ

(Nachricht. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., Berlin, 1930, p.133)

1. Хорошо известно, что в квантовой механике можно использовать свойства симметрии системы для определения характера ее движения. Совокупность конечного числа состояний может быть охарактеризована инвариантным относительно вращений образом при помощи утверждения *) «энергия равна E ». В классической механике такая классификация, вообще говоря, невозможна из-за определяющей роли начальных условий.

Упругие колебания системы точек относительно своих положений равновесия представляют собой исключение из последнего утверждения. В этом случае уравнения движения линейны, т. е. суперпозиция двух возможных колебаний также есть возможное колебание и, таким образом, результаты исследования здесь полностью аналогичны квантовомеханическим. Естественно ожидать, следовательно, что их можно получить с помощью той же самой техники.

Исследуемые нами упругие колебания симметричных структур были ранее рассмотрены Брестером [1]**), который полностью решил задачу, пользуясь только элементарными методами. Мы здесь снова рассмотрим эту задачу, поскольку нам представляется, что вышеупомянутые теоретико-групповые методы лучше всего подходят для нее и помогают глубже понять содержание теории Брестера.

Рассмотрим колебания системы n точек, связанных друг с другом упругими силами***). Поместим начало координат в центр тяжести системы и положим, что компоненты векторов

*) Это утверждение применимо, когда значения E составляют дискретный спектр с конечным числом собственных функций.

***) Деннисон [2] также рассмотрел частный случай колебаний молекулы CH_4 , который мы будем использовать в качестве примера.

***) Можно, например, представить себе молекулу CH_4 , в которой атомы считаются точечными.

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ характеризуют положения равновесия атомов*), а компоненты векторов $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$ дают смещения атомов из положений равновесия. Таким образом, положения частиц определяются векторами $\mathbf{r}_1 + \mathbf{u}_1, \mathbf{r}_2 + \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n$. Величины \mathbf{u}_k зависят от времени, но они всегда малы по сравнению с расстояниями между положениями равновесия; для нормальных колебаний зависимость \mathbf{u}_k от времени описывается выражением $\sin \omega t$. Совокупность n векторов $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$ можно рассматривать также как $3n$ -мерный вектор смещения \mathbf{u} .

Пусть вся система обладает некоторой симметрией, т. е. пусть существует группа G трехмерных вращений**) ($R_{\alpha\beta}$), которая преобразует равновесную конфигурацию в саму себя. Тогда для каждого преобразования R из группы G и для всех k и α мы имеем

$$\sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{k\beta} = \mathbf{r}_{l\alpha} \quad \text{или просто} \quad R \mathbf{r}_k = \mathbf{r}_l. \quad (1)$$

Здесь k -я и l -я частицы должны быть одинаковыми***) (например, два атома водорода). Обозначим индекс l частицы, на место которой переходит k -я частица при преобразовании R , через $R(k)$. Тогда соотношение (1) принимает вид

$$\sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{k\beta} = \mathbf{r}_{R(k),\alpha}; \quad R \mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{R(k)}. \quad (1a)$$

Тот или иной тип нормальных колебаний системы можно описать, задавая n векторов $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$, дающих максимальные смещения атомов из положений равновесия. Пусть векторы $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$ представляют собой амплитуды нормальных колебаний. Подвергнем описанную таким образом конфигурацию преобразованию R из группы G . При этом получится конфигурация, которой отвечает нормальное колебание той же частоты, поскольку относительное расположение частиц безусловно не изменилось. Координата k -й частицы теперь равна $R \mathbf{r}_k + \mathbf{u}_k = \mathbf{r}_{R(k)} + \mathbf{u}_k$ и по-прежнему с каждым положением равновесия связана некоторая частица.

*) Это условие определяет векторы \mathbf{r}_j не однозначно, а с точностью до поворота системы как целого. В дальнейшем мы будем считать, что векторы \mathbf{r}_j фиксированы некоторым произвольным образом (например, \mathbf{r}_1 лежит на оси z , \mathbf{r}_2 — в плоскости zy и т. д.).

**) Индексы α, β всегда относятся к координатным осям $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ и будут в дальнейшем использоваться в качестве нижних индексов для обозначения компонент вектора.

***) В кристаллографии точки, преобразующиеся друг в друга при преобразованиях симметрии, называются эквивалентными. Эквивалентные точки всегда подобны, однако обратное утверждение не всегда верно.

Конфигурацию, тождественную рассматриваемой, можно получить, смещая все точки из своих положений равновесия на малые расстояния. Для этого частицу $[l = R(k)]$ нужно сместить на вектор $Ru_k = Ru_{R^{-1}(l)}$. *Смещения*

$$Ru_{R^{-1}(1)}, Ru_{R^{-1}(2)}, \dots, Ru_{R^{-1}(n)}$$

образуют систему амплитуд $V(R)u$

$$V(R)u_l = Ru_{R^{-1}(l)}; \quad V(R)u_{l\alpha} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} u_{R^{-1}(l),\beta} \quad (2)$$

данного типа нормальных колебаний, имеющих ту же частоту, что и нормальные колебания u . Операции $V(R)$ заменяют квантовомеханические преобразования «поворота» и «перестановки электронов» *).

Обозначим через $u^{(1)}, u^{(2)}, \dots, u^{(f)}$ линейно независимые нормальные колебания данной частоты. Очевидно, величину $V(R)u^{(\lambda)}$ можно представить в виде их линейной комбинации:

$$V(R)u^{(\lambda)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} u^{(\kappa)}. \quad (3)$$

Применяя другое преобразование S из группы G , мы получаем

$$\begin{aligned} V(S)V(R)u^{(\lambda)} &= \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} V(S)u^{(\kappa)} = \\ &= \sum_{\lambda=1}^f \sum_{\mu=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} D(S)_{\mu\lambda} u^{(\mu)} = \sum_{\mu=1}^f D(SR)_{\mu\lambda} u^{(\mu)}. \end{aligned}$$

Таким образом, можно заключить, что f -мерные матрицы $(D(R)_{\lambda\kappa})$ образуют представление группы G . Так же как и в квантовой механике, эти представления можно считать неприводимыми. Следовательно, число типов нормальных колебаний равно числу представлений **) (т. е. классов) группы G , а число линейно независимых колебаний данной частоты дается размерностью соответствующего представления.

*) Оператор $V(R)$, который Вигнер в оригинале обозначал через \bar{R} , определяется первым из равенств (2). Он полностью аналогичен оператору $P(R)$, используемому в квантовой механике (см. стр. 34 настоящей книги). — Прим. Нокса и Голда.

**) Здесь имеются в виду только вещественные представления; частота, которой принадлежит комплексное представление, всегда совпадает с частотой, которой принадлежит комплексно сопряженное представление. В случае групп, для которых вещественные неприводимые представления не являются в то же время неприводимыми в поле комплексных чисел, имеет место так называемое случайное вырождение. Усложнение такого рода, однако, не существенно.

2. Остается еще вопрос о том, сколько есть частот, отвечающих данному типу симметрии. В квантовой механике такой вопрос поставить нельзя, ибо число названных частот всегда равно бесконечности.

Хорошо известно, что любое движение системы, при котором центр тяжести остается неподвижным, можно построить из нормальных колебаний. Для того чтобы рассмотреть все возможные движения, нужно включить еще смещения центра масс по трем координатным осям (эти смещения можно рассматривать как нормальные колебания нулевой частоты), а также повороты относительно названных осей (мы предполагаем, что не все точки системы коллинеарны). В первом случае соответствующее представление есть представление полярных векторов, $D^{(v)}(R)$, во втором — представление аксиальных векторов, $D^{(v')}(R)$.

Обозначим систему амплитуд единичных смещений, при которых смещается только k -я частица (и только в направлении x_α), через $e^{(k\alpha)}$ (т. е. $e_{i\beta}^{(k\alpha)} = \delta^{ki} \delta^{\alpha\beta}$). Все смещения можно представить в виде линейных комбинаций единичных смещений $e^{(k\alpha)}$:

$$u^{(x)} = \sum_{k=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 u_{k\alpha}^{(x)} e^{(k\alpha)}. \quad (4)$$

Обратно, $3n$ величин $e^{(k\alpha)}$ можно выразить через векторы u (в число которых нужно включить и векторы смещений, отвечающие трансляции и повороту системы как целого)*):

$$e^{(k\alpha)} = \sum_x V_{k\alpha;x} u^{(x)}. \quad (4a)$$

(по всем нормальным колебаниям)

Пусть теперь нам известна система амплитуд всех $3n$ нормальных колебаний. Равенство (3) справедливо для колебаний одинаковой частоты; следовательно, для всей системы имеем

$$V(R) u^{(x)} = \sum_\lambda \Delta(R)_{\lambda x} u^{(\lambda)}, \quad (5)$$

где $\Delta(R)$ есть представление вида

$$\Delta(R) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & D^{(2)}(R) & 0 & \dots \\ 0 & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}. \quad (5a)$$

*) Если считать векторы u нормированными, то в силу ортогональности $u_{k\alpha}^{(x)} = V_{k\alpha;x}$.

В выражении (5а) блоки $D^{(1)}(R)$, $D^{(2)}(R)$, ... описывают неприводимые представления, соответствующие отдельным частотам в смысле (3). Чтобы найти число частот, принадлежащих данному неприводимому представлению, надо определить, сколько раз это представление встречается в представлении $\Delta(R)$. Как хорошо известно, для этого надо знать лишь характер представления $\Delta(R)$, т. е. сумму $\sum_x \Delta(R)_{xx}$ для всех R . Мы можем найти ее следующим образом.

Используя соотношения (4) и (4а) для того, чтобы ввести векторы e в уравнение (5), представим вектор $V(R) e^{(k\alpha)}$ в виде

$$V(R) e^{(k\alpha)} = \sum_{j=1}^n \sum_{\beta=1}^3 \bar{\Delta}(R)_{j\beta; k\alpha} e^{(j\beta)}. \quad (6)$$

Коэффициенты в правой части этого выражения образуют представление $\bar{\Delta}(R)$ группы G , которое эквивалентно представлению $\Delta(R)$ и получается из последнего преобразованием подобия, характеризующимся $3n$ -мерной матрицей $V_{k\alpha, \chi}$. Характер представления $\bar{\Delta}(R)$ есть

$$\chi(R) = \sum_{j\beta} \bar{\Delta}(R)_{j\beta; j\beta};$$

в силу сказанного он равен искомому характеру представления $\Delta(R)$.

Вспомним, что $e^{(k\alpha)}$ есть единичный вектор смещения, который смещает k -ю частицу в направлении x_α , оставляя все остальные в положениях равновесия; далее, через $V(R) e^{(k\alpha)}$ обозначена конфигурация системы, получаемая после поворота R . Перед этим преобразованием все положения равновесия, кроме k -го, были заняты частицами, после него — заняты все положения равновесия, кроме $R(k)$ -го. В соответствии с равенствами (2) последняя точка характеризуется координатами $R_{1\alpha}$, $R_{2\alpha}$, $R_{3\alpha}$. Следовательно,

$$V(R) e^{(k\alpha)} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} e^{(R^{-1}(k), \beta)} = \sum_{j\beta} \bar{\Delta}(R)_{j\beta; k\alpha} e^{(j\beta)}. \quad (7)$$

Уравнение (7) определяет представление $\bar{\Delta}(R)$. Для нахождения характера последнего нужно составить сумму его диагональных элементов. Нуль обязательно появляется в $k\alpha$ -м столбце, когда $k \neq R^{-1}(k)$, и в этом случае сам вектор $e^{(k\alpha)}$ совсем не входит в выражение для $V(R) e^{(k\alpha)}$. Однако если $k = R^{-1}(k)$, то на главной диагонали в k -м столбце матрицы $\bar{\Delta}(R)$ стоит $R_{\alpha\alpha}$. Следовательно,

$$\bar{\Delta}(R)_{k\alpha; k\alpha} = \begin{cases} 0 & \text{для } R(k) \neq k, \\ R_{\alpha\alpha} & \text{для } R(k) = k \end{cases} \quad (8)$$

и, таким образом,

$$\sum_{\alpha} \bar{\Delta}(R)_{k\alpha; k\alpha} = \begin{cases} 0 & \text{для } R(k) \neq k, \\ \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha} = \text{Sp } R & \text{для } R(k) = k. \end{cases} \quad (8a)$$

Если n_R есть число равновесных точек, не изменяющих своего положения при повороте R , то

$$\chi(R) = \sum_k \sum_{\alpha} \bar{\Delta}(R)_{k\alpha; k\alpha} = n_R \text{Sp } R = \pm n_R (1 + 2 \cos \varphi_R), \quad (9)$$

где φ_R — угол поворота; здесь было использовано соотношение $\text{Sp } R = \pm (1 + 2 \cos \varphi_R)$. Верхний знак соответствует случаю, когда R есть чистый поворот, а нижний — случаю, когда R — несобственный поворот. Из выражения (9) можно найти характер $\chi(R)$. Разумеется, достаточно провести вычисление для одного элемента каждого класса.

Пусть величина $\chi(R)$ записана в виде линейной комбинации характеров $\chi^{(1)}(R)$, $\chi^{(2)}(R)$, ... различных неприводимых представлений группы G ,

$$\chi(R) = a'_1 \chi^{(1)}(R) + a'_2 \chi^{(2)}(R) + \dots \quad (10)$$

Тогда коэффициенты (они должны быть неотрицательными целыми числами) дают число собственных частот, принадлежащих представлениям $D^{(1)}(R)$, $D^{(2)}(R)$, ... Коэффициенты a находятся из соотношения

$$a'_p = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(p)}(R), \quad (11)$$

где суммирование проводится по h элементам группы G .

Следует отметить, что до сих пор мы повсюду включали в рассмотрение и колебания нулевой частоты, т. е. трансляции и повороты системы как целого. Для того чтобы исключить их, нужно вычесть их характеры из характера $\chi(R)$, определяемого выражением (9). В случае трансляций величина, подлежащая вычитанию, есть характер представления $D^{(v)}(R)$, т. е. $\pm (1 + 2 \cos \varphi_R)$; в случае поворотов надо вычесть характер представления $D^{(v')}(R)$, т. е. $+(1 + 2 \cos \varphi_R)$. Всего, следовательно, из $\chi(R)$ нужно вычесть $2(1 + 2 \cos \varphi_R)$, когда R есть собственный поворот, и оставить $\chi(R)$ неизменным, когда R — несобственный поворот. Числа отличных от нуля собственных частот различных типов можно найти из соотношения

$$\begin{aligned} & a_1 \chi^{(1)}(R) + a_2 \chi^{(2)}(R) + \dots = \\ & = \Xi(R) = \begin{cases} (n_R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R), & R \text{ — собственный поворот,} \\ -n_R(1 + 2 \cos \varphi_R), & R \text{ — несобственный поворот.} \end{cases} \quad (10a) \end{aligned}$$

При этом явная формула для a_p имеет вид

$$a_p = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(p)}(R) \Xi(R) =$$

$$= \frac{1}{h} \sum' (n_R - 2) (1 + 2 \cos \varphi_R) \chi^{(p)}(R) - \frac{1}{h} \sum'' n_R (1 + 2 \cos \varphi_R) \chi^{(p)}(R), \quad (11a)$$

где первая сумма берется по собственным, а вторая — по несобственным поворотам из группы G . В написанных выше формулах n_R есть число частиц, которые не смещаются при преобразовании R , а $\chi^{(p)}(R)$ — характер неприводимого представления рассматриваемого типа. Число линейно независимых нормальных колебаний, принадлежащих представлению какого-либо заданного типа, равно размерности этого представления.

Характеры неприводимых представлений большей части групп симметрии были найдены Бете [3].

Группа симметрии метана есть тетраэдрическая группа T_d , состоящая из тождественного преобразования E , четырех поворотных осей третьего порядка C_3 (восемь элементов), трех поворотных осей второго порядка C_2 (три элемента), шести отражений в плоскости σ_d (шесть элементов) и трех зеркально-поворотных осей четвертого порядка S_4 (шесть элементов). Характеры пяти неприводимых представлений приведены в табл. I. (Рассматриваемая группа гомоморфна симметричной группе четвертого порядка.)

Таблица I

	$E(1)$	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$\sigma_d(6)$	$S_4(6)$
$\chi(1)$	1	1	1	1	1
$\chi(2)$	2	-1	2	0	0
$\chi(3)$	3	0	-1	1	-1
$\chi(4)$	3	0	-1	-1	1
$\chi(5)$	1	1	1	-1	-1

Для определения характера представления $\Delta(R)$ укажем также (в табл. II) число несмещенных атомов n_R , угол поворота φ_R , величину $\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$, характер $\chi(R)$ и, наконец, характер $\Xi(R)$.

Пользуясь непосредственно соотношениями (10a) и (11a), мы получаем

$$\Xi(R) = \chi^{(1)}(R) + \chi^{(2)}(R) + 2\chi^{(3)}(R).$$

Таблица II

	$E(1)$	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$\sigma_d(6)$	$S_4(6)$
n_R	5	2	1	3	1
φ_R	0	$2\pi/3$	π	π	$\pi/2$
$\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	-1	1	-1
$\chi(R)$	15	0	-1	3	-1
$\Xi(R)$	9	0	1	3	-1

Нормальные колебания молекулы метана имеют, следовательно, четыре различные (отличные от нуля) частоты. Одна из них — невырожденная, другая — дважды вырожденная, две — трижды вырожденные.

Последнюю часть расчета можно значительно упростить, если с самого начала построить таблицы типа табл. II для каждой группы эквивалентных точек, а не для всей системы (т. е., например, отдельно для атома С и для четырех атомов Н). Надо лишь следить за тем, чтобы колебания, отвечающие чистой трансляции и повороту, вычесть не более одного раза. Для этой цели в каждой из таблиц расчет надо доводить только до $\chi(R)$, а величины $\Xi(R)$ вычислять только для одной из них. Теперь надо потребовать, чтобы таблица, для которой вычислены величины $\Xi(R)$, не содержала точек, которые все коллинеарны (ранее это требование накладывалось только на всю систему). Упрощение, таким путем достигаемое, связано с тем, что отдельные величины $\chi(R)$ легче разложить на сумму неприводимых характеров, нежели суммы $\Xi(R)$, фигурирующие в табл. II. Полные числа a_p получаются затем суммированием чисел a_p , найденных для каждой из таблиц.

3. Можно найти «активные» колебания, возбуждение которых связано с дипольным излучением. Полный вектор поляризации \mathbf{P} для κ -го нормального колебания дается выражением

$$P_{\alpha}^{(\kappa)} = q_1 \mathbf{u}_{1\alpha}^{(\kappa)} + q_2 \mathbf{u}_{2\alpha}^{(\kappa)} + \dots + q_n \mathbf{u}_{n\alpha}^{(\kappa)}, \quad (12)$$

где q_i — заряд i -й частицы. Используя соотношение (3), находим

$$\begin{aligned} V(R) P_{\alpha}^{(\kappa)} &= \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} (q_1 \mathbf{u}_{1\alpha}^{(\lambda)} + q_2 \mathbf{u}_{2\alpha}^{(\lambda)} + \dots + q_n \mathbf{u}_{n\alpha}^{(\lambda)}) = \\ &= \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} P_{\alpha}^{(\lambda)}. \end{aligned} \quad (13)$$

С другой стороны, очевидно, что P преобразуется как вектор:

$$V(R) P_{\alpha}^{(\kappa)} = \sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} P_{\beta}^{(\kappa)}. \quad (13a)$$

Следовательно,

$$\sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} P_{\beta}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} P_{\alpha}^{(\lambda)}; \quad P_{\beta}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda, \alpha} R_{\alpha\beta} D(R)_{\lambda\kappa} P_{\alpha}^{(\lambda)}. \quad (14)$$

Просуммируем правую часть (14) по всем элементам R группы G . Результат, вообще говоря, будет равен нулю; исключение составляет случай, когда матрица $(R_{\alpha\beta})$, рассматриваемая как представление группы G , содержит неприводимое представление $D(R)$, принадлежащее данной частоте *). Это возможно, если величина

$$\sum' (1 + \cos \varphi_R) \chi^{(\rho)}(R) - \sum'' (1 + \cos \varphi_R) \chi^{(\rho)}(R) \quad (15)$$

(по собственным поворотам) (по несобственным поворотам)

равна нулю. При этом колебание активно, в противном случае оно неактивно **). В предыдущем примере активны только две трехкратно вырожденные частоты.

Наличие или отсутствие моментов высших порядков может быть установлено аналогичным образом.

Для явного определения амплитуд отдельных колебаний лучше всего воспользоваться равенствами (2) и (3). Таким путем получаем

$$V(R) u_{i\alpha}^{(\kappa)} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} u_{R^{-1}(l)\beta}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda} D(R)_{\lambda\kappa} u_{i\alpha}^{(\lambda)}, \quad (16)$$

откуда

$$u_{R^{-1}(l)\beta}^{(\kappa)} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\lambda=1}^f R_{\alpha\beta} D(R)_{\lambda\kappa} u_{i\alpha}^{(\lambda)}. \quad (17)$$

*) Таким образом, наибольшее число типов активных нормальных колебаний равно трем; если их три, то все они должны быть невырожденными (т. е. каждой частоте должно соответствовать одно колебание). Могут быть также два активных типа колебаний, в этом случае вырождение будет двукратным. Наконец, возможно, что активно лишь одно трехкратно вырожденное колебание (так, например, обстоит дело в случае тетраэдрической симметрии). Отсюда следует, что представление $R_{\alpha\beta}$ может состоять либо из трех одномерных, либо из одного одномерного и одного двумерного, либо из одного трехмерного неприводимого представления.

**) Следует отметить, что табл. I и II содержат только по одному столбцу на класс, так что нужно взять каждое произведение столько раз, сколько элементов в классе. Например,

$$\sum \chi^{(4)}(R) (1 + 2 \cos \varphi_R) = 1 \cdot 3 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3(-1)(-1) + 6(-1)(+1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) = 0.$$

Последнее соотношение связывает смещения эквивалентных точек, и часто его бывает достаточно для определения искомым амплитуд. В противном случае приходится вернуться к уравнениям движения *).

Чтобы ввести сюда характеры вместо коэффициентов представления $D(R)_{\lambda\kappa}$, умножим равенство (16) на $\chi^{(\rho)}(R)$ — характер неприводимого представления группы G — и просуммируем результат по всем элементам группы. С помощью соотношений ортогональности для коэффициентов представления находим

$$\sum_R \sum_{\beta} \chi^{(\rho')}(R) R_{\alpha\beta} u_{R^{-1}(l)\beta}^{(\kappa)} = \sum_R \sum_{\lambda} \chi^{(\rho')}(R) D^{(\rho)}(R)_{\lambda\kappa} u_{l\alpha}^{(\lambda)} = \frac{h}{f_{\rho}} \delta_{\rho\rho'} u_{l\alpha}^{(\kappa)}. \quad (18)$$

Это выражение обращается в нуль, если $\chi^{(\rho')}(R)$ есть характер представления, отличного от представления $D^{(\rho)}(R)$.

4. Частоты нормальных колебаний равны квадратным корням из собственных значений $3n$ -мерной матрицы $(H_{k\beta, l\alpha})$. Соответствующие собственные векторы образуют систему амплитуд нормальных колебаний. Обозначим частоты, принадлежащие представлению $D^{(\rho)}(R)$, через $\omega_{\rho 1}, \omega_{\rho 2}, \dots, \omega_{\rho a}$, а f_{ρ} колебаний частоты $\omega_{\rho a}$ — через $u^{(\rho a_1)}, \dots, u^{(\rho a_f)}$. Тогда

$$\sum_{l\alpha} H_{k\beta, l\alpha} u_{l\alpha}^{(\rho a\kappa)} = \omega_{\rho a}^2 u_{k\beta}^{(\rho a\kappa)}. \quad (19)$$

Если величины $u_{l\alpha}^{(\rho a\kappa)}$ нормированы,

$$\sum_{l\alpha} (u_{l\alpha}^{(\rho a\kappa)})^2 = 1,$$

то

$$\sum_{\rho} \sum_a \sum_{\kappa} \omega_{\rho a}^2 u_{k\beta}^{(\rho a\kappa)} u_{l\alpha}^{(\rho a\kappa)} = H_{k\beta, l\alpha}. \quad (19a)$$

Заменим здесь k на $R^{-1}(l)$, умножим результат на $R_{\alpha\beta}$ и на характер неприводимого представления $\chi^{(\rho')}(R)$ и просуммируем его по β и по элементам группы. Получим

$$\begin{aligned} \sum_{\rho} \sum_a \sum_{\kappa} \omega_{\rho a}^2 u_{l\alpha}^{(\rho a\kappa)} \sum_{\beta} \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(\rho')}(R) u_{R^{-1}(l)\beta}^{(\rho a\kappa)} = \\ = \sum_{\beta} \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(\rho')}(R) H_{R^{-1}(l)\beta, l\alpha}. \end{aligned} \quad (20)$$

*) Это, разумеется, всегда приходится делать, если имеется более одного колебания с данным типом симметрии. Тогда метод проекций позволяет найти только амплитуды незацепляющихся колебаний. — *Прим. Нокса и Голда.*

Согласно соотношению (18), это есть не что иное, как

$$\sum_p \sum_a \sum_\kappa \omega_{pa}^2 u_{\kappa a}^{(pa\kappa)} \frac{h}{\dot{f}_p} \delta_{pp'} u_{\kappa a}^{(pa\kappa)} = \sum_\beta \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(p)}(R) H_{R^{-1}(l)\beta; l\alpha}. \quad (20a)$$

Поскольку собственные векторы нормированы, суммирование по l и α дает для суммы квадратов всех частот, принадлежащих представлению $D^{(p)}(R)$:

$$\frac{h}{\dot{f}_{p'}} \sum_a \omega_{p'a}^2 = \sum_{\alpha\beta} \sum_R \sum_l R_{\alpha\beta} \chi^{(p)}(R) H_{R^{-1}(l)\beta; l\alpha}. \quad (21)$$

Сумму в правой части уравнения (21) легко вычислить, если известны уравнения движения системы и, следовательно, матричные элементы $H_{k\beta; l\alpha}$. Равенство (21) точно соответствует «формуле для среднего значения» [4]. Если мы знаем, что существует только одно нормальное колебание типа p , его частоту можно найти непосредственно по формуле (21). В противном случае следует прибегнуть к процедуре, предложенной Гейзенбергом [5], т. е. вычислить матрицы, равные квадрату, кубу и т. д. матрицы $(H_{k\beta; l\alpha})$; их собственные значения равны, соответственно, четвертой, шестой и т. д. степеням частот нормальных колебаний, а собственные векторы по-прежнему суть $u^{(pa\kappa)}$. Таким путем можно найти суммы четвертых, шестых и т. д. степеней частот, принадлежащих данному представлению:

$$\frac{h}{\dot{f}_p} \sum_a \omega_{pa}^{2t} = \sum_{\alpha\beta} \sum_\kappa \sum_l R_{\alpha\beta} \chi^{(p)}(R) H_{R^{-1}(l)\beta; l\alpha}^{(t)}. \quad (21a)$$

Здесь $H_{k\beta; l\alpha}^{(t)}$ есть элемент матрицы, равной t -й степени матрицы $(H_{k\beta; l\alpha})^*$.

Литература

1. C. J. Brester, Diss. Utrecht, 1923; диссертация опубликована в Göttingen Institut für theor. Physik, p. 8—90.
2. D. M. Dennison, Astrophys. J. 62, 87 (1925).
3. H. A. Bethe, Ann. Physik 3, 133 (1929).
4. W. Heitler, Z. Physik 46, 47 (1927).
5. W. Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928).

*) Оставшаяся часть настоящей работы не включена в этот перевод. Она содержит обсуждение вопросов, связанных с умножением классов, занимающее одну страницу, и две страницы таблиц характеров для некоторых кристаллографических групп. — *Прим. Нокса и Голда*,

О ПРИВЕДЕНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

(Ann. of Math. 37, 17, 1936)

Введение. Благодаря установлению связи между теорией групп и квантовой механикой, на которую вначале указал Вигнер [1] и которая была подробно исследована Вигнером, фон Нейманом и Вейлем, работа Фробениуса и Шура по неприводимым представлениям групп заняла особенно важное место в математической подготовке физика. Правда, во многих прежних приложениях теории групп (например, к теории атомных спектров) получались только уже известные результаты и групповое рассмотрение способствовало главным образом четкому выяснению взаимосвязи между различными сторонами проблемы. Однако при распространении квантовомеханических методов на новые области физики теоретико-групповое рассмотрение становилось все более и более необходимым. В частности, развитие некоторых разделов теории твердого тела оказалось непосредственно связанным с развитием теории групп (см., например, [2]). По этой причине несомненно можно сказать, что теория представлений пространственных групп окажется весьма полезной в будущем при развитии квантовой теории твердого тела. Эти соображения и определяют характер дальнейшего изложения.

1. Теория пространственных групп. Представляется целесообразным изложить вначале основные положения и наиболее существенные результаты теории пространственных групп, которые нам в дальнейшем понадобятся.

Исходным пунктом служит предположение о том, что каждый кристалл инвариантен относительно преобразований дискретной трехпараметрической группы трансляций вида

$$\Gamma_{n_1 n_2 n_3} : n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3. \quad (1)$$

Здесь t_1, t_2, t_3 — три основных трансляционных вектора решетки:

$$\begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{12} \\ t_{13} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} t_{21} \\ t_{22} \\ t_{23} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} t_{31} \\ t_{32} \\ t_{33} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

таких, что определитель

$$\begin{pmatrix} t_{11} & t_{21} & t_{31} \\ t_{12} & t_{22} & t_{32} \\ t_{13} & t_{23} & t_{33} \end{pmatrix}$$

не обращается в нуль, а n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа. Эту группу трансляций следует далее рассматривать как инвариантную подгруппу всех групп более высокого порядка, относительно которых кристалл может быть инвариантным, а проблема исследования пространственных групп состоит в отыскании групп преобразований типа

$$\begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + t_1, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + t_2, \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + t_3, \end{aligned} \quad (3)$$

допускающих группу (1) в качестве инвариантной подгруппы. В дальнейшем мы будем использовать обозначения, в которых соотношения (3) принимают вид

$$x' = \alpha x + t. \quad (4)$$

Здесь x' , x и t — одностолбцовые матрицы

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix},$$

а α — матрица

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

Равенство (4) можно переписать в операторном виде

$$x' = \{\alpha | t\} x = \mathfrak{A}x. \quad (5)$$

Здесь введен линейный оператор $\{\alpha | t\}$, действующий на вектор x , в соответствии с (4). Произведение двух операторов \mathfrak{A} и $\mathfrak{B} = \{\beta | t'\}$ равно

$$\{\alpha | t\} \{\beta | t'\} = \{\alpha\beta | \alpha t' + t\}, \quad (6)$$

где произведение матриц $\alpha\beta$ играет ту же роль, что и матрица поворота α , а вектор $\alpha t' + t$ — ту же роль, что и трансляционная

матрица, или вектор t в равенстве (4). Пространственные операторы \mathcal{A} , \mathcal{B} и \mathcal{C} служат обобщением обычных точечных операторов поворота и сводятся к последним, когда вектор трансляции обращается в нуль. Оператор $\{\varepsilon|0\}$, где ε — единичная матрица и 0 — одностолбцовая матрица с компонентами, равными нулю, представляет собой единичный элемент, а элемент $\{\alpha^{-1}|\alpha^{-1}t\}$ служит, очевидно, обратным для элемента $\{\alpha|t\}$. В выбранных обозначениях элементы группы трансляций (1) имеют вид

$$\{\varepsilon|n_1t_1 + n_2t_2 + n_3t_3\} = \{\varepsilon|n_1t_1\}\{\varepsilon|n_2t_2\}\{\varepsilon|n_3t_3\}. \quad (7)$$

С указанной точки зрения теория пространственных групп есть наука о группах операторов (5), обладающих инвариантной подгруппой типа (7). Это накладывает двойные ограничения на природу получающихся групп: во-первых, возникают ограничения на природу возможных поворотов; во-вторых, соответствующие ограничения накладываются и на вид векторов t_1 , t_2 и t_3 (в (1)). Эти ограничения тесно связаны между собой, так что допустимые значения векторов t_1 , t_2 и t_3 зависят от вида элементов поворота и наоборот. Полное рассмотрение этого вопроса дано в работе [3] (см. также последующие работы), ниже мы изложим лишь основные выводы и теоремы.

I. Все допустимые матрицы поворотов можно привести к виду

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix},$$

где $\varphi = 2\pi m/n$, n принимает целочисленные значения 1, 2, 3, 4 и 6, а m — произвольное целое число, меньшее или равное n по абсолютной величине. Из элементов, которым соответствуют только такие матрицы, можно составить тридцать две группы вращений, называемые кристаллическими классами. Именно эти группы описывают макроскопические свойства симметрии кристаллов; такие и только такие группы встречаются в природе.

II. В любой пространственной группе матрицы поворотов образуют одну из указанных тридцати двух групп, так что каждая пространственная группа может быть связана с определенным кристаллическим классом.

III. Ограничения, накладываемые на группы трансляций, рассматриваемые как инвариантные подгруппы пространственных групп, связанных с данным кристаллическим классом, зависят только от класса, но не от всей пространственной группы.

Иначе говоря, названные ограничения определяются только поворотами, входящими в пространственные операторы. Эти ограничения приводят к тому, что оказываются возможными только четырнадцать типов групп трансляций, начиная с группы, в которой все компоненты векторов t_1 , t_2 и t_3 произвольны (классы S_1 и S_1 триклинной системы), и кончая тремя типами групп, в которых произвольна только одна компонента каждого из трех основных трансляционных векторов (группы T , T^d , T^h , O и O^h кубической системы).

IV. Каждому классу и каждой группе трансляций (т. е. каждому подклассу) соответствует по крайней мере одна пространственная группа, так что общее их число равно 230*). В общем случае элементы этих групп обладают следующими характерными свойствами:

а) Для любой пространственной группы все операторы, содержащие данный поворот α , могут быть записаны в виде $\{\alpha | v(\alpha)\} \{\varepsilon | t\}$, где $\{\varepsilon | t\}$ — элемент группы трансляций (в группу будут входить пространственные операторы, соответствующие всем разрешенным значениям вектора t), а $v(\alpha)$ — некоторый заданный для данной группы вектор. Другими словами, фактор-группа пространственной группы по подгруппе трансляций изоморфна просто группе вращений данного кристаллического класса.

б) Поскольку пространственная группа однозначно характеризуется соответствующим ей подклассом и векторами $v(\alpha)$ для каждого поворота α , дальнейшую классификацию можно провести, подразделяя пространственные группы по свойствам названных векторов:

i) пространственные группы, элементы которых таковы, что все векторы $v(\alpha)$ могут быть положены равными нулю;

ii) пространственные группы, для элементов которых векторы $v(\alpha)$ можно выбрать так, чтобы их компоненты в направлении, связанном с элементом I матрицы α , были равны нулю. Для таких пространственных групп, содержащих группы (i) как частный случай, координатную систему можно выбрать так, чтобы любой из векторов $v(\alpha)$ обращался в нуль;

iii) пространственные группы, для которых по крайней мере один из векторов $v(\alpha)$ имеет отличную от нуля компоненту в направлении, связанном с элементом I матрицы α . Геометрически это означает, что имеется по крайней мере один тип преобразований симметрии, который нельзя рассматривать как просто поворот или отражение с последующей трансляцией.

* Все пространственные группы были найдены Е. С. Федоровым (1890 г.). — *Прим. ред.*

в) Пусть n есть порядок группы данного кристаллического класса. Составим $n - 1$ смежных классов связанной с ней пространственной группы, тогда из свойства (а) видно, что все элементы каждого из смежных классов имеют одну и ту же матрицу поворота, и можно считать, что они порождаются при умножении оператора $\{\alpha | v(\alpha)\}$ на все элементы группы трансляций. Если к представителям полученных $n - 1$ смежных классов добавить элемент $\{\varepsilon | 0\}$, то получится совокупность n элементов, находящихся в однозначном соответствии с элементами класса; в случае (i) эту совокупность можно считать тождественной группе.

V. Каждую пространственную группу можно рассматривать как подгруппу группы типа (i) (см. свойство IVб). Действительно, при соответствующем выборе координатной системы вектор $v(\alpha)$ для всех пространственных операторов может быть записан в виде

$$v(\alpha) = a_1 t_1 + a_2 t_2 + a_3 t_3,$$

где t_1, t_2 и t_3 — основные трансляционные векторы, a_1, a_2 и a_3 — некоторые дроби. Если привести их к общему знаменателю, скажем n , то данную пространственную группу можно рассматривать как подгруппу пространственной группы типа (i), для которой $t'_1 = t_1/n$ и т. д. Во всех реальных случаях величина n не превосходит 8.

VI. Любая кристаллографическая точечная группа C_1 разрешима*), т. е. можно составить такой композиционный ряд

$$C_1, C_2, \dots, C_n = \varepsilon,$$

что фактор-группа C_i/C_{i+1} представляет собой абелеву группу, порядок которой равен простому числу.

Из всего, что было сказано выше относительно связи между точечными и пространственными группами, ясно, что аналогичное утверждение справедливо и для пространственных групп. Отличие состоит лишь в том, что вместо точечной группы C_i будет стоять соответствующая ей пространственная группа, так что, например, C_n заменяется группой трансляций. В дальнейшем мы будем рассматривать только конечномерные представления группы трансляций, так что для наших целей все пространственные группы можно считать разрешимыми.

2. Теорема о приведении конечных разрешимых групп. Свойство разрешимости представляет собой существенную характеристику пространственных групп и служит основанием для схе-

*) Фробениус уделил значительное внимание исследованию разрешимых групп (см. [4] и последующие работы).

мы их полного приведения. Основная теорема, интересующая нас в этой связи, теорема I настоящего раздела, была впервые доказана Шуром [5]; ниже она будет изложена с несколько иной точки зрения.

Пусть мы имеем конечную разрешимую группу G_1 , для которой задан композиционный ряд

$$G_1, G_2, \dots, G_m, \quad (8)$$

где G_m — единичный элемент. Тогда неприводимые представления группы G_h можно получить из неприводимых представлений группы G_{h+1} с помощью следующей процедуры.

Пусть группа G_h получается расширением группы G_{h+1} с помощью некоторого элемента \mathfrak{B} . Расположим элементы группы G_{h+1} в таком порядке

$$\mathfrak{A}_0 = \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{A}_{11}, \dots, \mathfrak{A}_{1f_1}, \dots, \mathfrak{A}_{q1}, \dots, \mathfrak{A}_{qf_q}, \quad (9)$$

чтобы элементы \mathfrak{A}_{ij} при данном i под действием преобразования подобия, соответствующего элементу \mathfrak{B} , испытывали циклическую перестановку. Поскольку группа G_h разрешима, наименьшее число r , для которого \mathfrak{B}^r есть элемент группы G_{h+1} , — простое.

Пусть σ^0 есть неприводимое подпространство, принадлежащее неприводимому представлению R_0 группы G_{h+1} в гильбертовом пространстве представлений группы G_1 , и пусть $(A_{ij}^{(0)}, \mu\nu)$ представляет элемент \mathfrak{A}_{ij} в этом подпространстве. Тогда под действием элемента \mathfrak{B}^m ($0 < m < r$) подпространство σ^0 переводится в другое подпространство, которое будет предполагаться независимым от подпространства σ^0 и от всех пространств, порождаемых другими степенями \mathfrak{B} . Вскоре будет показано, что это предположение о независимости не влияет на общность получаемых результатов.

Поскольку G_{h+1} есть инвариантная подгруппа группы G_h , пространство σ^m будет представлять собой неприводимое подпространство пространства группы G_h ; неприводимое представление G_{h+1} в этом пространстве таково, что матрица $(a_{ij}^{(m)}, \mu\nu)$, представляющая элемент \mathfrak{A}_{ij} , соответствует элементу $\mathfrak{A}_{ijm} = \mathfrak{B}^{-m}\mathfrak{A}_{ij}\mathfrak{B}^m$ в подпространстве σ^0 . Действительно, пусть ψ_μ^0 есть функция, принадлежащая подпространству σ^0 , тогда

$$\mathfrak{A}_{ijm}\psi_\mu^0 = \sum_\nu a_{ijm}^{(0), \mu\nu}\psi_\nu^0, \quad (10)$$

так что

$$\mathfrak{B}^m\mathfrak{A}_{ijm}\mathfrak{B}^{-m}\psi_\mu^0 = \mathfrak{A}_{ij}\mathfrak{B}^m\psi_\mu^0 = \sum_\nu a_{ijm}^{(0), \mu\nu}\mathfrak{B}^m\psi_\nu^0 \quad (11)$$

или

$$\mathfrak{A}_{ij}\psi_{\mu}^m = \sum_{\nu} a_{ijm,\mu\nu}^{(0)} \psi_{\nu}^m. \quad (12)$$

Далее, если k есть наименьшее целое число, для которого представления R_k и R_0 эквивалентны, то эквивалентны и представления R_{k+p} и R_p . В самом деле, упорядочим операторы \mathfrak{A}_{ij} и их неприводимые представления так же, как и в выражении (9). Тогда представление R_l получается с помощью l -кратной циклической перестановки упорядоченных представлений в каждом из классов, образованных с помощью элемента \mathfrak{B} , причем направление этой перестановки противоположно направлению циклической перестановки элементов \mathfrak{A}_{ij} (с фиксированным i) под действием оператора \mathfrak{B} . Следовательно, если представления R_k и R_0 эквивалентны, то представление R_{k+p} будет эквивалентно представлению, полученному из R_0 путем p -кратной циклической перестановки.

Аналогичное рассуждение показывает, что представления R_i и R_t не могут быть эквивалентны, если ни одно из представлений R_m ($i \leq m \leq t$) не эквивалентно R_0 . Это означает, однако, что число r должно быть кратно k , и поскольку r — простое число, k может быть равно только 1 или r . Итак:

Представления R_i ($i = 0, \dots, r-1$) либо все эквивалентны, либо все неэквивалентны.

Обозначим пространство, образованное подпространствами σ^i ($i = 0, 1, \dots, r-1$), через Σ . Мы видим, что пространство Σ неприводимо, когда все представления R_i неэквивалентны. Это следует из леммы Шура, согласно которой единственная матрица, коммутирующая с представлением группы G_{h+1} в пространстве Σ , диагональна со скалярными блоками в каждом из подпространств σ^i . Но каждое из названных подпространств под действием оператора \mathfrak{B} преобразуется по закону $\sigma^i \rightarrow \sigma^{i+1} \pmod{r}$, так что блоки должны быть одинаковы, и пространство Σ неприводимо.

В случае, когда представления R_i полностью эквивалентны, будет существовать матричный элемент, преобразующий представление R_{i+1} в R_i , так что \mathfrak{M}^m преобразует представление R_n в R_0 . В этом случае мы выберем координатные векторы таким образом, чтобы в каждом из подпространств σ^i представление R_i имело ту же форму, что и R_0 . Обозначим координатные векторы через φ_{ν}^i , тогда

$$\varphi_{\mu}^p = \sum_{\tau} \mathfrak{M}_{\mu\tau}^p \psi_{\tau}^p. \quad (13)$$

Из выражений (10), (11) и (12) следует, что если

$$\mathfrak{A}_{ij}^p = \mathfrak{B}^{-p} \mathfrak{A}_{ij} \mathfrak{B}^p,$$

то

$$\mathfrak{A}_{ij}\psi_{\mu}^p = \sum_{\nu} a_{ij\rho,\mu\nu}^{(0)} \psi_{\nu}^p$$

или

$$\mathfrak{A}_{ij}\varphi_{\sigma}^p = \sum_{\eta, \xi, \tau} \mathfrak{M}_{\sigma\eta}^p a_{ij\rho,\eta\xi}^{(0)} \mathfrak{M}_{\xi\tau}^{-p} \varphi_{\tau}^p = \sum_{\tau} a_{ij,\sigma\tau}^{(0)} \varphi_{\tau}^p.$$

Кроме того, мы имеем соотношение

$$\mathfrak{B}^p \psi_{\mu}^0 = \psi_{\mu}^p,$$

так что

$$\mathfrak{B}^p \varphi_{\mu}^0 = \mathfrak{M}_{\mu\tau}^{-p} \varphi_{\tau}^p. \quad (14)$$

Отсюда ясно, что представление элемента \mathfrak{B} в пространстве Σ дается матрицей, отличные от нуля блоки которой расположены на пересечении столбцов, соответствующих подпространству σ^i , и строк, соответствующих подпространству σ^{i+1} ; при этом соответствующий блок есть не что иное, как матрица \mathfrak{M}^{-1} . Выберем координаты в подпространстве σ^0 так, чтобы матрица \mathfrak{M} была диагональна; эти координаты мы будем по-прежнему обозначать через φ_{ν}^i . В этом случае диагональные элементы матрицы \mathfrak{M} будут даваться корнями степени p из единицы, если $\mathfrak{B}^p = \mathfrak{E}$ ($p = lr$). Введем теперь функции

$$\chi_{\mu}^i = \sum b_{ik} \varphi_{\mu}^k \quad (15)$$

и потребуем, чтобы функции χ_{μ}^i были собственными функциями оператора \mathfrak{B} . Поскольку соответствующее собственное значение должно отвечать одному из неприводимых представлений элемента \mathfrak{B} , скажем, представлению, в котором элементу \mathfrak{B} соответствует число ω_b , коэффициент b_{ik} должен иметь вид

$$\sum_{n=0}^{l-1} (\omega_0^{-1} \omega_1^{-1})^{k+nr}. \quad (16)$$

Здесь, вообще говоря, ω_{ν} есть элемент матрицы \mathfrak{M} , отвечающий φ_{ν}^i ; выражение (16) обращается в нуль, если $(\omega_0 \omega_1)^{-1}$ отлично от корня r -й степени из единицы. Обозначим эти корни через θ_i ($i = 1, 2, \dots, r$), тогда выражение (15) принимает вид

$$\chi_{\mu}^i = \sum_{n=0}^{r-1} \theta_i^n \varphi_{\mu}^n. \quad (17)$$

Отсюда сразу же вытекает, что функция χ_{μ}^i , вообще говоря, есть собственная функция оператора \mathfrak{B} , принадлежащая собственному значению $\theta_i^{-1} \omega_{\mu}^{-1}$. Но совокупность этих функций при фиксированном i принадлежит тому же неприводимому

представлению группы G_{h+1} , что и совокупность функций φ_{κ}^i (при фиксированном κ). Таким образом, функции χ_{μ}^i образуют пространство, неприводимое относительно преобразований группы G_h . Итак, имеет место следующая теорема:

Теорема I. Если каждое из подпространств σ^i ($i = 0, 1, \dots, r-1$) пространства Σ принадлежит различным представлениям группы G_{h+1} , то пространство Σ неприводимо относительно преобразований группы G_h . Если все представления эквивалентны, то пространство Σ может быть приведено к r неприводимым подпространствам равной размерности. Если в каждом подпространстве представителя группы G_{h+1} выбраны одинаковыми, то представлением элемента \mathfrak{B} служит матрица \mathfrak{M} , умноженная на корень r -й степени из единицы.

Ясно, что случай, когда подпространство σ^0 и некоторое подпространство σ^i не независимы, может иметь место, только если представления R_i и R_0 эквивалентны, так что при $i \neq r$ мы должны иметь $\sigma^i \equiv \sigma^0$ и т. д.; при этом пространство Σ тождественно с подпространством σ^0 и представлением элемента \mathfrak{B} служит просто матрица \mathfrak{M}^{-1} .

Далее, в последовательности (8) группа G_m будет группой трансляций группы G_1 ; ее всегда можно привести, выбрав в качестве координатной системы функции типа

$$\eta_{\kappa} e^{i\kappa \cdot r}, \quad (18)$$

где η_{κ} — функция, инвариантная относительно преобразований группы трансляций, а κ — постоянный вектор. С физической точки зрения всегда удобно ограничить значения вектора κ так, чтобы для каждого основного трансляционного вектора t_1, t_2, t_3 выполнялось равенство $N_i \kappa \cdot t_i = 2\pi$, где N_i — целые числа. Другими словами, вектор κ должен быть вектором обратной решетки кристалла. С нашей теперешней точки зрения это важно в том отношении, что все рассматриваемые представления группы трансляций оказываются конечными, и порядок их не превосходит $N_1 N_2 N_3$. Это позволяет применить доказанную выше теорему, которая дает простой непосредственный метод полного приведения любой пространственной группы.

В следующем разделе будут изложены соображения, которые, вообще говоря, упрощают процесс приведения группы G_1 , позволяя перейти от неприводимой формы отдельной подгруппы группы G_1 к неприводимой форме самой группы G_1 . Рассматриваемая подгруппа, разумеется, также будет разрешима, так что ее всегда можно привести с помощью доказанной теоремы; иногда, правда, ее можно привести и сразу, используя некото-

рые известные результаты относительно приведения макроскопических кристаллографических групп.

3. Дополнительные упрощения. Пусть порядок фактор-группы G_1/Γ , где G_1 — данная пространственная группа, а Γ — группа трансляций, равен n . Как мы видели в разделе 1, имеется n преобразований $\mathfrak{A}_1, \dots, \mathfrak{A}_n$ ($\mathfrak{A}_1 = \mathbb{E}$), представляющих соответствующие смежные классы и таких, что любой элемент группы G равен произведению одного из этих преобразований на элемент группы трансляций. Выберем теперь координатную систему в гильбертовом пространстве так, чтобы все функции имели вид (18). Тогда из любой заданной функции $\psi_1 = \eta_{\kappa} e^{i\mathbf{x}_\kappa \cdot \mathbf{r}}$ можно получить остальные $n - 1$ функций этого типа, подвергая ее действию n преобразований \mathfrak{A}_i . Будем считать, что эти n функций

$$\mathfrak{A}_1\psi_1 = \psi_1, \quad \mathfrak{A}_2\psi_1 = \psi_2, \quad \dots, \quad \mathfrak{A}_n\psi_1 = \psi_n$$

линейно независимы; пусть они образуют n -мерное пространство Σ_n . Предположение о линейной независимости не выполняется, если вектор κ инвариантен относительно некоторых преобразований \mathfrak{A}_i : функции η , получающиеся при таком преобразовании, не являются линейно независимыми. Сейчас, однако, нет необходимости явно исключать эти случаи, так как отсутствие линейной независимости отразится лишь на размерности представлений, рассмотрение которых в дальнейшем проводится так, что неприводимые части, которые имелись бы в отсутствие линейной зависимости, полностью исключаются.

Поскольку произведение любых двух преобразований \mathfrak{A} равно третьему, умноженному на элемент группы трансляций, ясно, что если вместо ψ_1 выбрать любую другую функцию из системы (18), то под действием преобразований \mathfrak{A} будет порождаться та же система функций ψ . Иначе говоря, пространство Σ_n инвариантно относительно преобразований полной пространственной группы. Это означает, что мы выполнили частичное приведение, разложив полное пространство на n -мерные подпространства, и далее можно ограничиться рассмотрением последних.

Лемма 1. Под действием любого элемента группы функции ψ_ν^1 ($\nu = 1, \dots, l$) подпространства Σ_n , принадлежащие данному представлению T_1 группы трансляций, переходят в функции, принадлежащие представлению T_2 . Представления T_1 и T_2 могут быть или не быть эквивалентными.

Пусть \mathfrak{A} есть произвольный пространственный оператор, а \mathfrak{I} и \mathfrak{I}' — операторы трансляций, один из которых, \mathfrak{I} , произволен, а второй равен

$$\mathfrak{I}' = \mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{I}\mathfrak{A}.$$

Тогда

$$\mathfrak{I}\psi_v^l = \omega_i \psi_v^l, \quad \mathfrak{I}'\psi_v^l = \omega_i' \psi_v^l.$$

Но

$$\mathfrak{A}\mathfrak{I}'\psi_v^l = \omega_i' \mathfrak{A}\psi_v^l,$$

так что

$$\mathfrak{I}\mathfrak{A}\psi_v^l = \omega_i \mathfrak{A}\psi_v^l,$$

и l функций $\mathfrak{A}\psi_v^l$ принадлежат тому же самому представлению. Таким образом, под действием элементов группы G_1 подпространство σ_i^l пространства Σ_n , принадлежащее данному представлению группы трансляций, преобразуется либо само в себя, либо в совершенно другое пространство σ_i^l , принадлежащее другому представлению.

Поскольку в качестве l функций ψ_v^l можно выбрать первые l из соответствующим образом расположенных n функций, введенных ранее, все n функций можно разбить на ряд наборов

$$\begin{aligned} \sigma_i^l: & \psi_1^l, \dots, \psi_l^l, \\ & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \sigma_i^h: & \psi_1^h, \dots, \psi_l^h \quad (h = n/l), \end{aligned} \tag{19}$$

каждый из которых принадлежит одному из различных представлений группы трансляций. Более того, любой набор можно перевести в любой другой с помощью подходящего преобразования из группы G_n .

Лемма II. Преобразования, которые переводят пространство σ_i^l само в себя, образуют группу G_i^l , содержащую полную группу трансляций.

Инвариантность пространства σ_i^l относительно группы трансляций с очевидностью следует из свойства диагональности. Кроме того, ясно, что если это пространство инвариантно относительно преобразований \mathfrak{B} и \mathfrak{A} , то оно будет инвариантным и относительно их произведения $\mathfrak{B}\mathfrak{A}$.

Поскольку всегда имеется такое целое число m , что $\mathfrak{A}^m = \mathfrak{I}$, где \mathfrak{I} — элемент группы трансляций, зависящий от \mathfrak{A} , мы имеем

$$\mathfrak{A}^{-1} = \mathfrak{A}^{m-1} \mathfrak{I}^{-1}.$$

Следовательно, пространство σ_i^l , будучи инвариантно относительно преобразований в правой части этого равенства, должно быть инвариантно и относительно преобразований в левой его части. Соответственно, все такие элементы образуют группу. Легко видеть также, что группы G_i^l эквивалентны и преобразуются друг в друга под действием элементов группы G_n .

Лемма III. Пусть каждое из подпространств σ_l^i полностью приведено и разложено на сумму p подпространств $\sigma_{l,j}^i$ ($j = 1, \dots, p$), инвариантных относительно группы G_l^i . Тогда все элементы группы G_n , не содержащиеся в G_l^i , переводят каждое подпространство $\sigma_{l,j}^i$ в пространство $\sigma_{l,j}^k$, эквивалентное первому относительно группы G_l^k .

Из эквивалентности подгрупп G_l^i следует, что приведение каждой из них можно осуществить так, что эквивалентные элементы будут приведены к одинаковой форме. Если $\psi_{j,\mu}^i$ — функции, принадлежащие пространству $\sigma_{l,j}^i$, а \mathfrak{A}_n — любой элемент группы G_l^i , то мы имеем

$$\mathfrak{A}_n \psi_{j,\mu}^i = \sum_{\nu} a_{n,\nu} \psi_{j,\mu}^i.$$

Следовательно, если \mathfrak{A}' есть элемент группы G_n , не входящий в G_l^i , то

$$\mathfrak{A}' \mathfrak{A}_n \mathfrak{A}'^{-1} \psi_{j,\mu}^i = \mathfrak{A}' \mathfrak{A}_n \psi_{j,\mu}^i = \sum_{\nu} a_{n,\nu} \mathfrak{A}' \psi_{j,\nu}^i = \sum_{\nu} a_{n,\nu} \psi_{j,\nu}^k.$$

Таким образом, функции $\psi_{j,\mu}^i$ переходят в функции $\psi_{j,\mu}^k$, преобразующиеся по тому же представлению эквивалентной группы, составляющей неизменным пространство σ_l^k .

Соберем вместе пространства

$$\sigma_{l,k}^1 \dots \sigma_{l,m}^1; \sigma_{l,k}^2 \dots \sigma_{l,m}^2; \dots; \sigma_{l,k}^h \dots \sigma_{l,m}^h, \quad (20)$$

принадлежащие одному и тому же неприводимому представлению эквивалентных групп $G_l^1, G_l^2, \dots, G_l^h$, и обозначим получающееся пространство через $\Sigma^{k \dots m}$. Тем самым будет выполнено дополнительное приведение полной пространственной группы, поскольку матричные элементы, связывающие различные пространства $\Sigma^{k \dots m}$ (образующие в совокупности пространство Σ_n), обращаются в нуль.

Если данное представление R_s^i группы G_l^i встречается в пространстве σ_l^i лишь один раз, то соответствующее подпространство Σ^s будет неприводимым. Это следует из леммы Шура, согласно которой для любой матрицы, коммутирующей с пространственной группой, матричные элементы, связывающие подпространства σ_l^i , обращаются в нуль; названные подпространства соответствуют различным неприводимым представлениям группы трансляций. В любом пространстве σ_l^i элементы такой

матрицы, связывающие любое пространство $\sigma_{l,h}^i$ с другими, также обращаются в нуль. Но каждое из пространств $\sigma_{l,h}^i$ переходит в любое из пространств $\sigma_{l,h}^i$ под действием одного из элементов группы G_n , так что рассматриваемая матрица постоянна в пространстве Σ^h . Таким образом, пространство Σ^h неприводимо.

В случае, когда представление R_s^i встречается в пространстве σ_l^i более чем один раз (скажем, в пространствах $\sigma_{l,k}^i, \dots, \sigma_{l,m}^i$), пространство $\Sigma^{k \dots m}$ не будет неприводимым. Легко видеть, однако, что каждое из пространств $\Sigma^k, \dots, \Sigma^m$ неприводимо. Действительно, по предположению пространства $\sigma_{l,k}^i, \dots, \sigma_{l,m}^i$ с заданным индексом i неприводимы относительно группы G_l^i , т. е. ни один элемент этой группы не переводит их друг в друга. Если элемент \mathfrak{A} , не входящий в группу G_l^i , переводит эти пространства соответственно в $\sigma_{l,k}^h, \dots, \sigma_{l,m}^h$, то действие любого другого элемента \mathfrak{B} , переводящего пространство σ_l^i в σ_l^h , должно быть аналогичным. В противном случае элемент $\mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{B}$ связывал бы пространства $\sigma_{l,k}^i, \dots, \sigma_{l,m}^i$, образующие пространство σ_l^i , что противоречит предположению. Далее надо лишь повторить доказательство, приведенное в предыдущем абзаце. Таким образом, найдя все неприводимые представления группы G_l^i в пространстве σ_l^i , мы, по существу, выполнили приведение пространственной группы; остается лишь исследовать представления пространственных групп, для которых матрицы, отвечающие элементам трансляции, постоянны. Иначе говоря, надо рассмотреть лишь пространства σ_l^i и связанные с ними представления R_l^i .

Вышеизложенное позволяет немедленно сделать следующий вывод:

Теорема II. *Если пространство σ_l^i одномерно, то пространство Σ_n неприводимо.*

В случае, когда пространство σ_l^i не одномерно, легко найти неприводимые представления для некоторого специального типа пространственных групп. Это можно сделать, когда G_l^i , подгруппа группы G_n , оставляющая инвариантным пространство σ_l^i , представляет собой пространственную группу типа (i) (см. раздел 2, пункт IVб). Это, очевидно, включает все случаи, когда сама группа G_n принадлежит к типу (i), и может также включать и некоторые частные случаи, когда G_n есть группа типа (ii) или (iii). Действительно, в этом случае в качестве l пред-

ставителей смежных классов можно выбрать элементы вида $\{\alpha|0\}$, образующие точечную группу порядка l ; представление ее дается матрицами поворота в пространстве σ_i^l . Процесс приведения группы G_i^l сводится тогда просто к приведению этой подгруппы, поскольку единственная матрица, коммутирующая с R_i^l , должна коммутировать и с матрицами представления этой подгруппы и наоборот. Но проблема приведения кристаллографических точечных групп была решена Бете [6]. Таким образом, используя его результаты, легко осуществить приведение пространственных групп указанного специального типа.

Если G_i^l не есть группа типа (i), то для ее приведения можно воспользоваться методом и результатами раздела 2. Поскольку эта группа часто бывает проще группы G_1 , использование результатов указанного раздела весьма полезно с практической точки зрения.

4. Физические приложения. Развитая теория составляет основу для исследования собственных функций операторов, встречающихся в физике в тех случаях, когда используются так называемые граничные условия Борна — Кармана [7] и операторы обладают симметрией пространственной группы. Действительно, во всех таких случаях собственные функции будут преобразовываться по одному из неприводимых представлений соответствующей пространственной группы. Так, нормальные координаты, используемые при рассмотрении гармонических колебаний кристаллов и представляющие собой просто собственные функции квадратичной потенциальной энергии, обладающей симметрией пространственной группы, легко получить на основании настоящей работы с помощью алгебраической теории представлений. Этот прием позволяет избежать более громоздких методов, развитых Брестером [8].

При квантовомеханическом рассмотрении поведения электронов в твердых телах чрезвычайно полезным является исходное приближение, в котором взаимодействие электронов друг с другом учитывается с помощью самосогласованного поля [9], так что каждый электрон движется в эффективном поле, создаваемом ядрами и всеми другими электронами. Это поле можно считать одинаковым для всех электронов, и поскольку оно обладает симметрией решетки, электронные волновые функции принадлежат тем или иным неприводимым представлениям группы симметрии. Эти волновые функции всегда будут иметь вид (18). Поскольку функции, принадлежащие одному и тому же неприводимому представлению, соответствуют одному и тому же собственному значению оператора энергии, из теоремы II следует, что число вырожденных состояний будет равно числу

представителей смежных классов. Исключение составляет случай, когда указанные смежные классы образуются с помощью группы трансляций как инвариантной подгруппы, и вектор \mathbf{x} в выражении (18) инвариантен относительно хотя бы одного из них (кроме единичного). Во всех других случаях с данной величиной \mathbf{x} может быть связано более чем одно значение энергии. Если рассматривать собственное значение оператора энергии как функцию вектора \mathbf{x} , $E(\mathbf{x})$, то эта многозначность соответствует разрывам функции $E(\mathbf{x})$ при некоторых значениях \mathbf{x} . Есть много экспериментальных указаний на наличие таких разрывов. В настоящей работе развит естественный аппарат для исследования таких задач; частично он уже был опубликован в одном из физических журналов [10] и в дальнейшем будет еще более расширен.

Литература

1. Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.
H. Weyl, The Theory of Groups and Quantum Mechanics, Dutton and Co., 1931.
2. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
3. F. Seitz, Z. Kristallographie 88, 433 (1934).
4. G. Frobenius, Sitzungsber. Preuss. Akad. 337 (1893).
5. I. Schur, Sitzungsber. Preuss. Akad. 164 (1906).
6. H. Bethe, Ann. Physik 3, 133 (1929).
E. P. Wigner, Gött. Nachricht. 133 (1930). (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
7. M. Born, T. v. Kármán, Phys. Z. 13, 297 (1912).
8. C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Utrecht, 1923.
9. E. P. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933); 46, 509 (1934).
F. Seitz, Phys. Rev. 47, 400 (1935).
10. R. B. Barnes, R. R. Brattain, F. Seitz, Phys. Rev. 48, 582 (1935).

Л. П. БАУКАРТ, Р. СМОЛУХОВСКИЙ, Е. ВИГНЕР

ТЕОРИЯ ЗОН БРИЛЛЮЭНА И СВОЙСТВА СИММЕТРИИ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

(Phys. Rev. 50, 58, 1936)

Хорошо известно, что в пренебрежении взаимодействием между электронами энергетический спектр металла имеет зонную структуру. Вопрос об этих «зонах Бриллюэна» рассматривается здесь с точки зрения теории групп. Согласно последней, каждому значению энергии системы соответствует представление ее группы симметрии. В рассматриваемом случае группа симметрии представляет собой пространственную группу. Основное отличие данной задачи от обычных задач теории групп состоит в том, что обычно представления образуют дискретное множество и могут быть охарактеризованы набором целых чисел (например, азимутальным квантовым числом); представления же пространственной группы образуют непрерывное множество, и их нужно характеризовать непрерывно меняющимися параметрами.

Рассмотрим окрестность некоторого значения энергии, отвечающего определенному представлению. Можно показать, что расположенные в ней значения энергии соответствуют представлениям с параметрами, близкими к параметрам исходного представления. Это не только приводит к хорошо известному выводу о том, что энергия есть непрерывная функция приведенного волнового вектора (компоненты последнего представляют собой вышеупомянутые параметры), но и позволяет, кроме того, последовательно рассмотреть случаи «слияния» зон Бриллюэна. В настоящей работе это рассмотрение выполнено для простой, объемноцентрированной и границирированной кубических решеток; получены различные возможные типы зон.

I

Исследования электронной структуры кристаллов, в частности металлов, проводившиеся на основе теории Блоха, привели к представлению о так называемых зонах Бриллюэна*).

*) На существование таких зон было впервые указано Страттом [1], а затем, независимо, Блохом [2] (см. также [3]). С другой точки зрения этот вопрос рассматривался также Пайерлсом [4]. Связь зон Бриллюэна с законами отражения рентгеновских лучей была впервые отмечена Бриллюэном (см., например, [5]). Важные физические приложения были даны в работах [6] (ср. с работами Хунда [7]). В своих исследованиях Хунд рассматривает те свойства зон Бриллюэна, которые являются общими для всех зон в решетке данного типа (в сущности он вообще не проводит различия между типами зон). В настоящей работе различные типы зон рассматриваются по отдельности. Возникающие при этом различия между типами имеют тот же характер, что

Несмотря на то, что эти исследования охватывают значительную часть проблемы, представляется желательным развить теорию с единой точки зрения. Оказывается, что учет особых свойств симметрии различных решеток позволяет выяснить интересные особенности строения зон Бриллюэна, которые не вытекают с очевидностью из существующей общей теории. Эти особенности можно рассмотреть единым образом с помощью методов теории групп*), которые и используются в дальнейшем в настоящей работе. Первая работа в этом направлении принадлежит Зейтцу [10], и мы будем широко пользоваться его результатами, хотя знакомство с его работой не обязательно для понимания настоящей статьи.

В теории Блоха каждый электрон характеризуется своей волновой функцией. Это предположение эквивалентно приближенному методу Хартри—Фока и сводится к пренебрежению статистическими корреляциями между электронами. В пренебрежении названными корреляциями каждому электрону соответствует свое уравнение Шредингера вида

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi. \quad (1)$$

Здесь V включает как обычный, так и обменный потенциалы ионов и электронов [11]. Потенциал V обладает полной симметрией решетки, т. е. группа симметрии уравнения (1) есть пространственная группа решетки.

Из обычной теории групп [8] следует, что каждому собственному значению уравнения (1) соответствует определенное представление пространственной группы, а размерность представления равна числу собственных функций, отвечающих данному собственному значению**). До этого пункта теория зон Бриллюэна ничем не отличается от теоретико-группового рассмотрения любой другой системы. Но если в атомах, молекулах и т. п. собственные значения уравнения (1) достаточно далеко отстоят друг от друга, то в кристалле они образуют непрерывное множество. В окрестности любого значения E всегда имеется несколько собственных значений; говорят, что представления, со-

и, например, различия между четными и нечетными термами в атомных спектрах. Удивительно, что вообще существуют какие-то свойства, общие для всех зон, однако Хунд показал, что такие свойства действительно имеются и для более сложных кристаллических структур.

*) См., например, [8]. Теорию групп к кристаллическим решеткам впервые применил Бете [9].

***) К преобразованиям симметрии, образующим пространственную группу, следует еще добавить «инверсию времени» (см. [12]). Как было отмечено Хундом, это обстоятельство часто играет весьма важную роль. Однако для исследуемого нами случая кубических решеток последнее преобразование может быть опущено.

ответствующие этим собственным значениям, образуют окрестность представления, соответствующего величине E для данной зоны Бриллюэна. Таким образом, должна существовать определенная топология представлений. Ниже будет показано, что частично она не зависит от вида зоны Бриллюэна. Даже если величины E, E', \dots лежат в различных зонах Бриллюэна, но отвечают одному и тому же представлению, в окрестности E будут расположены значения энергии, представления которых (за некоторыми исключениями) будут совпадать с представлениями, соответствующими значениям энергии, лежащим в окрестности E' и т. д. С математической точки зрения исследование «топологии» представлений как раз и составляет основной предмет настоящей работы.

II

Вначале мы резюмируем результаты теории представлений пространственных групп. Зейтц [10] показал, что все пространственные группы разрешимы, и их представления можно получить в соответствии с общей теорией [10, 13]. Вначале Зейтц рассматривает инвариантную подгруппу, образованную трансляциями. Поскольку трансляции коммутируют между собой, можно принять, что они представляются диагональными матрицами. Это означает, что мы будем рассматривать такие линейные комбинации волновых функций ψ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, n$, где n — размерность представления), которые просто умножаются на постоянные числа («множители») $\omega_{\mu 1}, \omega_{\mu 2}, \omega_{\mu 3}$ при смещении на три основных периода. Другими словами, матрица, соответствующая смещению на первый основной период, диагональна, и ее диагональные элементы равны $\omega_{11}, \omega_{21}, \dots, \omega_{n1}$; аналогичный вид имеют матрицы, описывающие другие смещения. Поскольку все матрицы должны быть унитарны, то $|\omega_{\mu 1}| = |\omega_{\mu 2}| = |\omega_{\mu 3}| = 1$. Положим

$$\begin{aligned}\omega_{\mu 1} &= e^{i(k_x x_1 + k_y y_1 + k_z z_1)}, \\ \omega_{\mu 2} &= e^{i(k_x x_2 + k_y y_2 + k_z z_2)}, \\ \omega_{\mu 3} &= e^{i(k_x x_3 + k_y y_3 + k_z z_3)},\end{aligned}\tag{2}$$

где $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3$ суть, соответственно, x -, y -, z -компоненты первого, второго и третьего основных периодов. Вектор \mathbf{k} называется «приведенным волновым вектором»^{*}). Разумеется, для различных волновых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$

^{*}) См. [14], гл. 3, а также [15]. Для простой кубической решетки $x_1 = y_2 = z_3 = d, y_1 = z_1 = x_2 = z_2 = x_3 = y_3 = 0$. Для гранцентрированной решетки $y_1 = z_1 = x_2 = z_2 = x_3 = y_3 = d/2, x_1 = y_2 = z_3 = 0$ и т. д.

векторы \mathbf{k} будут, вообще говоря, различными. Следует помнить, однако, что приведенный волновой вектор \mathbf{k} определяется соотношениями (2) только с точностью до вектора обратной решетки \mathbf{r} , умноженного на любое целое число, т. е., не изменяя множителей (2), к вектору \mathbf{k} всегда можно добавить вектор \mathbf{r} , для которого

$$\begin{aligned} r_x x_1 + r_y y_1 + r_z z_1 &= 2\pi n_1, \\ r_x x_2 + r_y y_2 + r_z z_2 &= 2\pi n_2, \\ r_x x_3 + r_y y_3 + r_z z_3 &= 2\pi n_3. \end{aligned} \quad (2a)$$

Получающееся пространство волновых векторов \mathbf{k} периодически с периодами \mathbf{r} , определяемыми соотношениями (2a); два волновых вектора, отличающиеся на вектор \mathbf{r} , считаются тождественными. Если пространственная группа не содержит плоскостей скольжения и винтовых осей*), то к рассмотренным выше трансляциям нужно добавить только повороты и отражения. Если преобразование такого типа применить к функции ψ_μ , то она перейдет в другую волновую функцию, скажем ψ_λ , волновой вектор которой получается из волнового вектора функции ψ_μ с помощью рассматриваемого поворота или отражения. Таким образом, все приведенные волновые векторы волновых функций, принадлежащих одному представлению, получают друг из друга под действием чистых поворотов или отражений данной группы, т. е. под действием элементов кристаллического класса.

Если приведенный волновой вектор одной из волновых функций ψ_μ преобразуется под действием всех элементов класса в векторы, не совпадающие между собой, то это будет справедливо для каждого из волновых векторов и число волновых функций ψ_1, \dots, ψ_n будет совпадать с числом элементов класса. Матрицы представления, соответствующие поворотам и отражениям, будут просто менять местами различные ψ_μ . Если же имеются элементы симметрии, оставляющие волновой вектор неизменным, то они образуют группу, которую мы будем называть *группой волнового вектора*. Так, например, если волновой вектор направлен вдоль оси x , его группа будет содержать все повороты вокруг оси x и все отражения в плоскостях, проходящих через ось x .

Волновая функция ψ_μ с волновым вектором \mathbf{k} либо не изменяется под действием преобразований группы волнового вектора, либо переходит в новую волновую функцию с тем же самым

*) Тем самым мы полагаем, что каждый элемент симметрии можно рассматривать как произведение двух элементов симметрии, одним из которых служит чистая трансляция, а другим — чистый поворот или отражение. Это предположение справедливо для наиболее важных пространственных групп.

волновым вектором \mathbf{k} . В первом случае существует только одна волновая функция с волновым вектором \mathbf{k} . Во втором случае имеется несколько волновых функций с волновым вектором \mathbf{k} ; они преобразуются под действием элементов группы волнового вектора по неприводимому представлению группы \mathbf{k} , которое мы назовем *малым представлением*. Таковы основные результаты Зейтца.

Итак, представления пространственных групп должны характеризоваться двумя символами. Первый определяет приведенные волновые векторы (или набор чисел ω), встречающиеся в данном представлении; все эти волновые векторы образуют

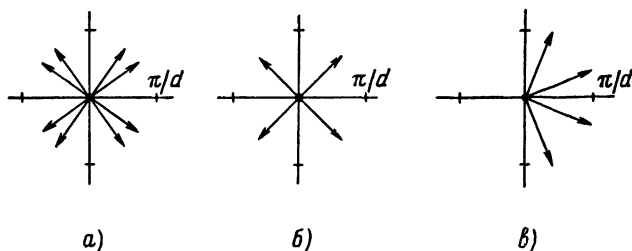


Рис. 1.

«звезду», отражающую полную симметрию решетки относительно поворотов и отражений. На рис. 1 приведены три такие звезды для двумерной квадратной решетки. Второй символ характеризует малое представление, т. е. одно из неприводимых представлений группы волнового вектора (группы всех волновых векторов звезды изоморфны). Для волновых векторов, расположенных в общей точке \mathbf{k} -пространства (рис. 1, а), группа волнового вектора содержит только единичный элемент. В этом случае второй символ можно опустить. Следует еще раз подчеркнуть, что два волновых вектора нужно считать тождественными, если совпадают соответствующие наборы чисел ω . Так, например, если каждое из трех чисел $k_x x_i + k_y y_i + k_z z_i$ кратно π (не обязательно 2π), то волновые векторы $\{k_x, k_y, k_z\}$ и $\{-k_x, -k_y, -k_z\}$ тождественны и инверсия ($x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$) всегда входит в группу волнового вектора *).

*) Именно с этим и связана важная роль инверсии времени (см. [7]). Даже если кристаллографический класс не содержит инверсии, вектор $\{k_x, k_y, k_z\}$ переходит в $\{-k_x, -k_y, -k_z\}$ при инверсии времени. Поскольку, как будет видно из дальнейшего, изложенные соображения определяют границы зоны Бриллюэна, операция инверсии времени играет здесь весьма существенную роль.

III

Рассмотрим теперь собственное значение E , которому соответствуют некоторое представление D и волновые функции ψ_1, \dots, ψ_n . Если умножить одну из этих функций на $e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)}$, где $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$ — компоненты очень малого вектора, результат будет отвечать волновому вектору $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ и принадлежать некоторому новому представлению D' . Множество полученных таким образом новых представлений мы будем называть окрестностью представления D . Ясно, что собственное значение E' , которому соответствует представление D' , будет близко к собственному значению E . Действительно, если функция ψ_1 удовлетворяет уравнению (1), то функция $\psi_1 e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)} = \psi_1'$ удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V\right) \psi_1' + \frac{\hbar^2 i}{m} \left(\kappa_x \frac{\partial}{\partial x} + \kappa_y \frac{\partial}{\partial y} + \kappa_z \frac{\partial}{\partial z}\right) \psi_1' = \left(E + \frac{\hbar^2}{2m} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2)\right) \psi_1'. \quad (3)$$

Второй член в левой части этого уравнения мал, и можно применить теорию возмущений. Таким путем мы найдем собственное значение уравнения (1) E' , близкое к E . Принадлежащая ему волновая функция будет обладать той же трансляционной симметрией, что и ψ_1' , поскольку как невозмущенный оператор в уравнении (3), так и оператор возмущения

$$-\frac{\hbar^2 i}{m} \left(\kappa_x \frac{\partial}{\partial x} + \kappa_y \frac{\partial}{\partial y} + \kappa_z \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (3a)$$

обладают полной трансляционной симметрией решетки.

Это — все сведения из общей теории, которые нам потребуются. Если собственному значению E соответствует звезда общего типа, то и значению E' также будет соответствовать звезда общего типа. Этот результат есть не более чем констатация хорошо известного факта, что энергия есть непрерывная (и даже дифференцируемая) функция компонент волнового вектора. Множество всех значений энергии и волновых функций, получающихся из некоторого заданного энергетического уровня при непрерывном изменении \mathbf{k} (например, описанным выше методом), не касаясь точек, в которых звезда становится вырожденной, и определяет, собственно говоря, одну зону Бриллюэна. Необходимость ограничиться при определении зоны Бриллюэна лишь теми представлениями, которым соответствуют звезды общего типа, связана с тем, что, как будет видно из дальнейшего, для вырожденных звезд (подобных изображенным

на рис. 1, б и 1, в) две или более зоны Бриллюэна могут сливаться *).

Рассмотрим теперь значение энергии, для которого волновые векторы инвариантны относительно некоторых преобразований поворота или отражения. При этом ситуация по существу останется неизменной, коль скоро приведенные волновые векторы (или множители) для всех волновых функций различны. Если же, однако, две или более (скажем, s) волновых функций характеризуются одним и тем же волновым вектором и если выбрать компоненты $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$ так, чтобы новый волновой вектор $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ лежал в общей точке \mathbf{k} -пространства, то мы получим s ортогональных волновых функций с волновым вектором $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ и с энергиями, близкими к E . Поскольку в общей точке \mathbf{k} -пространства две волновые функции с одним и тем же волновым вектором не могут принадлежать совпадающим уровням энергии, мы приходим к выводу, что все они должны принадлежать различным зонам Бриллюэна. При малых $\boldsymbol{\kappa}$ последние очень близки друг к другу, а при значении энергии, равном E , эти зоны Бриллюэна «сливаются». Слияние, следовательно, всегда будет иметь место для волновых векторов, инвариантных относительно некоторых преобразований симметрии **).

Надо исследовать еще два случая. Пусть, для начала, вектор $\boldsymbol{\kappa}$ таков, что группа векторов $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ совпадает с группой вектора \mathbf{k} . Тогда малые представления при энергиях E и E' эквивалентны друг другу — в противном случае даже при малых изменениях волнового вектора \mathbf{k} волновые функции должны были бы сильно меняться. Таким образом, характер слияния не изменяется вдоль элементов симметрии.

Во втором случае группа вектора $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ представляет собой лишь подгруппу группы вектора \mathbf{k} , содержащую, однако, не только единичный элемент. Этот случай осуществляется, например, при переходе с оси симметрии на плоскость симметрии, проходящую через эту ось, или при переходе от волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ на ось симметрии. Малые представления, соответствующие энергии E' , суть неприводимые представления подгруппы; если малое представление, соответствующее энергии E , приводимо как представление группы вектора $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$, то зоны Бриллюэна, соприкасающиеся в точке \mathbf{k} , частично расщепятся при переходе к точке $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$. Неприводимые части малого представления группы волнового вектора $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ и будут малыми

*) В литературе часто различают понятия «зона Бриллюэна» и «энергетическая зона». Говоря о слиянии зон, авторы имеют в виду второй случай. — *Прим. ред.*

***) Включая инверсию времени.

представлениями этих расщепившихся в точке $k + \kappa$ зон Бриллюэна.

Итак, мы предлагаем характеризовать зону Бриллюэна малыми представлениями групп всех волновых векторов, группы которых не сводятся к единичному элементу. Для волновых векторов, лежащих на эквивалентных элементах симметрии, малые представления эквивалентны, а для элемента симметрии, входящего в подгруппу другого элемента, малое представление должно входить в малое представление последнего. Когда размерность малого представления равна s , мы имеем случай слияния s зон Бриллюэна, каждая из которых имеет одно и то же малое представление для рассматриваемого элемента симметрии. Вновь отметим одно важное обстоятельство. Пусть k есть вектор, компоненты которого при каком-нибудь значении i (скажем, при $i = i_1$) удовлетворяют условию

$$k_x x_i + k_y y_i + k_z z_i = n_i \pi \quad (\text{при } i = i_1). \quad (4)$$

Тогда группа этого вектора содержит все элементы, преобразующие его так, что величина $(k_x x_i + k_y y_i + k_z z_i)/\pi$ остается равной целому числу при $i = i_1$ и не изменяется при двух других значениях i . Действительно, в рассматриваемом случае соответствующие волновые векторы — одни и те же.

Рассуждение, показывающее, что малое представление должно оставаться неизменным вдоль элемента симметрии, теряет силу для точек касания двух зон Бриллюэна, если это касание не вызвано условиями симметрии. В случае, когда для некоторого значения волнового вектора k энергии в двух зонах совпадают, причем это совпадение не есть следствие симметрии кристалла, говорят о случайном вырождении*). В точках случайного вырождения малые представления двух зон Бриллюэна могут меняться местами. Этот случай, однако, будет явно исключен из последующего рассмотрения. Можно показать, что для очень больших постоянных решетки случайное вырождение отсутствует, однако оно может иметь место для реальных значений постоянной решетки.

В последующих разделах мы применим полученные результаты к трем наиболее важным кубическим решеткам: простой, гранецентрированной и объемноцентрированной. Поскольку, например, для всех волновых векторов, лежащих на оси четвертого порядка, малые представления одинаковы, мы будем на-

*) Случайное вырождение рассматривается в работе Херринга, которая вскоре будет опубликована (см статью № 8 настоящего сборника — *Прим. ред.*). Мы выражаем Херрингу благодарность за интересные обсуждения этого вопроса.

зывать такое малое представление «представлением вдоль оси четвертого порядка»; аналогичная терминология будет использоваться и для других элементов симметрии.

Слэтер [6] отметил, что энергию следует считать периодической многозначной функцией волнового вектора \mathbf{k} , периоды которой даются векторами обратной решетки. Тогда, если рассматривать для некоторых \mathbf{k} одну, а для других \mathbf{k} другие ветви этой многозначной функции, то возникают «разрывы». В нашем изложении свойство периодичности содержалось в утверждении о тождественности двух волновых векторов, отличающихся на вектор обратной решетки \mathbf{r} . Из каждой системы «тождественных» векторов удобно выделить один (обычно выбирается вектор с наименьшей длиной) и вообще исключить из рассмотрения все остальные. Множество этих «приведенных волновых векторов» образует внутреннюю часть зоны Бриллюэна, а их граница в пространстве k_x, k_y, k_z (обычно считается, что на ней и располагаются разрывы) есть поверхность зоны.

Далее, энергия, рассматриваемая как функция волнового вектора \mathbf{k} , обладает полной симметрией обратной решетки. Действительно, волновые функции, отвечающие всем волновым векторам звезды, входят в одно неприводимое представление и, следовательно, принадлежат одному и тому же собственному значению энергии.

IV

Рассмотрим сначала влияние симметрии относительно инверсии времени. Названное преобразование переводит вектор \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$. Таким образом, вектор $-\mathbf{k}$ всегда входит в звезду вектора \mathbf{k} , даже в отсутствие центра симметрии, — энергия как функция \mathbf{k} принимает одинаковые значения в точках \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Как и в задаче об отражении рентгеновских лучей, инверсия всегда добавляется к симметрии задачи *).

Для триклинной решетки, например, это означает, что производная энергии по \mathbf{k} обращается в нуль в центрах граней, на ребрах и в углах зоны Бриллюэна, т. е. в точках, удовлетворяющих условиям

$$k_x x_i + k_y y_i + k_z z_i = n_i \pi \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5)$$

Можно непосредственно убедиться, что группы этих волновых векторов содержат инверсию времени и, следовательно, волновые функции вещественны. Таким образом, среднее значение

*) См. [16] Однако более критическое обсуждение правила Фриделя можно найти, например, в статье Эвальда [17].

оператора возмущения (3а), вычисленное с такими волновыми функциями, обращается в нуль, и изменение энергии пропорционально κ^2 .

Подобного утверждения нельзя, однако, сделать в отношении всей поверхности зоны Бриллюэна, т. е. для точек, в которых выполняется лишь одно из соотношений (5). Производная энергии по волновому вектору в этих точках не обращается в нуль, и фактически они не образуют поверхности зоны Бриллюэна*).

В соответствии с программой, намеченной в разделе III, найдем теперь малые представления и их взаимосвязь для различных типов зон Бриллюэна в простых кубических, объемно-центрированных и гранецентрированных кубических решетках. Начнем с простой кубической решетки, хотя металлы с такой структурой и не известны.

V

Простая кубическая решетка. В этом случае поверхность зоны Бриллюэна есть куб, изображенный на рис. 2, с ребром длины $2\pi/d$. К внутренним элементам симметрии относятся: центр Γ , ось третьего порядка Λ , ось четвертого порядка Δ , ось второго порядка Σ , плоскости симметрии $\Delta\Sigma$, $\Sigma\Lambda$ и $\Lambda\Delta$. Группу волнового вектора, оканчивающегося на поверхности, проще всего получить, если построить все векторы, «тождественные» данному и имеющие ту же длину. Группа полученной таким путем фигуры и будет группой волнового вектора. Для произвольного вектора, оканчивающегося на поверхности,

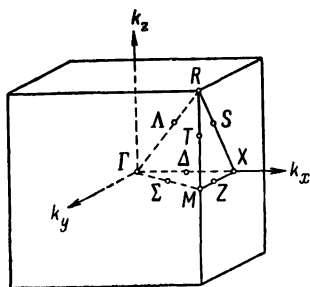


Рис. 2.

например, с координатами $\pi/d, k_y, k_z$, названная фигура содержит вектор $-\pi/d, k_y, k_z$, и, следовательно, группа волнового вектора состоит из плоскости симметрии $k_y k_z$. Аналогично для точки T фигура образована четырьмя векторами $\pm\pi/d, \pm\pi/d, k_z$ и группа содержит ось четвертого порядка k_z и все проходящие через нее плоскости симметрии. Эта группа изоморфна группе волнового вектора, оканчивающегося в точке Δ , и также содержащей ось четвертого порядка и все плоскости симметрии, проходящие через нее. Группы, соответствующие точкам S и Σ , изоморфны; для точки Z группа содержит пло-

*) Таким образом, не всегда справедливо, что брэгговские условия выполняются для тех k , для которых $\partial E/\partial k=0$.

скося симметрии $k_x k_y$ и $k_y k_z$ и поворот на угол π относительно оси k_y . Точке R , так же как и точке Γ , соответствует полная кубическая группа; группа в точке M содержит те же элементы симметрии, что и в точке T , и, кроме того, плоскость симметрии $k_x k_y$. Та же группа отвечает и точке X .

В таблицах I—VI *) приведены характеры неприводимых представлений для групп волновых векторов, помеченных в

Таблица I. Характеры малых представлений Γ , R , H

Γ, R, H	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
Γ_{12}	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
Γ'_{15}	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
Γ'_{25}	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
Γ'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_2	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ'_{12}	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
Γ_{15}	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
Γ_{25}	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

Таблица II. Характеры малых представлений Δ , T

Δ, T	E	C_4^2	$2C_4$	$2IC_4^2$	$2IC_2$
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	1	-1
Δ'_2	1	1	-1	-1	1
Δ'_1	1	1	1	-1	-1
Δ_5	2	-2	0	0	0

*) Представления большинства кристаллографических групп были уже получены Бете [9.]

Таблица III. Характеры малых представлений Λ, F

Λ, F	E	$2C_3$	$3C_2$
Λ_1	1	1	1
Λ_2	1	1	-1
Λ_3	2	-1	0

Таблица IV. Характеры малых представлений Σ, S

Σ, S	E	C_2	$3C_4^2$	$3C_2$
Σ_1	1	1	1	1
Σ_2	1	1	-1	-1
Σ_3	1	-1	-1	1
Σ_4	1	-1	1	-1

Таблица V. Характеры малых представлений M, X

M	E	$2C_4^2$	$C_4^2 \perp$	$2C_4 \perp$	$2C_2$	J	$23C_4^2$	$3C_4^2 \perp$	$23C_4 \perp$	$23C_2$
X	E	$2C_4^2 \perp$	$C_4^2 \parallel$	$2C_4 \parallel$	$2C_2$	J	$23C_4^2 \perp$	$3C_4^2 \parallel$	$23C_4 \parallel$	$23C_2$
M_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
M_3	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
M_4	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
M'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
M'_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
M'_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
M'_4	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
M_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
M'_5	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Таблица VI. Характеры малых представлений Z, G, K, U, D

Z	E	C_4^2	$3C_4^2$	$3C_4^2 \perp$
G, K, U	E	C_2	$3C_4^2$	$3C_2$
D	E	C_2	$3C_2$	$3C_2 \perp$
Z_1	1	1	1	1
Z_2	1	1	-1	-1
Z_3	1	-1	-1	1
Z_4	1	-1	1	-1

левом верхнем углу каждой таблицы. Это и есть «малые представления», характеризующие зону Бриллюэна. В верхней строке расположены элементы группы: E — единичный элемент группы, соответствующий ему характер равен размерности представления; C_3 — ось третьего порядка; C_4 — поворот на угол $\pm \pi/2$ вокруг оси четвертого порядка; C_4^2 — поворот на угол π вокруг той же оси; C_2 — поворот вокруг оси второго порядка; I — инверсия; IC_4 — произведение I и C_4 , и т. д. IC_2 и IC_4^2 — отражения в плоскостях симметрии, перпендикулярных к осям второго и четвертого порядков, соответственно. Цифры перед символами элементов групп показывают, сколько элементов данного типа входит в группу. В левом столбце каждой таблицы приведены обозначения, используемые для рассматриваемых малых представлений; обозначения всегда приведены лишь для одного из волновых векторов, например для точки Γ в табл. I. Малое представление волнового вектора R , имеющее тот же характер, что и Γ'_{12} , обозначается через R'_{12} , и т. д. Характеры элементов группы для различных представлений приведены на пересечениях соответствующих строк и столбцов.

Для экономии места мы включили в таблицы некоторые волновые векторы (H и F), которые существенны только для объемноцентрированной решетки.

До сих пор достаточно было обозначать элементы группы символами C_2 , C_3 и т. д., поскольку все повороты вокруг осей второго порядка находились в одном классе и имели одинаковые характеры во всех представлениях. Однако для точки M поворот на угол π вокруг оси четвертого порядка k_x или k_y не эквивалентен повороту вокруг оси четвертого порядка k_z , перпендикулярной к волновому вектору. Поворот вокруг оси k_z мы будем обозначать символом $C_4^2 \perp$. Хотя группы волновых векторов, оканчивающихся в точках M и X , изоморфны, элементу $C_4^2 \perp$ в первой группе соответствует во второй группе поворот на угол π вокруг оси k_x , параллельной волновому вектору ΓX . Поэтому во второй группе этот элемент будет обозначаться символом $C_4^2 \parallel$.

На этом заканчивается исследование осей симметрии для зоны Бриллюэна, изображенной на рис. 2. Остаются плоскости симметрии. Более внимательное рассмотрение показывает, однако, что малые представления на осях симметрии уже определяют представления для плоскостей симметрии, т. е. они определяют, останется ли волновая функция неизменной или изменит знак при отражении в одной из названных плоскостей симметрии.

Зону Бриллюэна нужно характеризовать теперь десятью символами: Γ , Δ , Λ , Σ , R , T , M , S , X и Z . Однако при наличии случайного вырождения малое представление может измениться на оси симметрии и т. д. Не все комбинации символов соответствуют возможной зоне Бриллюэна. Малое представление Δ на оси четвертого порядка должно содержаться в представлении центральной точки Γ , если последнее рассматривать как представление группы Δ , и аналогичные условия должны существовать для всех пар пересекающихся элементов симметрии. Табл. VII

Таблица VII. Соотношения совместности между Γ и Δ , Λ , Σ

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}
Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta'_1\Delta_5$	$\Delta'_2\Delta_5$
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$
Σ_1	Σ_4	$\Sigma_1\Sigma_1$	$\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$
Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
Δ'_1	Δ'_2	$\Delta'_1\Delta'_2$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$
Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
Σ_2	Σ_3	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$

Таблица VIII. Соотношения совместности между M и Σ , Z , T

M_1	M_2	M_3	M_4	M'_1	M'_2	M'_3	M'_4	M_5	M'_5
Σ_1	Σ_4	Σ_1	Σ_4	Σ_2	Σ_3	Σ_2	Σ_3	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_1\Sigma_4$
Z_1	Z_1	Z_3	Z_3	Z_2	Z_2	Z_4	Z_4	Z_2Z_4	Z_1Z_3
T_1	T_2	T'_2	T'_1	T'_1	T'_2	T_2	T_1	T_5	T_5

показывает, в какие из представлений точек Δ , Λ и Σ могут переходить представления точки Γ . Условия совместности между R и T , Λ , S совпадают с условиями совместности между Γ и Δ , Λ , Σ (табл. VII). Условия совместности заметно уменьшают число возможных типов зон Бриллюэна. Наряду с полученными условиями совместности имеются и другие, связанные

Таблица IX. Соотношения совместности между X и Δ , Z , S

X_1	X_2	X_3	X_4	X'_1	X'_2	X'_3	X'_4	X_5	X'_5
Δ_1	Δ_2	Δ'_2	Δ'_1	Δ'_1	Δ'_2	Δ_2	Δ_1	Δ_5	Δ_5
Z_1	Z_1	Z_4	Z_4	Z_2	Z_2	Z_3	Z_3	Z_3Z_2	Z_1Z_4
S_1	S_4	S_1	S_4	S_2	S_3	S_2	S_3	S_2S_3	S_1S_4

Таблица X. Соотношения совместности на плоскостях симметрии

Плоскость симметрии	+	-
$k_z = 0$	$\Sigma_1\Sigma_4$ $\Delta_1\Delta_2\Delta_5$ Z_1Z_3	$\Sigma_2\Sigma_3$ $\Delta'_1\Delta'_2\Delta'_5$ Z_2Z_4
$k_x = k_y > k_z$	$\Sigma_1\Sigma_3$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $T_1T'_2T_5$	$\Sigma_2\Sigma_4$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $T_2T'_1T_5$
$k_y = k_z < k_x$	$\Lambda_1\Lambda_3$ S_1S_3 $\Delta_1\Delta'_2\Delta'_5$	$\Lambda_2\Lambda_3$ S_2S_4 $\Delta_2\Delta'_1\Delta'_5$
$k_x = \frac{\pi}{d}$	S_1S_4 $T_1T_2T_5$ Z_1Z_4	S_2S_3 $T'_1T'_2T_5$ Z_2Z_3

с волновыми векторами, для которых $k_x = 0$; $k_x = k_y$; $k_y = k_z$; $k_x = \pi/d$. Группа любого волнового вектора, удовлетворяющего одному из этих условий, содержит плоскость симметрии, и соответствующая волновая функция принадлежит либо симметричному, либо антисимметричному представлению группы. Это представление должно содержаться в малых представлениях вдоль осей симметрии, лежащих в указанной плоскости

В табл. X в столбце со знаком плюс приведены те представления вдоль осей, которые совместны с симметричным представлением в плоскости, а в столбце со знаком минус — те, которые совместны с антисимметричным представлением. Из таблицы следует, например, что представление Σ_1 несовместно с представлениями Δ'_1 , Δ'_2 , Z_2 , Z_4 , Λ_2 , T_2 , T'_1 .

Рассмотрим в качестве примера три зоны Бриллюэна, соприкасающиеся в точке $k_x = k_y = k_z = 0$ и описываемые в этой точке представлением Γ_{25} . Вдоль оси второго порядка эти три зоны расщепятся на зоны, имеющие малые представления Σ_1 , Σ_2 , Σ_4 соответственно (табл. VII). Рассмотрим зону с представлением Σ_2 . Вдоль оси четвертого порядка она будет обязательно иметь представление Δ_5 (табл. VII и X) и будет совпадать с одной из других зон. Вдоль оси третьего порядка она может иметь одно из двух представлений, Λ_2 или Λ_3 . Пусть это будет Λ_2 . Возможные представления для точки R в этом случае суть R_2 , R'_{15} , R'_1 или R_{25} . Выберем представление R_2 . Этот выбор однозначно определяет выбор представлений S_4 и T_2 и, следовательно, Z_4 . Из табл. VIII находим представление M'_3 , а из табл. IX — представление X'_5 . Таким образом, полный символ зоны есть $\Gamma_{25}\Sigma_2\Delta_5\Lambda_2R_{15}T_2S_4Z_4M'_3X'_5$. Мы видим, что большая часть малых представлений однозначно определяется условиями совместности и предыдущим выбором.

Мы считаем, что данное описание зон Бриллюэна простой кубической решетки является полным с точки зрения симметрии. Разумеется, мы отдаем себе отчет, что многие типы зон, допускаемые чисто геометрическими соображениями, не будут существенны физически; они могут, например, отвечать слишком высоким энергиям. Однако нам казалось целесообразным один раз для простого случая провести геометрическое рассмотрение до конца.

Составление таблиц совместности не представляет затруднений. Интересуясь, например, условиями совместности между точками Σ и M , мы должны взять из таблицы характеров в последней точке сведения, относящиеся к элементам, входящим и в Σ . К этим элементам относятся E , C_2 , $IC_4^2 \perp$, IC_2 (нужно брать элемент $IC_4^2 \perp$, а не IC_4^2 , поскольку последний отвечает плоскостям симметрии $k_x k_z$ или $k_y k_z$, не входящим в группу Σ). Соответствующие характеры представления M_5 , например, равны 2, 0, -2, 0. Видно, что это как раз сумма характеров представлений Σ_2 и Σ_3 , и они, следовательно, совместны с M_5 . Таким образом, в дальнейшем не будет необходимости явно выписывать условия совместности для других решеток.

VI

Объемноцентрированная кубическая решетка. В отличие от простой кубической решетки, в объемноцентрированной решетке форма поверхности зоны Бриллюэна не очевидна. В качестве основных векторов решетки здесь можно выбрать векторы с координатами $1/2d, \pm 1/2d, \pm 1/2d$, направленные по трем пространственным диагоналям. Кратчайшие векторы обратной решетки направлены по диагоналям граней и компоненты их суть $\{0, \pm 2\pi/d, \pm 2\pi/d\}$; $\{\pm 2\pi/d, 0, \pm 2\pi/d\}$; $\{\pm 2\pi/d, \pm 2\pi/d, 0\}$. Поскольку внутри зоны Бриллюэна содержатся только различные волновые векторы, добавление к вектору \mathbf{k} вектора обратной решетки должно давать вектор, выходящий за пределы зоны Бриллюэна. Наиболее просто этому условию можно удовлетворить, если в качестве границы зоны выбрать ромбододекаэдр, противоположные грани которого отстоят друг от друга как раз на вектор обратной решетки (рис. 3). Расстояние ΓH равно $2\pi/d^*$).

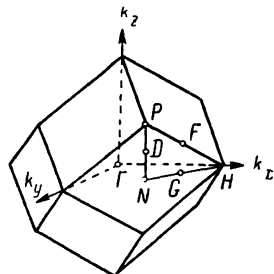


Рис. 3.

Внутри зоны Бриллюэна элементы симметрии — такие же, как и в случае простой кубической решетки: $\Gamma, \Delta, \Lambda, \Sigma$; соотношения совместности также сохраняются. Однако точка H обладает теперь полной кубической симметрией, поскольку при добавлении векторов обратной решетки она переходит во все вершины, лежащие на координатных осях. Точка P тождественна с тремя другими подобными вершинами, образующими тетраэдр.

Малые представления для других точек уже даны в предыдущих таблицах. Мы не будем выписывать условия совместности между точками и осями, поскольку их легко получить с помощью метода, описанного в предыдущем разделе. Заметим, что группа векторов, оканчивающихся в общей точке поверхности зоны, состоит из единичного элемента и плоскости симметрии IC_2 . Соотношения, аналогичные условиям совместности для простой кубической решетки (табл. X), приведены в табл. XIII.

Поскольку поверхность зоны Бриллюэна совпадает с плоскостями симметрии, нормальная производная энергии по волновому вектору обращается на этой поверхности в нуль.

*) При таком выборе векторы, лежащие внутри зоны Бриллюэна, при любом преобразовании симметрии переходят в векторы, также лежащие внутри зоны.

Таблица XI. Характеристики малых представлений P

P	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2$
P_1	1	1	1	1	1
P_2	1	1	1	-1	-1
P_3	2	2	-1	0	0
P_4	3	-1	0	-1	1
P_5	3	-1	0	1	-1

Таблица XII. Характеристики малых представлений N

N	E	C_4^2	$C_{2\parallel}$	$C_{2\perp}$	I	IC_4^2	$IC_{2\perp}$	$IC_{2\parallel}$
N_1	1	1	1	1	1	1	1	1
N_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
N_3	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
N_4	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
N'_1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
N'_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
N'_3	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
N'_4	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1

Таблица XIII. Соотношения совместности для плоскостей симметрии

Плоскость симметрии	+	-
$k_z = 0$	$\Sigma_1\Sigma_4, \Delta_1\Delta_2\Delta_5, G_1G_4$	$\Sigma_1\Sigma_2, \Delta'_1\Delta'_2\Delta_5, G_2G_3$
$k_x = k_y > k_z$	$\Sigma_1\Sigma_3, \Lambda_1\Lambda_3, D_1D_3$	$\Sigma_2\Sigma_4, \Lambda_2\Lambda_3, D_2D_4$
$k_y = k_z < k_x$	$\Lambda_1\Lambda_3, \Delta_1\Delta'_2\Delta_5, F_1F_3$	$\Lambda_2\Lambda_3, \Delta_2\Delta'_1\Delta_5, F_2F_3$
$k_x + k_y = 2\pi$	D_1D_4, F_1F_3, G_1G_3	D_2D_3, F_2F_3, G_2G_4

VII

Гранецентрированная кубическая решетка. Структура зоны Бриллюэна гранецентрированной решетки довольно сложна. Решетка, обратная гранецентрированной, — объемноцентрированная

ная, кратчайшие векторы ее направлены по пространственным диагоналям и имеют компоненты $\{\pm 2\pi/d, \pm 2\pi/d, \pm 2\pi/d\}$. Если принять, что зона Бриллюэна ограничена октаэдром с гранями $\pm x \pm y \pm z = 3\pi/d$, то в зоне нельзя найти два вектора, которые отличались бы на один из кратчайших векторов обратной решетки. Тем не менее некоторые из них будут эквивалентными, отличаясь на сумму таких векторов:

$$\{\pm 4\pi/d, 0, 0\}; \quad \{0, \pm 4\pi/d, 0\};$$

$$\{0, 0, \pm 4\pi/d\}.$$

Для того чтобы исключить эквивалентные векторы, надо отрезать углы октаэдра плоскостями, параллельными координатным плоскостям и находящимися на расстояниях $\pm 2\pi/d$ от них. В результате получается хорошо известная фигура — усеченный октаэдр, изображенный на рис. 4. При таком выборе границы ни один из векторов, лежащих внутри зоны, не выходит за ее пределы в результате каких-либо преобразований симметрии. Однако это условие, полностью определяющее форму зоны Бриллюэна для простой кубической и объемноцентрированной решеток, в рассматриваемом случае определяет положение только секущих плоскостей, но не плоскостей октаэдра. Например, на всех гранях октаэдра можно выдвинуть на некоторое расстояние части граней, заштрихованные (на одной из них) на рис. 4, и вдвинуть на то же расстояние незаштрихованные части граней. Получающаяся в результате фигура будет также удовлетворять всем необходимым требованиям. Положение секущих плоскостей, напротив, нельзя изменить. Так, если вынести одну из точек плоскости $k_x = 2\pi/d$ за пределы зоны, мы должны будем перевести соответствующую точку плоскости $k = -2\pi/d$ внутрь зоны. Но после этого отражение в плоскости $k_y k_z$ будет выводить векторы за пределы зоны Бриллюэна.

Зона Бриллюэна всегда определяется однозначно, если существует плоскость симметрии, перпендикулярная к вектору обратной решетки (см. равенства (2а)), который порождает данную часть поверхности. В этом случае грани поверхности располагаются на расстоянии $r/2$ по обе стороны от плоскости симметрии. Это условие выполнялось для векторов, параллельных координатным осям в простой кубической решетке, и для векторов, параллельных диагоналям граней в объемноцентриро-

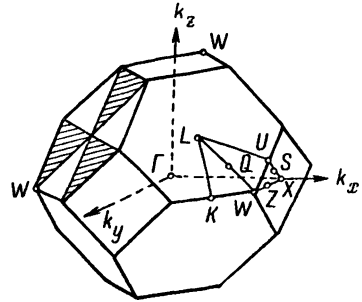


Рис. 4.

ванной структуре. Выполняется оно и для векторов, порождающих секущие плоскости на рис. 4. Однако для октаэдрических граней на рис. 4 ситуация аналогична случаю триклинной решетки и, как будет ниже показано, приводит к похожим следствиям.

Итак, хотя общие требования и не приводят к однозначному определению поверхности зоны Бриллюэна, безусловно допустимо выбрать ее в виде, изображенном на рис. 4.

Ситуация внутри зоны Бриллюэна вновь ничем не отличается от случая простой кубической решетки, и соотношения совместности между малыми представлениями в точке Γ и вдоль осей второго, третьего и четвертого порядка сохраняются. То же справедливо и в отношении точек X , S и Z на квадратной грани. Точка W тождественна трем другим точкам поверхности, две из которых показаны на рисунке, а третья, нижняя, на рисунке не видна. Малые представления для точек K и U у же

Таблица XIV. Характеры малых представлений W

W	E	C_4^2	$2C_2$	$2IC_4$	$2IC_4^-$
W_1	1	1	1	1	1
W'_1	1	1	1	-1	-1
W_2	1	1	-1	1	-1
W'_2	1	1	-1	-1	1
W_3	2	-2	0	0	0

Таблица XV. Характеры малых представлений L

L	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2IC_3$	$3IC_2$
L_1	1	1	1	1	1	1
L_2	1	1	-1	1	1	-1
L_3	2	-1	0	2	-1	0
L'_1	1	1	1	-1	-1	-1
L'_2	1	1	-1	-1	-1	1
L'_3	2	-1	0	-2	1	0

были даны в табл. VI. Точка L тождественна с противоположащей ей точкой. Точки Q на линии LW принадлежат поверхности зоны, поскольку они переводятся сами в себя (т. е. в «тождественные» точки на противоположной грани) при повороте вокруг оси второго порядка, пересекающей оси Z и $-X$. Волновая функция с волновым вектором, оканчивающимся в точке Q , будет либо симметричной, либо антисимметричной относительно такого поворота. В первом случае она совместна с представлениями L_1, L'_1, L_3, L'_3 на одном конце линии и с представлениями W_1, W'_1, W_3 на другом. С другой стороны, антисимметричная функция совместна с представлениями L_2, L'_2, L_3, L'_3 и W_2, W'_2, W_3 .

Группа точек, лежащих на линиях LK, KW, LU, UW , содержит только плоскость симметрии, в которой они лежат, и никаких дополнительных элементов симметрии, связанных с тем, что точки находятся на поверхности зоны, не возникает. Это естественно, поскольку поверхность можно отодвинуть от них. Соотношения совместности, приведенные в табл. X, справедливы (при $k_x = k_y > k_z$) для точек Σ и Λ , но аналог точки T отсутствует; точку T следует исключить из последней части ($k_x = \pi/d$) этой таблицы. В остальном таблица сохраняет силу, но ее следует дополнить приведенными выше соотношениями совместности, связанными с симметрией точки Q .

На октаэдрических плоскостях поверхность зоны Бриллюэна нельзя выбрать так, чтобы точка

$$\left\{ k_x - \frac{2\pi}{d}, k_y - \frac{2\pi}{d}, k_z - \frac{2\pi}{d} \right\},$$

«тождественная» любой данной точке поверхности, получалась из нее с помощью преобразований симметрии. В результате нормальная производная энергии на более или менее произвольно выбранной октаэдрической грани будет обращаться в нуль только на диагоналях LW , разделяющих заштрихованные и незаштрихованные области. С другой стороны, отсюда следует также, что энергия в точке

$$k_x = \frac{\pi}{d} + \mu, \quad k_y = \frac{\pi}{d} - \mu - \nu, \quad k_z = \frac{\pi}{d} + \nu$$

будет равна энергии в точке

$$\left\{ -\frac{\pi}{d} + \mu, \quad -\frac{\pi}{d} - \mu - \nu, \quad -\frac{\pi}{d} + \nu \right\},$$

а также, из-за наличия оси второго порядка, энергии в точке

$$\left\{ \frac{\pi}{d} - \nu, \quad \frac{\pi}{d} + \mu + \nu, \quad \frac{\pi}{d} - \mu \right\}.$$

Таким образом, в пределах данной грани энергия как функция волнового вектора будет симметричной относительно линии LW и, следовательно, будет обладать на октаэдрической поверхности вращательной симметрией шестого порядка

Литература

1. M. J. O. Strutt, Ann. Physik **85**, 129 (1929); **86**, 319 (1929).
2. F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).
3. P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310 (1930).
4. R. Peierls, Ann. Physik **4**, 121 (1930).
5. L. Brillouin, Die Quantenstatistik, Berlin, 1931.
6. H. Jones, Proc. Roy. Soc. A **144**, 225 (1934); **147**, 396 (1934); H. Jones, N. F. Mott, H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 379 (1934); J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794 (1934); Rev. Mod. Phys. **6**, 209 (1934); F. Hund, B. Mrowka, Ber. Sachs. Akad. Wiss. **87**, 185, 325 (1935).
7. F. Hund, Z. techn. Phys. **16**, 331, 494 (1935); Z. Physik **99**, 119 (1936).
8. Е. Вигнер, Теория групп, ИЛ, 1961.
9. H. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 (1929).
10. F. Seitz, Ann. of Math. **37**, 17 (1936). (См перевод в этом сборнике, статья № 3.)
11. L. Brillouin, Actualités Scientifiques et Industrielles, Paris, 1933.
12. E. Wigner, Gött. Nachricht., 546 (1932).
13. G. Frobenius, Berl. Ber. 337 (1893); I. Schur, Berl. Ber. 164 (1906).
14. Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, М. — Л., 1938.
15. J. C. Slater, Rev. Mod. Phys. **6**, 209 (1934).
16. G. Friedel, Compt. rend. **157**, 1533 (1913).
17. P. P. Ewald, Handbuch d. Physik **23/2**, Berlin, 1933.

УСТОЙЧИВОСТЬ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ВЫРОЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ. I. ОРБИТАЛЬНОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ

(Proc. Roy. Soc A161, 220, 1937)

Введение

В настоящей работе исследуются условия устойчивости равновесной конфигурации многоатомной молекулы при наличии орбитального вырождения ее электронного состояния, т. е. вырождения, не связанного со спином. Мы покажем, что в этом случае конфигурация, вообще говоря, неустойчива; исключение составляет случай линейной молекулы, когда все ядра в равновесной конфигурации лежат на одной прямой. Мы увидим также, что неустойчивость мала, если вырождение связано только с электронами, не играющими существенной роли в образовании химической связи в молекуле.

Заметим прежде всего, что если не рассматривать случайное вырождение (т. е. вырождение, наличие которого не вытекает из свойств симметрии системы), то вырожденное электронное состояние с необходимостью связано с симметричной конфигурацией ядер. Таким образом, для того чтобы рассмотреть все случаи, мы можем вначале отдельно рассмотреть каждый возможный тип симметрии и выяснить, какие конфигурации ядер с ним совместимы. Данная молекула будет обладать непрерывным набором конфигураций, совместимых с некоторым определенным типом симметрии, и одна из них может отвечать минимальной энергии электронов. Эта конфигурация будет устойчивой относительно всех полностью симметричных смещений ядер (т. е. смещений, не нарушающих свойств симметрии). Остается лишь исследовать ее устойчивость относительно всех других смещений ядер.

Конфигурация ядер не может быть устойчивой, если электронная энергия для соседних конфигураций линейно зависит от какого-либо из смещений. Иногда, однако, свойства симметрии системы исключают возможность такой линейной зависимости

Мы проиллюстрируем возникновение и отсутствие ее на двух последующих примерах. В этих примерах имеется дополнительное усложнение, связанное с тем, что рассматриваемые смещения ядер вызывают расщепление вырожденного электронного состояния на два состояния с разными энергиями. Такое усложнение представляет, однако, скорее правило, чем исключение, ибо смещения понижают симметрию исходной конфигурации. В этом случае для возникновения неустойчивости достаточно линейной связи между смещением ядер и энергией хотя бы одного из указанных расщепленных состояний.

1. Два примера

В первом примере рассмотрим движение одного электрона в поле трех ядер, расположенных на одной прямой. В этом случае состояния электрона можно классифицировать в соответствии с величиной проекции орбитального момента на ось молекулы; состояния σ , π , δ и т. д. соответствуют величине проекции $0, \pm 1, \pm 2$ и т. д. (в единицах $h/2\pi$). Состояния σ — невырожденные, а состояния π, δ и все последующие двукратно вырождены, что соответствует движению электрона по и против направления часовой стрелки относительно оси молекулы. Если теперь одно из ядер (скажем, среднее) сместится на расстояние d в направлении, перпендикулярном к оси, то осевая симметрия нарушится и вырождение снимется. Каждое из двукратно вырожденных состояний расщепится на два: симметричное и антисимметричное относительно отражений в плоскости ядер. Энергии этих состояний, E_s и E_a , будут различными. При изменении величины смещения ядра эти состояния и их энергии будут непрерывно меняться, но симметрия их будет сохраняться. Ясно, что когда смещение равно $-d$, то состояния электронов и их энергии будут такими же, как и прежде. Таким образом, обе энергии E_s и E_a должны быть четными функциями d , и для устойчивости системы относительно такого смещения требуется лишь, чтобы изображенная на рис. 1 функция была всегда положительной.

В качестве второго примера рассмотрим движение одного электрона в поле плоской квадратной конфигурации четырех одинаковых ядер. Оба примера сходны в следующем отношении. В первом примере, если заданы значения волновой функции на некоторой полуплоскости, проходящей через ось, то в силу симметрии известны и ее значения на любой другой такой полуплоскости: при повороте на угол θ волновая функция умножается на $e^{i\lambda\theta}$, где λ — проекция орбитального углового момента на ось молекулы. Во втором примере симметрия относительно

оси, проходящей через центр квадрата, будучи значительно ниже, все же полностью определяет волновую функцию на любой из четырех перпендикулярных друг к другу полуплоскостей, если она задана на одной из них. В этом случае при переходе от одной полуплоскости к другой функция также умножается на $e^{i\lambda\theta}$, причем угол θ может принимать значения $\pm\pi/2, \pi$, а величина λ может быть равна 0 или ± 1 . Состояние с $|\lambda| = 1$ снова двукратно вырождено.

Исследуем устойчивость квадратной конфигурации для этого вырожденного электронного состояния. Для этой цели рассмотрим две смещенные конфигурации I и II, изображенные на рис. 2. Можно считать, что обе они получаются из исходной конфигурации с помощью одного и того же смещения ядер, взятого со знаком плюс или минус. Это смещение снимает аксиальную симметрию четвертого порядка, заменяя ее симметрией

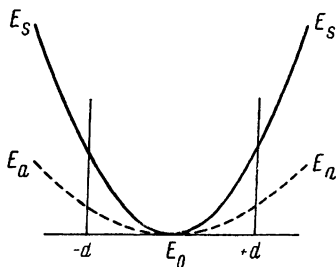


Рис. 1.

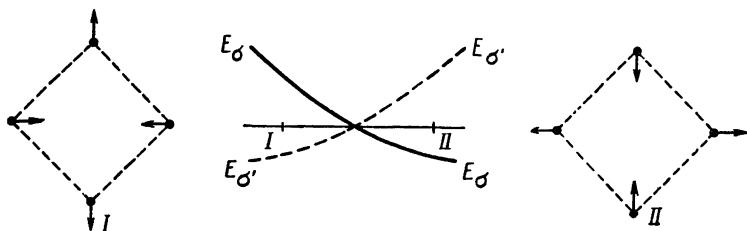


Рис. 2.

второго порядка. Вырожденное состояние расщепится на два, φ_σ и $\varphi_{\sigma'}$; узел первого будет расположен в горизонтальной плоскости симметрии σ , а узел второго — в вертикальной плоскости σ' . Ясно, что поскольку конфигурации I и II геометрически подобны и плоскости σ', σ для конфигурации II соответствуют плоскостям σ, σ' для конфигурации I, энергия состояния φ_σ конфигурации I должна быть равна энергии состояния $\varphi_{\sigma'}$ конфигурации II. Таким образом, если обозначить эти энергии через E_σ и $E_{\sigma'}$, то должно выполняться соотношение

$$E_\sigma(\text{I}) = E_{\sigma'}(\text{II}).$$

Аналогично

$$E_\sigma(\text{II}) = E_{\sigma'}(\text{I}).$$

Следовательно, при энергии E_0 , отвечающей исходной конфигурации, энергетические уровни E_z и E_z' пересекаются (рис. 2). В этом случае нет никаких соображений симметрии, которые запрещали бы линейную зависимость энергетических уровней от смещения ядер в окрестности E_0 , и, вообще говоря, квадратная конфигурация не будет устойчивой для вырожденного электронного состояния.

2. Общая теорема

Из двух рассмотренных примеров видно, как тип симметрии молекулы может определять, будет ли энергия вырожденного электронного состояния линейно зависеть от смещений. Наша задача состоит в исследовании этого влияния при всех возможных типах симметрии. Для этого мы применим теорию групп к расчетам по теории возмущений. В первой части работы мы ограничимся лишь орбитальным вырождением, отложив до второй части рассмотрение особых эффектов, связанных со спиновым вырождением.

Электронные энергетические уровни возмущенной конфигурации даются собственными значениями матрицы возмущения, элементы которой можно разложить по степеням смещений ядер. Если в этом разложении не все линейные члены обращаются в нуль, то по крайней мере один возмущенный уровень будет линейно зависеть от смещения ядер. Элементы матрицы возмущения представляют собой интегралы, которые всегда инвариантны относительно группы симметрии равновесной конфигурации. Подинтегральные выражения, с другой стороны, сугь произведения, трансформационные свойства которых определяются свойствами вырожденных электронных волновых функций и смещений ядер. Исследование этих трансформационных свойств показывает, могут ли они быть совместными с инвариантностью самих интегралов. В случае несовместности интегралы обращаются в нуль. Если, однако, указанная совместность имеет место, то матричные элементы, линейно зависящие от смещений ядер, будут, вообще говоря, отличны от нуля. Мы покажем, что все линейные матричные элементы обязательно обращаются в нуль, только если конфигурация ядер обладает полной аксиальной симметрией, т. е. только если все ядра молекулы лежат на одной прямой. Следовательно, *все конфигурации ядер, кроме линейной, неустойчивы, коль скоро электронное состояние вырождено по орбитальному моменту.* Таким образом, пусть нам известно, что в равновесной конфигурации многоатомной молекулы не все ядра лежат на одной прямой. Тогда

мы можем сказать, что в основном ее электронном состоянии орбитальное вырождение отсутствует.

Нужно, однако, исключить из рассмотрения те орбитально вырожденные состояния, занимая которые электроны не принимают заметного участия в образовании химической связи в молекулах. Действительно, в этом случае смещения ядер не приводят к возмущению названных состояний. Именно так обстоит дело для внутренних вырожденных электронных оболочек в парамагнитных ионных солях редкоземельных элементов. Если, за исключением этих случаев, нелинейная молекула парамагнитна, то можно утверждать, что парамагнетизм связан только со спином. В самом деле, хорошо известно, что в невырожденном орбитальном состоянии как средний орбитальный момент количества движения, так и средний орбитальный магнитный момент обращаются в нуль (см. [1]).

3. Математическая формулировка и теоретико-групповое рассмотрение

Нам предстоит рассмотреть конфигурации ядер Q , которые можно получить из заданной симметричной конфигурации Q_0 , добавляя к ней полный набор смещений Q_r . Последние можно выбрать ортогональными друг к другу, к трансляциям, поворотам и ко всем полностью симметричным смещениям. Мы имеем

$$Q = Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r,$$

где η_r — бесконечно малые величины, которые мы будем называть (не полностью симметричными) нормальными смещениями конфигурации Q_0 . Следует отметить, что величины η_r можно выбрать так, чтобы они преобразовывались по неприводимым представлениям группы симметрии конфигурации Q_0 [2].

Гамильтониан $H(Q)$, описывающий движение электронов в поле фиксированной конфигурации ядер Q , можно разложить в ряд по степеням малых величин η_r :

$$H = H_0 + \sum_r V_r(q) \eta_r + \sum_{rs} V_{rs}(q) \eta_r \eta_s + \dots$$

Здесь величины V_r , V_{rs} зависят только от координат электронов, а кинетическая энергия включена в оператор H_0 .

Обозначим через E_0 энергию вырожденного электронного состояния, а через Φ_p — полный набор ортогональных функций, удовлетворяющих уравнению

$$H_0 \Phi_p = E_0 \Phi_p.$$

Когда ядра принимают конфигурацию Q , уровень E_0 может

либо расщепиться на несколько различных уровней E_α , либо просто сместиться (без снятия вырождения). Конфигурация Q_0 может быть устойчивой по отношению ко всем смещениям ядер, только если каждый из энергетических уровней E_α имеет минимум при $Q = Q_0$. Обозначим вклад в возмущенную энергию E_α , происходящий от члена $\sum_r V_r \eta_r$, через E_α^1 , положив

$$E_\alpha = E_0 + E_\alpha^1 + \dots$$

Как известно из теории возмущений, величины E_α^1 представляют собой собственные значения матрицы возмущения с элементами

$$M_{\rho\sigma} = \sum_r \eta_r \int \Phi_\rho^* V_r \Phi_\sigma d\tau.$$

Отсюда ясно, что если E есть собственное значение матрицы возмущения для данного набора величин η_r , то $-E$ есть собственное значение для конфигурации, получающейся при изменении знака всех величин η_r . Таким образом, конфигурация Q_0 не может быть устойчивой, если не все собственные значения рассматриваемой матрицы равны нулю (т. е. если матрица возмущения не есть нуль-матрица).

Если представление группы симметрии конфигурации Q_0 , по которому преобразуются произведения $\Phi_\rho^* V_r \Phi_\sigma$, не содержит единичного, то интегралы $\int \Phi_\rho^* V_r \Phi_\sigma d\tau$ обращаются в нуль, ибо они должны быть инвариантны относительно всех преобразований симметрии. В противном случае рассматриваемые интегралы, вообще говоря, отличны от нуля. Нормальные смещения η_r можно выбрать так, чтобы величины V_r преобразовывались по неприводимым представлениям V группы симметрии. Вырожденные волновые функции Φ_ρ будут образовывать базис представления Φ группы симметрии; это представление, вообще говоря, будет неприводимым. Как показал Вигнер [3], исключение составляет случай вырождения, связанного с инвариантностью волнового уравнения относительно инверсии времени. Указанная инвариантность может привести к «случайному» вырождению, когда волновые функции, соответствующие данному уровню энергии, преобразуются по представлению, равному сумме двух неприводимых. Для наших целей, однако, можно рассматривать это двойное представление Φ так же, как если бы оно было простым. Тогда можно показать, что если ограничиться случаем орбитального вырождения (т. е. не рассматривать спиновые волновые функции), то представление Φ и, следовательно, волновые функции Φ_ρ можно всегда выбрать веще-

ственными. Произведения $\varphi_\rho V_r \varphi_\sigma$ линейно независимы, за исключением случая

$$\varphi_\sigma V_r \varphi_\rho = \varphi_\rho V_r \varphi_\sigma.$$

Эти произведения будут преобразовываться по представлению, равному произведению представлений $V[\Phi^2]$, где символ $[\Phi^2]$ обозначает представление симметричного произведения представления Φ самого на себя [4]. Таким образом, при наличии не полностью симметричного нормального смещения, для которого представление $V[\Phi^2]$ содержит единичное, симметричная конфигурация Q_0 будет неустойчивой.

Эти общие соображения можно проиллюстрировать с помощью двух примеров, обсуждавшихся в разделе I. Для первого из них при произвольном положении ядер на оси молекулы группа симметрии есть группа C_∞^v . В этом случае имеется бесконечный ряд вырожденных двумерных неприводимых представлений $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$. Можно показать [5], что симметричное произведение представления E_k самого на себя равно

$$[E_k^2] = A_1 + E_{2k},$$

где A_1 — единичное представление. Плачек [6] показал, что для линейных конфигураций ядер все не полностью симметричные колебания принадлежат типу E_1 . Из соотношения

$$E_1[E_k^2] = E_1(A_1 + E_{2k}) = E_1 + E_{2k+1} + E_{2k-1}$$

видно, что произведение $V[\Phi^2]$ никогда не содержит единичного представления A_1 для любого не полностью симметричного колебания и для любого вырожденного электронного состояния Φ . Таким образом, как уже отмечалось, свойства симметрии системы в данном случае не исключают возможности существования устойчивой линейной конфигурации ядер в любом вырожденном электронном состоянии.

Во втором примере ситуация обратная. Здесь группа симметрии есть D_4^h и имеются лишь два вырожденных представления, E_g и E_u (индексы g и u характеризуют четность представления при инверсии относительно центра симметрии, индекс u относится к нечетному представлению). Оба эти представления двумерны. Из работы Вигнера [2] следует, что для квадратной конфигурации возможны следующие типы не полностью симметричных смещений: B_{1g}, B_{1u}, B_{2g} и E_u . Как можно показать,

$$[E_g^2] = [E_u^2] = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}.$$

Поскольку, далее, $B_{1g}^2 = B_{2g}^2 = A_{1g}$, все произведения

$$B_{1g}[E_g^2], B_{1g}[E_u^2], B_{2g}[E_g^2] \text{ и } B_{2g}[E_u^2]$$

содержат единичное представление A_{1g} . Следовательно, для любого типа вырожденного электронного состояния квадратная конфигурация неустойчива относительно нормальных смещений типа B_{1g} или B_{2g} . Нетрудно убедиться, что смещение ядер, рассмотренное в нашем примере, принадлежит к типу B_{2g} .

4. Доказательство общей теоремы

Теорема, которую нам предстоит доказать, состоит в следующем: для всех конфигураций, исключая полностью аксиально симметричные, и для любого вырожденного однозначного представления группы симметрии всегда имеются не полностью симметричные нормальные смещения ядер, преобразующиеся по таким неприводимым представлениям V , что произведение $V[\Phi^2]$ содержит единичное представление. Иначе говоря, надо доказать, что приведенная форма представления $[\Phi^2]$ содержит по крайней мере одно из представлений V .

Вигнер показал [2], как найти число нормальных смещений каждого неприводимого типа для любой заданной конфигурации ядер. Для того чтобы применить результаты Вигнера ко всем возможным симметричным молекулам, заметим, что в каждой симметричной конфигурации имеются наборы эквивалентных ядер, переходящие друг в друга при различных преобразованиях симметрии. Для любой данной группы симметрии существуют различные типы таких эквивалентных наборов в зависимости от положения ядер, т. е. от того, лежат ли они вообще на элементах симметрии и если лежат, то на одном, двух или более элементах. Мы применили метод Вигнера ко всем возможным наборам эквивалентных точек, и результаты наших расчетов приведены в табл. I.

В этой таблице для групп и их неприводимых представлений использованы обозначения, принятые в работах [5—7]. В столбце I приведено обозначение группы, а в столбцах II и III — ее разложение, соответственно, на неприводимые трансляции и повороты, в столбце IV указаны различные типы эквивалентных точек для каждой группы, в столбце V — число эквивалентных точек в каждом отдельном наборе, в столбце VI — элементы симметрии (если таковые имеются), на которых лежат названные точки. Наконец, в столбце VII проведено разложение всего набора смещений ядер, включая трансляции, повороты и нормальные смещения, на неприводимые составляющие для «молекулы», составленной из эквивалентных точек, приведенных в столбце IV. Вычитая из последнего столбца трансляции и повороты, мы получаем типы нормальных смещений. Это вычитание не проведено в таблице, поскольку в реальной молекуле

может быть несколько наборов эквивалентных точек (т. е. может потребоваться несколько строк в таблице или несколько раз одна и та же строка); вычитание же трансляции и поворота должно проводиться лишь один раз. Таблица I полезна не только для доказательства нашей теоремы, но и для определения типов нормальных смещений любой данной молекулы. Для случая кристаллографических точечных групп такого рода таблицы были составлены Плачеком [6], а для некоторых отдельных молекул — Брайт-Вильсоном [8].

Чтобы доказать нашу теорему для каждой группы симметрии, надо найти минимальное число точек, из которых можно составить молекулу данной симметрии. Например, если мы хотим составить молекулу с симметрией T , недостаточно просто взять шесть атомов и поместить их на ось второго порядка (точки типа (b) в табл. I), подобная конфигурация будет обладать более высокой симметрией O_h . Поэтому в табл. II указано минимальное число точек различных типов, необходимое и достаточное для построения молекулы данной симметрии. В этой таблице символ $2(a)$, например, означает, что для получения молекулы данной симметрии необходимо взять два полных набора точек типа (a) . Выбор наборов точек, не приведенных в таблице, не может обеспечить требуемой симметрии независимо от того, какое число наборов (например, наборов типа (b) для группы T) будет взято.

Нам нужны теперь симметричные произведения различных вырожденных представлений. Их можно взять из работы [5], поскольку они эквивалентны представлениям, по которым преобразуются первые обертоны соответствующих нормальных колебаний. Для удобства мы привели разложения этих симметричных произведений для всех вырожденных представлений в табл. III.

С помощью таблиц I, II и III легко проверить общую теорему.

Например, согласно таблице II группу симметрии O_h можно построить с помощью набора точек одного из типов (a) , (b) , (c) , (d) , (e) или (f) . Но из таблицы I следует, что для любого из этих наборов имеются нормальные смещения типа E_g , так что в соответствии с таблицей III произведение $E_g[\Phi^2]$ всегда содержит единичное представление для любого вырожденного представления Φ группы O_h . При этом нужно, конечно, всегда помнить, что нельзя пользоваться смещениями типа A_{1g} (или A_1 , A или A_g), поскольку рассматриваемые конфигурации всегда считаются устойчивыми относительно полностью симметричных смещений.

Таблица I

I	II	III	IV	V	VI	VII
C_{∞}^v	$A_1 + E_1$	E_1	a	1	Все	$A_1 + E_1$
$C_{\infty}^{vj} = D_{\infty}^h$	$A_{1u} + E_{1u}$	E_{1g}	a b	2 1	C_{∞}, σ_v Все	$A_{1g} + A_{1u} + E_{1g} + E_{1u}$ $A_{1u} + E_{1u}$
C_{2p+1}	$A + E_1$	$A + E_1$	a b	$2p + 1$ 1	Отсутствуют C_{2p+1}	$3(A + E_1 + \dots + E_p)$ $A + E_1$
C_{2p}	$A + E_1$	$A + E_1$	a b	$2p$ 1	Отсутствуют C_{2p}	$3(A + B + E_1 + \dots + E_{p-1})$ $A + E_1$
D_{2p+1}	$A_2 + E_1$	$A_2 + E_1$	a b c d	$2(2p + 1)$ $2p + 1$ 2 1	Отсутствуют C_2 C_2' C_{2p+1} Все	$3(A_1 + A_2) + 6(E_1 + E_2 + \dots + E_p)$ $A_1 + 2A_2 + 3(E_1 + E_2 + \dots + E_p)$ $A_1 + A_2 + 2E_1$ $A_2 + E_1$
D_{2p}	$A_2 + E_1$	$A_2 + E_1$	a b c d e	$4p$ $2p$ $2p$ 2 1	Отсутствуют C_2 C_2' C_{2p} Все	$3(A_1 + A_2 + B_1 + B_2) + 6(E_1 + E_2 + \dots + E_{p-1})$ $A_1 + 2A_2 + B_1 + 2B_2 + 3(E_1 + E_2 + \dots + E_{p-1})$ $A_1 + 2A_2 + 2B_1 + B_2 + 3(E_1 + E_2 + \dots + E_{p-1})$ $A_1 + A_2 + 2E_1$ $A_2 + E_1$
$C_{2p+1}^i = S_{2(2p+1)}$	$A_u + E_{1u}$	$A_g + E_{1g}$	a b c	$2(2p + 1)$ 2 1	Отсутствуют C_{2p+1} Все	$3(A_g + A_u + E_{1g} + E_{1u} + \dots + E_{pg} + E_{pu})$ $A_g + A_u + E_{1g} + E_{1u}$ $A_u + E_{1u}$
$C_{2p}^i = C_{2p}^h$	$A_u + E_{1u}$	$A_g + E_{1g}$	a b	$4p$ $2p$	Отсутствуют σ_h	$3(A_g + A_u + B_g + B_u + E_{1g} + E_{1u} + \dots + E_{p-1, g} + E_{p-1, u})$ $2A_g + A_u + \left\{ \begin{array}{l} B_g + 2B_u \text{ (нечетные } p) \\ 2B_g + B_u \text{ (четные } p) \end{array} \right\} + E_{1g} + 2E_{1u} +$

$D_{2p+1}^i = D_{2p+1}^d$	c	2	Отсутствуют σ_d C_2 C_{2p+1}, σ_d Все	$+ 2E_{2g} + E_{2u} + \dots + \left\{ \begin{array}{l} 2E_{p-1, g} + E_{p-1, u} \text{ (нечетные } p) \\ E_{p-1, g} + 2E_{p-1, u} \text{ (четные } p) \end{array} \right.$ $A_g + A_u + E_{1g} + E_{1u}$ $A_{11} + E_{11}$
	d	1		
$D_{2p}^i = D_{2p}^h$	a	$4(2p+1)$	Отсутствуют σ σ' σ_h σ_h, C_2, σ	$3(A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u}) + 6(E_{1g} + E_{1u} + \dots + E_{p, g} + E_{p, u})$ $2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 3(E_{1g} + E_{1u} + \dots + E_{p, g} + E_{p, u})$ $A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2g} + 2A_{2u} + 3(E_{1g} + E_{1u} + \dots + E_{p, g} + E_{p, u})$ $A_{1g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{1u}$ $A_{2u} + E_{1u}$
	b	$4p$		
	c	$4p$		
	d	$4p$		
	e	$2p$		

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII
			<i>f</i>	2 <i>p</i>	σ_h, C'_2, σ'	$A_{1g} + A_{2g} + A_{3u} + B_{1g} + B_{1u} + \left\{ \begin{array}{l} B_{2u} \text{ (нечетные } p) \\ B_{2g} \text{ (четные } p) \end{array} \right\} +$ $+ E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u} + \dots$ $\dots + \left\{ \begin{array}{l} 2E_{p-1, g} + E_{p-1, u} \text{ (нечетные } p) \\ E_{p-1, g} + 2E_{p-1, u} \text{ (четные } p) \end{array} \right.$
			<i>g</i>	2	C_{2p}, σ, σ'	$A_{1g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{1u}$
			<i>h</i>	1	Все	$A_{3u} + E_{1u}$
$C_{2p+1}^h = S_{2p+1}^h$	$A'' + E'_1$	$A' + E''_1$	<i>a</i>	2(2 <i>p</i> + 1)	Отсутствуют	$3(A' + A'' + E'_1 + E''_1 + \dots + E'_p + E''_p)$
			<i>b</i>	2 <i>p</i> + 1	σ_h	$2A' + A'' + 2E'_1 + E''_1 + 2E'_2 + E''_2 + \dots + 2E'_p + E''_p$
			<i>c</i>	2	C_{2p+1}	$A' + A'' + E'_1 + E''_1$
			<i>d</i>	1	Все	$A'' + E'_1$
$D_{2p+1}^h = D_{2p+1}^v$	$A''_2 + E'_1$	$A'_2 + E''_1$	<i>a</i>	4(2 <i>p</i> + 1)	Отсутствуют	$3(A'_1 + A''_1 + A'_2 + A''_2) + 6(E'_1 + E''_1 + \dots + E'_p + E''_p)$
			<i>b</i>	2(2 <i>p</i> + 1)	σ_v	$2A'_1 + A''_1 + A'_2 + 2A''_2 + 3(E'_1 + E''_1 + \dots + E'_p + E''_p)$
			<i>c</i>	2(2 <i>p</i> + 1)	σ_h	$2A'_1 + A''_1 + 2A'_2 + A''_2 + 4E'_1 + 2E''_1 + \dots + 4E'_p + 2E''_p$
			<i>d</i>	2 <i>p</i> + 1	σ_h, σ_v, C_2	$A'_1 + A'_2 + A''_2 + 2E'_1 + E''_1 + \dots + 2E'_p + E''_p$
			<i>e</i>	2	C_{2p+1}	$A'_1 + A''_2 + E'_1 + E''_1$
			<i>f</i>	1	Все	$A''_2 + E'_1$
C_{2p+1}^v	$A_1 + E_1$	$A_2 + E_1$	<i>a</i>	2(2 <i>p</i> + 1)	Отсутствуют	$3(A_1 + A_2) + 6(E_1 + \dots + E_p)$
			<i>b</i>	2 <i>p</i> + 1	σ	$2A_1 + A_2 + 3(E_1 + \dots + E_p)$
			<i>c</i>	1	Все	$A_1 + E_1$

C_{2p}^n	$A_1 + E_1$	$A_2 + E_1$	a	b	c	d	Отсутствуют	$3(A_1 + A_2 + B_1 + B_2) + 6(E_1 + \dots + E_{p-1})$ $2A_1 + A_3 + 2B_1 + B_2 + 3(E_1 + \dots + E_{p-1})$ $2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2 + 3(E_1 + \dots + E_{p-1})$ $A_1 + E_1$
S_{4p}	$B + E_1$	$A + E_{2p-1}$	a	b	c		Отсутствуют C_{2p} Все	$3(A + B + E_1 + \dots + E_{2p-1})$ $A + B + E_1 + E_{2p-1}$ $B + E_1$
	$B_1 + E_1$	$A_2 + E_{2p-1}$	a	b	c	d	Отсутствуют σ_v C_2 C_{2p} Все	$3(A_1 + A_2 + B_1 + B_2) + 6(E_1 + E_2 + \dots + E_{2p-1})$ $2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 3(E_1 + E_2 + \dots + E_{2p-1})$ $A_1 + 2A_2 + 2B_1 + B_2 + 3(E_1 + E_2 + \dots + E_{2p-1})$ $A_1 + B_1 + E_1 + E_{2p-1}$ $B_1 + E_1$
	F	F	a	b	c	d	Отсутствуют C_2 C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
T_d	F_2	F_1	a	b	c	d	Отсутствуют σ C_2, σ C_3, σ Все	$3A_1 + 3A_2 + 6E + 9F_1 + 9F_2$ $2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2$ $A_1 + E + 2F_1 + 3F_2$ $A_1 + E + F_1 + 2F_2$ F_2
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_2, σ C_3, σ Все	$3A_1 + 3A_2 + 6E + 9F_1 + 9F_2$ $2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2$ $A_1 + E + 2F_1 + 3F_2$ $A_1 + E + F_1 + 2F_2$ F_2
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
$T_h = i \times T$	F_u	F_g	a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 C_2, σ Все	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u + 9F_g + 9F_u$ $2A_g + A_u + 2E_g + E_u + 4F_g + 5F_u$ $A_g + A_u + E_g + E_u + 3F_g + 3F_u$ $A_g + E_g + 2F_g + 3F_u$ F_u
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_2, σ C_3, σ Все	$3A_1 + 3A_2 + 6E + 9F_1 + 9F_2$ $2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2$ $A_1 + E + 2F_1 + 3F_2$ $A_1 + E + F_1 + 2F_2$ F_2
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F
			a	b	c	d	Отсутствуют σ C_3 Все	$3A + 3E + 9F$ $A + E + 5F$ $A + E + 3F$ F

I	II	III	IV	V	VI	VII
O	F ₁	F ₁	a	24	Отсутствуют 6C ₂ 3C ₂ 3C ₂ , C ₄ Все	3A ₁ + 3A ₂ + 6E + 9F ₁ + 9F ₂ A ₁ + 2A ₂ + 3E + 5F ₁ + 4F ₂ A ₁ + A ₂ + 2E + 3F ₁ + 3F ₂ A ₁ + E + 3F ₁ + 2F ₂ F ₁
	b	12				
	c	8				
	d	6				
	e	1				
O _h = i × O	F _{1u}	F _{1g}	a	48	Отсутствуют σ _h σ _d C ₂ ^d σ _h , σ _d C ₃ , σ _d C ₂ ⁿ , C ₄ ^σ , σ _h , σ _d Все	3(A _{1g} + A _{1u} + A _{2g} + A _{2u}) + 6(E _g + E _u) + 9(F _{1g} + F _{1u} + F _{2g} + F _{2u}) 2(A _{1g} + A _{2g}) + A _{1u} + A _{2u} + 4E _g + 2E _u + 4(F _{1g} + F _{2g}) + 5(F _{1u} + F _{2u}) 2A _{1g} + A _{1u} + A _{2g} + 2A _{2u} + 3E _g + 3E _u + 4F _{1g} + 5F _{1u} + 5F _{2g} + 4F _{2u} A _{1g} + A _{2g} + A _{2u} + 2E _g + E _u + 2F _{1g} + 3F _{1u} + 2F _{2g} + 2F _{2u} A _{1g} + A _{2u} + E _g + E _u + F _{1g} + 2F _{1u} + 2F _{2g} + F _{2u} A _{1g} + E _g + F _{1g} + 2F _{1u} + F _{2g} + F _{2u} F _{1u}
	b	24				
	c	24				
	d	12				
	e	8				
	f	6				
	g	1				
I	F ₁	F ₁	a	60	Отсутствуют C ₂ C ₃ C ₅ Все	3A + 9(F ₁ + F ₂) + 12G + 15H A + 5(F ₁ + F ₂) + 6G + 7H A + 3(F ₁ + F ₂) + 4G + 5H A + 3F ₁ + F ₂ + 2G + 3H F ₁
	b	30				
	c	20				
	d	12				
	e	1				
I _h = i × I	F _{1u}	F _{1g}	a	120	Отсутствуют σ C ₂ , σ C ₃ , σ C ₅ , σ Все	3(A _g + A _u) + 9(F _{1g} + F _{1u} + F _{2g} + F _{2u}) + 12(G _g + G _u) + 15(H _g + H _u) 2A _g + A _u + 4F _{1g} + 5F _{1u} + 4F _{2g} + 5F _{2u} + 6(G _g + G _u) + 8H _g + 7H _u A _g + 2F _{1g} + 3F _{1u} + 2F _{2g} + 3F _{2u} + 3(G _g + G _u) + 4H _g + 3H _u A _g + F _{1g} + 2F _{1u} + F _{2g} + 2F _{2u} + 2(G _g + G _u) + 3H _g + 2H _u A _g + F _{1g} + 2F _{1u} + F _{2u} + G _g + G _u + 2H _g + H _u F _{1u}
	b	60				
	c	30				
	d	20				
	e	12				
	f	1				

Таблица II

Группа	Минимальное число точек различных типов, требуемое для реализации симметрии данной группы
C_{∞}^v	2 (a)
C_{∞}^{vi}	(a)
C_{2p+1}	2 (a)
C_{2p}	2 (a)
D_{2p+1}	(a)
D_{2p}	(a)
C_{2p+1}^i	(a)
C_{2p}^i	2 (a), 2 (b) или (a) + (b)
D_{2p+1}^i	(a) или (b)
D_{2p}^i	(a), (b), (c), (d), (e) или (f)
C_{2p+1}^h	2 (a), 2 (b) или (a) + (b)
D_{2p+1}^h	(a), (b), (c) или (d)
C_{2p+1}^v	2 (a), 2 (b), (a) + (b), (a) + (c) или (b) + (c)
C_{2p}^v	2 (a), 2 (b), 2 (c), (a) + (b), (a) + (c), (a) + (d), (b) + (c), (b) + (d) или (c) + (d)
S_{4p}	2 (a)
S_{4p}^v	(a) или (b)
T	(a)
T_d	(a), (b) или (d)
T_h	(a) или (b)
O	(a)
O_h	(a), (b), (c), (d), (e) или (f)
I	(a)
I_h	(a), (b), (c), (d) или (e)

Таблица III

Группа	Положение симметричного произведения вырожденных представлений
C_{∞}^v	$[E_k^2] = A_1 + E_{2k} \quad (k = 1, 2, \dots)$
C_{∞}^{vi}	$[E_{kg}^2] = [E_{ku}^2] = A_{1g} + E_{2k, g} \quad (k = 1, 2, \dots)$
C_{2p+1}	$[E_k^2] = \begin{cases} A + E_{2k} & \text{для } k \leq p/2 \\ A + E_{2p+1-2k} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, 2, \dots, p)$
C_{2p}	$[E_k^2] = \begin{cases} A + E_{2k} & \text{для } k < p/2 \\ A + 2B & \text{для } k = p/2 \\ A + E_{2p-2k} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, 2, \dots, p-1)$
D_{2p+1} и C_{2p+1}^v	$[E_k^2] = \begin{cases} A_1 + E_{2k} & \text{для } k \leq p/2 \\ A_1 + E_{2p+1-2k} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p)$
D_{2p} и C_{2p}^v	$[E_k^2] = \begin{cases} A_1 + E_{2k} & \text{для } k < p/2 \\ A_1 + B_1 + B_2 & \text{для } k = p/2 \\ A_1 + E_{2p-2k} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p-1)$
C_{2p+1}^i	$[E_{kg}^2] = [E_{ku}^2] = \begin{cases} A_g + E_{2k, g} & \text{для } k \leq p/2 \\ A_g + E_{2p+1-2k, g} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p)$
C_{2p}^i	$[E_{kg}^2] = [E_{ku}^2] = \begin{cases} A_g + E_{2k, g} & \text{для } k < p/2 \\ A_g + 2B_g & \text{для } k = p/2 \\ A_g + E_{2p-2k, g} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p-1)$
D_{2p+1}^i	$[E_{kg}^2] = [E_{ku}^2] = \begin{cases} A_{1g} + E_{2k, g} & \text{для } k \leq p/2 \\ A_{1g} + E_{2p+1-2k, g} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p)$
D_{2p}^i	$[E_{kg}^2] = [E_{ku}^2] = \begin{cases} A_{1g} + E_{2k, g} & \text{для } k < p/2 \\ A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} & \text{для } k = p/2 \\ A_{1g} + E_{2p-2k, g} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p-1)$
C_{2p+1}^h и D_{2p+1}^h	$[E_k^{\prime 2}] = [E_k^{\prime\prime 2}] = \begin{cases} A' + E_{2k} & \text{для } k \leq p/2 \\ A' + E_{2p+1-2k} & \text{для } k > p/2 \end{cases} \quad (k = 1, \dots, p)$
S_{4p}	$[E_k^2] = \begin{cases} A + E_{2k} & \text{для } k < p \\ A + 2B & \text{для } k = p \\ A + E_{4p-2k} & \text{для } k > p \end{cases} \quad (k = 1, \dots, 2p-1)$

Продолжение таблицы III

Группа	Разложение симметричного произведения вырожденных представлений
S_{4p}^v	$[E_k^2] = \begin{cases} A_1 + E_{2k} & \text{для } k < p \\ A_1 + B_1 + B_2 & \text{для } k = p \\ A_1 + E_{4p-2k} & \text{для } k > p \end{cases} (k = 1, \dots, 2p - 1)$
T	$[E^2] = A + E$ $[F^2] = A + E + F$
T_d и O	$[E^2] = A_1 + E$ $[F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2$
T_h	$[E_g^2] = [E_u^2] = A_g + E_g$ $[F_g^2] = [F_u^2] = A_g + E_g + F_g$
O_h	$[E_g^2] = [E_u^2] = A_{1g} + E_g$ $[F_{1g}^2] = [F_{1u}^2] = [F_{2g}^2] = [F_{2u}^2] = A_{1g} + E_g + F_{2g}$
I	$[F_1^2] = [F_2^2] = A + H$ $[G^2] = A + G + H$ $[H^2] = A + G + 2H$
I_h	$[F_{1g}^2] = [F_{1u}^2] = [F_{2g}^2] = [F_{2u}^2] = A_g + H_g$ $[G_g^2] = [G_u^2] = A_g + G_g + H_g$ $[H_g^2] = [H_u^2] = A_g + G_g + 2H_g$

5. Заключение

В заключение нам хотелось бы еще раз подчеркнуть, что силы, стремящиеся разрушить симметричную конфигурацию при наличии орбитального вырождения, будут существенны только в тех случаях, когда рассматриваемые электроны играют заметную роль в образовании химической связи в молекуле. Когда электроны находятся во внутренних или сильно возбужденных состояниях, эффект может быть мал. Аналогичный эффект может возникать и за счет спинового вырождения, однако величина его также будет мала, поскольку связь спина с движением ядер

зависит от величины спин-орбитального взаимодействия, которое, по крайней мере для легких элементов, сравнительно невелико. Заметим также, что в соответствии с общей теоремой, доказанной Крамерсом [9] и Вигнером [3], для молекул с нечетным числом электронов всегда имеется двукратное спиновое вырождение, сохраняющееся в любых электрических полях. Такое вырождение не может, следовательно, привести к неустойчивости молекулярной конфигурации. Можно, однако, показать, что, за исключением вырождения такого типа, все вырожденные электронные состояния нелинейных молекул неустойчивы, независимо от того, является вырождение орбитальным или спиновым. Доказательство последнего утверждения, а также более детальное исследование порядка величины расщепления будут даны во второй части работы.

Выводы

Показано, что орбитальное вырождение электронных состояний несовместимо с устойчивостью данной конфигурации ядер (исключение составляет случай, когда все атомы молекулы лежат на одной прямой). Доказательство основано на теории групп и, следовательно, справедливо лишь в пренебрежении случайным вырождением. Если электроны в вырожденном состоянии не играют существенной роли в образовании химической связи, то неустойчивость будет слабой. С помощью таблицы I, использованной при доказательстве теоремы, можно получить также число собственных колебаний данного типа симметрии для любой многоатомной молекулы.

Литература

1. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932, p. 273.
2. E. Wigner, *Gött. Nachricht.*, 133 (1930). (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
3. E. Wigner, *Gött. Nachricht.*, 546 (1932).
4. Weyl, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, Leipzig, 1928.
5. L. Tisza, *Z. Physik* 82, 48 (1933).
6. G. Placzek, *Handbuch d. Radiologie* 6, 11, 205 (1934).
7. J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 30, 70 (1934); R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* 43, 279 (1933).
8. E. Bright Wilson, *J. Chem. Phys.* 2, 432 (1934).
9. H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amst.* 33, 959 (1930).

УСТОЙЧИВОСТЬ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ВЫРОЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ. II. СПИНОВОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ

(Proc. Roy. Soc. A164, 117, 1938)

Введение

В предыдущей работе [1] была доказана следующая теорема: конфигурация многоатомной молекулы, электронное состояние которой вырождено, не может быть устойчивой относительно всех смещений ядер; исключение составляет случай, когда все ядра лежат на одной прямой. При доказательстве названной теоремы мы полностью пренебрегали спином электронов; в настоящей работе исследуется, в какой мере это обосновано. Мы докажем обобщенную теорему, учитывающую и возможность дополнительного спинового вырождения. Согласно этой теореме, нелинейная конфигурация ядер неустойчива, коль скоро электронное состояние (с учетом как орбитального движения, так и спина) вырождено. Исключение составляет случай особого двукратного спинового вырождения [2], который может осуществляться лишь в молекулах с нечетным числом электронов. При этом дополнительная неустойчивость, обусловленная спиновым вырождением, для всех практических целей оказывается очень малой, и ею можно пренебречь.

Мы исследовали также возможность стабилизации нелинейной конфигурации, неустойчивой из-за наличия орбитального вырождения, за счет спиновых сил. Оказалось, что такая стабилизация невозможна, за исключением, быть может, молекул с тяжелыми атомами, в которых спиновые силы велики. Таким образом, в отдельных исключительных случаях спиновое взаимодействие может стабилизировать симметричную конфигурацию ядер, которой отвечает орбитальное вырождение; с другой стороны, спин-орбитальное взаимодействие не может привести к неустойчивости состояния, устойчивого в отсутствие спина.

1. Общая теорема при учете спина

Как и раньше, мы должны посмотреть, каким образом свойства симметрии молекулы связаны с наличием или отсутствием линейной зависимости энергии вырожденного электронного состояния (с учетом спина) от смещений ядер. Это по-прежнему определяется существованием отличных от нуля матричных элементов возмущения, линейных по смещениям ядер. Названные матричные элементы представляют собой интегралы, включающие в себя электронные волновые функции (с учетом спина) и смещения ядер. Как и прежде, трансформационные свойства этих сомножителей определяют, могут ли рассматриваемые матричные элементы быть отличными от нуля при данной симметрии молекулы.

Мы увидим, что для молекул с четным числом электронов трансформационные свойства интегралов от электронных волновых функций с учетом спина — такие же, как и в отсутствие спина. Таким образом, для молекул с четным числом электронов теорема, доказанная ранее для случая орбитального вырождения, справедлива и при наличии спинового вырождения. Однако в случае молекул с нечетным числом электронов со спином трансформационные свойства интегралов изменяются из-за двузначности спиновых волновых функций. В этом случае требуется специальное исследование, которое и показывает, что могут существовать двукратно вырожденные состояния, устойчивые по отношению ко всем смещениям ядер. Это находится в соответствии с результатами Крамерса и Вигнера, показавших, что силы электрического происхождения не могут снять двукратное вырождение такого типа. Для электронных состояний, кратность вырождения которых больше двух, однако, всегда существуют отличные от нуля матричные элементы, линейно зависящие от смещений ядер по крайней мере одного не полностью симметричного типа; исключение, как и раньше, составляет случай линейной молекулы. Таким образом, нелинейная многоатомная молекула не может быть устойчивой в вырожденном электронном состоянии, даже если это вырождение связано со спином; исключение составляет особый случай двукратного вырождения Крамерса — Вигнера.

2. Математическая формулировка и теоретико-групповое рассмотрение

Нам предстоит исследовать трансформационные свойства линейных матричных элементов вида

$$\int \varphi_0^* V_r \varphi_0 d\tau,$$

где φ_ρ , φ_σ — электронные волновые функции с учетом спина, а функции V_r зависят только от пространственных координат электронов. (Везде ниже звездочкой обозначены комплексно сопряженные величины.) Индексы ρ и σ нумеруют независимые волновые функции, отвечающие вырожденному уровню энергии и образующие базис представления группы симметрии молекулы. Это представление, как и раньше, мы обозначим через Φ . Индекс r относится к независимым нормальным смещениям ядер; представление, по которому преобразуются функции V_r , обозначим через V . При рассмотрении орбитального вырождения все функции φ_ρ можно было выбрать вещественными, а интегралы преобразовывались по представлению $V[\Phi^2]$, где $[\Phi^2]$ — симметричное произведение представления Φ самого на себя. Мы покажем сейчас, что для молекул с четным числом электронов при учете спина рассматриваемые интегралы по-прежнему преобразуются по представлению $V[\Phi^2]$; с другой стороны, в случае молекул с нечетным числом электронов они преобразуются по представлению $V\{\Phi^2\}$, где через $\{\Phi^2\}$ обозначено антисимметричное произведение представления Φ самого на себя.

Для доказательства воспользуемся свойствами симметрии системы относительно инверсии времени, исследованными Вигнером [3]. Последний показал, что названные свойства различны в зависимости от того, четное или нечетное число электронов содержит система; именно с этим связано различное поведение рассматриваемых нами интегралов в этих двух случаях. Мы воспользуемся также результатами фундаментальной работы Фробениуса и Шура [4] о вещественных представлениях конечных групп. Названные авторы рассмотрели свойства представлений, оставляющих неизменной некоторую форму G ; мы покажем, что эта форма обладает теми же свойствами, что и матрица (K) , представляющая инверсию времени. Это позволяет на основании результатов Фробениуса и Шура почти тотчас же написать нужные нам соотношения.

Вигнер показал, что инверсия времени изображается нелинейным оператором K со следующим законом действия. Пусть мы имеем некоторую линейную комбинацию двух произвольных волновых функций φ и ψ . Тогда

$$K(a\varphi + b\psi) = a^*K\varphi + b^*K\psi.$$

Далее, Вигнер показал, что оператор K коммутирует с любым оператором пространственного поворота или отражения R (т. е. с любой операцией симметрии),

$$KR = RK,$$

С помощью любой полной системы независимых волновых функций, соответствующих данному энергетическому уровню, можно построить матрицу, представляющую оператор K . Мы обозначим ее через (K) . В силу нелинейности оператора K правила коммутации для самого оператора K и для матрицы (K) будут различными. Так, если

$$R\varphi_\rho = \sum_{\sigma} R_{\sigma\rho}\varphi_\sigma \quad \text{и} \quad K\varphi_\rho = \sum_{\sigma} (K)_{\sigma\rho}\varphi_\sigma,$$

то

$$KR\varphi_\rho = \sum_{\sigma} R_{\sigma\rho}^* K\varphi_\sigma = \sum_{\sigma\tau} R_{\sigma\rho}^* (K)_{\tau\sigma}\varphi_\tau$$

и

$$RK\varphi_\rho = R \sum_{\sigma} (K)_{\sigma\rho}\varphi_\sigma = \sum_{\sigma\tau} (K)_{\sigma\rho} R_{\tau\sigma}\varphi_\tau.$$

Поскольку $KR = RK$, мы получаем отсюда

$$\sum_{\sigma} R_{\sigma\rho}^* (K)_{\tau\sigma} = \sum_{\sigma} (K)_{\sigma\rho} R_{\tau\sigma}$$

или

$$\{(K)R^*\}_{\tau\rho} = \{R(K)\}_{\tau\rho},$$

т. е.

$$(K)R^* = R(K).$$

(Поскольку оператор R линейный, то нет необходимости вводить различные обозначения для него самого и для соответствующей ему матрицы.)

Вигнер показал, что для четного числа электронов

$$K^2 = +1, \tag{1}$$

а для нечетного числа электронов

$$K^2 = -1. \tag{2}$$

Из соотношения

$$(K)R^* = R(K)$$

получаем

$$(K)^2 R^* (K) = (K)R(K)^2,$$

откуда в обоих случаях имеем

$$R^* (K) = (K)R$$

или

$$R' (K) R = (K), \tag{3}$$

где R' — транспонированная матрица и, в силу унитарности R , $R^*R' = E$.

Соотношения (1), (2) и (3) совпадают с теми, которые были постулированы Фробениусом и Шуром для инвариантной формы G ; мы можем, следовательно, непосредственно воспользо-

ваться их результатами, отождествляя G с (K) . Они показали, что в случае (1), т. е. когда $(K)^2 = E$, независимые векторы, образующие базис представления (или волновые функции, соответствующие данному энергетическому уровню), можно выбрать так, чтобы матрица (K) совпадала с единичной матрицей E , а матрица R (и, следовательно, волновые функции) была вещественной. Таким образом, когда число электронов четно, мы приходим к тем же результатам, что и в отсутствие спина, а линейные матричные элементы

$$\int \varphi_\rho^* \varphi_\sigma V_r d\tau = \int \varphi_\rho \varphi_\sigma V_r d\tau = \frac{1}{2} \int (\varphi_\rho \varphi_\sigma + \varphi_\sigma \varphi_\rho) V_r d\tau$$

преобразуются по представлению $V[\Phi^2]$, как и раньше. В случае (2), когда $(K)^2 = -E$, Фробениус и Шур показали, что независимые векторы, образующие базис представления Φ , размерность которого должна быть четной (скажем, $2n$), можно выбрать следующим образом.

Во-первых, матрица (K) будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} 0 & -E \\ E & 0 \end{pmatrix},$$

где E и 0 — соответственно единичная и нулевая n -мерные матрицы. Это можно записать иначе, положив

$$K\varphi_\rho = \bar{\rho}\varphi_{-\rho},$$

где $\bar{\rho} = +1$, если число ρ положительно, и $\bar{\rho} = -1$, если число ρ отрицательно (положительные значения ρ нумеруют первые n строк и столбцов матрицы представления, отрицательные значения — оставшиеся n строк и столбцов).

Во-вторых, матрицы $R_{\sigma\rho}$, отвечающие поворотам и отражениям группы,

$$\varphi'_\rho = \sum_\sigma R_{\sigma\rho} \varphi_\sigma,$$

можно выбрать в виде

$$R = \begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & A^* \end{pmatrix}$$

или

$$R_{\sigma\rho}^* = \bar{\sigma}\bar{\rho}R_{-\sigma, -\rho}.$$

Далее, из результатов Вигнера следует, что, поскольку функции V_r по его терминологии вещественны (не зависят от спина); то имеет место соотношение

$$(\varphi_\rho, V_r \varphi_\sigma) = (K\varphi_\rho, KV_r \varphi_\sigma)^*,$$

т. е.

$$\int \varphi_{\rho}^* V_r \varphi_{\sigma} d\tau = \int (K\varphi_{\sigma})^* V_r (K\varphi_{\rho}) d\tau.$$

С помощью приведенных выше соотношений получаем

$$\int (K\varphi_{\sigma})^* V_r (K\varphi_{\rho}) d\tau = \int \tilde{\sigma} \varphi_{-\sigma}^* V_r \tilde{\rho} \varphi_{-\rho} d\tau.$$

Следовательно, интегралы должны удовлетворять соотношению

$$\int \varphi_{\rho}^* \varphi_{\sigma} V_r d\tau = \tilde{\rho} \tilde{\sigma} \int \varphi_{-\sigma}^* \varphi_{-\rho} V_r d\tau.$$

Последнее можно переписать в виде

$$\int \varphi_{-\rho}^* \varphi_{\sigma} V_r d\tau = -\tilde{\rho} \tilde{\sigma} \int \varphi_{-\sigma}^* \varphi_{\rho} V_r d\tau$$

или

$$-\tilde{\rho} \int \varphi_{-\rho}^* \varphi_{\sigma} V_r d\tau = \tilde{\sigma} \int \varphi_{-\sigma}^* \varphi_{\rho} V_r d\tau.$$

Вводя сокращенное обозначение

$$\psi_{\rho} = -\tilde{\rho} \varphi_{-\rho}^*,$$

мы получаем

$$\int \psi_{\rho} \varphi_{\rho} V_r d\tau = - \int \psi_{\sigma} \varphi_{\sigma} V_r d\tau = \frac{1}{2} \int (\psi_{\rho} \varphi_{\sigma} - \psi_{\sigma} \varphi_{\rho}) V_r d\tau.$$

Таким образом, если мы покажем, что функции ψ_{ρ} преобразуются по тому же представлению Φ , что и φ_{σ} , мы сможем утверждать, что интегралы преобразуются по представлению $V\{\Phi^2\}$.

Заметим, что $R_{\sigma\rho}^* = \tilde{\sigma} \tilde{\rho} R_{-\sigma, -\rho}$. Соответственно из формул преобразования для электронных функций

$$\varphi'_{\rho} = \sum_{\sigma} R_{\sigma\rho} \varphi_{\sigma}$$

вытекают равенства:

$$\begin{aligned} (\varphi_{\rho}^*)' &= \sum_{\sigma} R_{\sigma\rho}^* \varphi_{\sigma}^* = \\ &= \tilde{\rho} \sum_{\sigma} \tilde{\sigma} R_{-\sigma, -\rho} \varphi_{\sigma}^* = \\ &= \tilde{\rho} \sum_{\sigma} (-\tilde{\sigma}) R_{\sigma, -\rho} \varphi_{-\sigma}^*. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$(\varphi_{-\rho}^*)' = -\tilde{\rho} \sum_{\sigma} (-\tilde{\sigma}) R_{\sigma\rho} \varphi_{-\sigma}^*$$

или

$$-(\tilde{\rho}\varphi_{-\rho}^*)' = \sum_{\rho} R_{\sigma\rho}(-\tilde{\sigma}\varphi_{-\sigma}^*),$$

т. е.

$$\psi_{\rho}' = \sum_{\sigma} R_{\sigma\rho}\psi_{\sigma}$$

и, следовательно, функции $\psi_{\rho} = -\tilde{\rho}\varphi_{-\rho}^*$ действительно преобразуются по представлению Φ . Легко проверить, что

$$\psi_{\rho}'\varphi_{\sigma}' - \psi_{\sigma}'\varphi_{\rho}' = \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (R_{\rho\alpha}R_{\sigma\beta} - R_{\rho\beta}R_{\sigma\alpha}) (\psi_{\rho}\varphi_{\sigma} - \psi_{\sigma}\varphi_{\rho}),$$

так что след представления, базис которого образован функциями $\psi_{\rho}\varphi_{\sigma} - \psi_{\sigma}\varphi_{\rho}$, равен

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (R_{\alpha\alpha}R_{\beta\beta} - R_{\alpha\beta}R_{\beta\alpha}) &= \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha} \sum_{\beta} R_{\beta\beta} - \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha}^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \{ \chi^2(R) - \chi(R^2) \}. \end{aligned}$$

Это есть не что иное, как след антисимметричного произведения $\{\Phi^2\}$.

Итак, мы показали, что для молекул с нечетным числом электронов при учете спина интегралы $\int \psi_{\rho}\varphi_{\sigma}V, d\tau$ и, следовательно, интегралы $\int \varphi_{\rho}^*\varphi_{\sigma}V, d\tau$ преобразуются по представлению $V\{\Phi^2\}$.

3. Доказательство общей теоремы для молекул со спином

Мы видели, что для молекул с четным числом электронов при учете спина результаты, полученные в первой части работы, сохраняются без изменения. Таким образом, остается рассмотреть лишь молекулы с нечетным числом электронов. Их электронные волновые функции при учете спина преобразуются по двузначным неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии; названные представления всех точечных групп указаны в табл. I, и мы ими сейчас воспользуемся.

Таблицы характеров двузначных неприводимых представлений кристаллографических групп D_2 , D_4 , D_6 и O были составлены Бете [5], и мы воспользовались его методом при отыскании характеров групп D_{2p} , D_{2p+1} . Характеры неприводимых представлений группы икосаэдра I (а также групп T и O) были уже получены в работе [6]. Для полноты мы включили в таблицу группы аксиальной симметрии D_{∞} и $C_{\infty v}$, но, следуя

Таблица I. Двухзначные неприводимые представления точечных групп

D_{∞}^r	E	R	$2C(\varphi)$	C_2
$C_{\infty v}^r$	E	R	$2C(\varphi)$	σ_v
$E'_{1/2}$	2	-2	$2 \cos \frac{\varphi}{2}$	0
$E'_{3/2}$	2	-2	$2 \cos \frac{3\varphi}{2}$	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$E'_{\frac{2l+1}{2}}$	2	-2	$2 \cos \frac{(2l+1)\varphi}{2}$	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

$0 < \varphi < 4\pi$

D_{2p+1}^r	E	R	$2C$	⋯	$2C^p$	$2C^{p+1}$	⋯	$2C^{2p}$	$2pC_2$	$2pC_2'$
$C_{2p+1, v}^r$	E	R	$2C$	⋯	$2C^p$	$2C^{p+1}$	⋯	$2C^{2p}$	$2p\sigma_v$	$2p\sigma_v'$
B_1'	1	-1	-1	⋯	$(-1)^p$	1	⋯	$(-1)^{p+1}$	i	$-i$
B_2'	1	-1	-1	⋯	$(-1)^p$	1	⋯	$(-1)^{p+1}$	$-i$	i
E_1'	2	-2	$-2 \cos \omega$	⋯	$(-1)^p 2 \cos p\omega$	$2 \cos \omega$	⋯	$(-1)^{p+1} 2 \cos p\omega$	0	0
E_2'	2	-2	$-2 \cos 2\omega$	⋯	$(-1)^p 2 \cos 2p\omega$	$2 \cos 2\omega$	⋯	$(-1)^{p+1} 2 \cos 2p\omega$	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
E_p'	2	-2	$-2 \cos p\omega$	⋯	$(-1)^p 2 \cos p^2\omega$	$2 \cos p\omega$	⋯	$(-1)^{p+1} 2 \cos p^2\omega$	0	0

$\omega = 2\pi/(2p+1)$

Два комплексно сопряженных представления B_1' и B_2' вместе дают

E_0'	2	-2	-2	⋯	$2(-1)^p$	2	⋯	$2(-1)^{p+1}$	0	0
--------	---	----	----	---	-----------	---	---	---------------	---	---

Продолжение таблицы I

D_{2p}^r	E	R	$2C$	$2C^2$...	C^p	$2C^{p+1}$...	pC_2	pC_2'
$C_{2p, \nu}^r$	E	R	$2C$	$2C^2$...	C^p	$2C^{p+1}$...	$p\sigma_\nu$	$p\sigma_\nu'$
$S_{2p, \nu}^r$	E	R	$2S$	$2S^2$...	S^p	$2S^{p+1}$...	$p\sigma_\nu$	pC_2
$E_{1/2}^r$	2	-2	$2 \cos \frac{\omega}{2}$	$2 \cos \omega$...	0	$-2 \cos \frac{\omega}{2}$...	0	0
$E_{3/2}^r$	2	-2	$2 \cos \frac{3\omega}{2}$	$2 \cos 3\omega$...	0	$-2 \cos \frac{3\omega}{2}$...	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$E_{\frac{2p-1}{2}}^r$	2	-2	$2 \cos \frac{2p-1}{2}\omega$	$2 \cos(2p-1)\omega$...	0	$-2 \cos \frac{2p-1}{2}\omega$...	0	0

$\omega = 2\pi/2p$

T^r	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$4C_3^4$	$4C_3^5$	$6C_2$
E_1^r	2	-2	1	-1	-1	1	0
E_2^r	2	-2	ϵ^*	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	ϵ	0
E_3^r	2	-2	ϵ	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	ϵ^*	0

$\epsilon = e^{2\pi i/3}$

Два комплексно сопряженных представления E_2^r и E_3^r вместе дают

G'	4	-4	-1	+1	+1	-1	0
------	---	----	----	----	----	----	---

O^r	E	R	$8C_3$	$8C_3^2$	$6C_4^2$	$12C_2$	$6C_4$	$6C_4^3$
T_d^r	E	R	$8C_3$	$8C_3^2$	$6S_4^2$	12σ	$6S_4$	$6S_4^3$
E_1^r	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
E_2^r	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

Продолжение таблицы 1

I'	E	R	$12C_5$	$12C_5^2$	$12C_5^3$	$12C_5^4$	$20C_3$	$20C_3^2$	$30C_2$
E'_1	2	-2	$\frac{1-\sqrt{5}}{2}$	$\frac{-1-\sqrt{5}}{2}$	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	$\frac{-1+\sqrt{5}}{2}$	1	-1	0
E'_2	2	-2	$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$	$\frac{-1+\sqrt{5}}{2}$	$\frac{1-\sqrt{5}}{2}$	$\frac{-1-\sqrt{5}}{2}$	1	-1	0
G'	4	-4	1	-1	1	-1	-1	1	0
I'	6	-6	-1	1	-1	1	0	0	0

работам [5] и [7], мы не включили в таблицу характеры тех групп, которые представляют собой прямые произведения одной из групп, уже имеющих в таблице, и инверсии или отражения. Действительно, представления этих групп легко получить непосредственно. Следуя Бете, введем новый элемент симметрии R , обозначающий поворот на угол 2π вокруг любой из осей молекулы и коммутирующий со всеми элементами группы. Добавляя его к исходной группе симметрии, мы получаем двойную группу, которую будем обозначать индексом r , приписываемым к символу простой группы. Следует отметить, что двойная группа не равна прямому произведению элемента R на исходную группу, поскольку меняются и соотношения между ее элементами. Так, например, в группе D'_{2p} мы имеем $C_2^2 = R$, а в группе D_{2p} $C_2^2 = E$, где C_2 — поворот на угол π относительно одной из двух осей второго порядка. Двухзначные представления группы симметрии становятся теперь однозначными представлениями двойной группы симметрии, и характеры их вычисляются обычным образом.

Для доказательства теоремы нужно выяснить, существует ли для молекулы данной симметрии хотя бы один набор не полностью симметричных смещений, преобразующийся по такому представлению V , что произведение $V\{\Phi^2\}$ содержит единичное представление; при этом Φ есть любое двухзначное представление данной группы симметрии. Как и раньше, представление V не может быть единичным, так как мы всегда считаем, что молекула устойчива относительно всех полностью симметричных смещений. Легко показать (см. ниже), что антисимметричное произведение любого двумерного представления самого на себя равно единичному представлению. Соответственно произведение $V\{\Phi^2\}$ не может содержать единичного представления, если само представление V — не единичное. Таким образом, надо рассмот-

реть антисимметричные произведения только тех представлений, размерность которых больше двух; эти произведения приведены в табл. II.

Таблица II

Группа	Антисимметричное произведение двузначных представлений с кратностью вырождения, большей двух
T	$\{G'^2\} = A + E + F$
T_h	$\{G'_g{}^2\} = \{G'_u{}^2\} = A_g + E_g + F_g$
T_d и O	$\{G'^2\} = A_1 + E + F_2$
O_h	$\{G'_g{}^2\} = \{G'_u{}^2\} = A_{1g} + E_g + F_{2g}$
I	$\{G'^2\} = A + H; \{I'^2\} = A + G + 2H$
I_h	$\{G'_g{}^2\} = \{G'_u{}^2\} = A_g + H_g; \{I'_g{}^2\} = \{I'_u{}^2\} = A_g + G_g + 2H_g$

Отмеченное выше свойство двумерных представлений можно установить следующим образом. Характер антисимметричного произведения для любого элемента R равен

$$\{\chi^2\}(R) = \frac{1}{2} (\chi^2(R) - \chi(R^2)).$$

Если R есть матрица второго порядка,

$$R = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix},$$

то

$$R^2 = \begin{pmatrix} a_{11}^2 + a_{12}a_{21} & (a_{11} + a_{22})a_{12} \\ (a_{11} + a_{22})a_{21} & a_{12}a_{21} + a_{22}^2 \end{pmatrix}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \chi(R) &= a_{11} + a_{22}, \\ \chi^2(R) &= a_{11}^2 + a_{22}^2 + 2a_{11}a_{22}, \\ \chi(R^2) &= a_{11}^2 + a_{22}^2 + 2a_{12}a_{21} \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\{\chi^2\}(R) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = \det(R).$$

Определитель двумерной матрицы всегда равен $+1$, так как ее всегда можно представить в виде произведения матрицы чистого поворота на матрицу инверсии,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

а определитель любой из них равен $+1$. Итак, двукратное вырождение не приводит к неустойчивости молекулы, содержащей нечетное число электронов со спином.

Пользуясь теперь таблицей нормальных смещений для всех возможных симметричных молекул (см. табл. I предыдущей статьи), легко убедиться в справедливости данной выше формулировки теоремы. Например, антисимметричные произведения G' или I' — двузначных представлений группы I , размерности которых больше двух, — всегда содержат представление H , и для молекулы с симметрией I всегда имеется хотя бы один набор нормальных смещений, преобразующихся по представлению H . Следовательно, произведения $H\{G'^2\}$ и $H\{I'^2\}$ всегда содержат единичное представление, и молекула с нечетным числом электронов со спином должна быть неустойчивой в любом электронном состоянии, кратность вырождения которого больше двух.

4. Величина спиновых эффектов *)

Обратимся теперь к количественной оценке спиновых эффектов. Для этой цели надо посмотреть, как изменяются при смещениях ядер значения двух энергий взаимодействия — электростатической и спин-орбитальной (ответственной за мультиплетное расщепление). При этом достаточно ограничиться только сравнением порядков величины.

Рассмотрим сначала невырожденное орбитальное состояние, которому соответствует некоторая симметричная конфигурация ядер, устойчивая при учете одного лишь электростатического взаимодействия. Тогда зависимость электростатической энергии от любой из нормальных координат d можно аппроксимировать параболической формулой:

$$\epsilon = \alpha d^2.$$

Постоянную α можно оценить, зная энергию связи ϵ_0 . Действи-

*) Аргументация, изложенная в настоящем разделе, принадлежит Э. Теллеру.

тельно, пусть r есть величина порядка равновесного расстояния между ядрами; тогда

$$\varepsilon_0 = \alpha r^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{\varepsilon_0}{r^2}.$$

Пусть теперь рассматриваемое состояние, не вырожденное по орбитальному моменту, вырождено по спину. Для равновесной симметричной конфигурации спин-орбитальное взаимодействие приведет к расщеплению исходного энергетического уровня в мультиплет. Поскольку орбитальное состояние не вырождено и, следовательно, магнитный момент в нем отсутствует, мультиплетное расщепление будет мало, порядка

$$\varepsilon_1 = \frac{I^2}{\Delta E},$$

где I — оператор спин-орбитального взаимодействия, а ΔE — энергетическое расстояние между орбитальными состояниями, для которых матричные элементы оператора I отличны от нуля. В силу симметрии низший уровень мультиплета может все же оставаться вырожденным. Пусть кратность этого вырождения больше двух. Тогда, согласно нашей теореме, при малых смещениях ядер произойдет линейное расщепление основного состояния. Выясним теперь, может ли эта зависимость энергии спин-орбитального взаимодействия от смещений ядер привести к заметной неустойчивости исходной равновесной конфигурации ядер. Для ответа на поставленный вопрос нужно сравнить порядки величин спин-орбитальной и электростатической энергий (последняя описывается упомянутой выше параболой). Зависимость энергии спин-орбитального взаимодействия от нормальной координаты d можно аппроксимировать линейным соотношением:

$$\varepsilon = \beta d.$$

Постоянную β можно оценить, вновь рассматривая расстояния r порядка равновесного междуатомного. Даже при совмещении атомов энергия спин-орбитального взаимодействия не может измениться более чем на величину полного расщепления в мультиплете. Следовательно, можно положить

$$\varepsilon_1 = \beta r \quad \text{или} \quad \beta = \frac{\varepsilon_1}{r}.$$

Таким образом, для изменений энергии электростатического и спин-орбитального взаимодействий мы имеем соответственно

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{r^2} d^2$$

и

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1}{r} d.$$

Видно, что при малых смещениях d энергия спин-орбитального взаимодействия изменяется сильнее, чем электростатическая, в случае больших смещений ситуация обратная. Иначе говоря, при больших смещениях зависимость каждого из подуровней мультиплета от величины d может быть приближенно представлена параболой, минимум которой слегка сдвинут относительно своего первоначального положения (рис. 1). Приравнявая



Рис. 1.

оба изменения энергии, мы можем грубо оценить величину d смещения положения равновесия, вызванного спин-орбитальным взаимодействием:

$$d = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} r;$$

это составляет чрезвычайно малую долю межуатомного расстояния. Если принять, что энергия связи ε_0 равна $1 \text{ эв} = 8000 \text{ см}^{-1}$, а величина мультиплетного расщепления $\varepsilon_1 \approx 1 \text{ см}^{-1}$, то смещение d будет порядка 10^{-4} \AA . Иначе говоря, изменение конфигурации оказывается, вообще говоря, столь незначительным, что оно может быть замаскировано даже нулевыми колебаниями ядер. Таким образом, практически в этом случае спин-орбитальное взаимодействие не приводит к неустойчивости исходной конфигурации.

Есть еще одна возможность. Она состоит в том, что хотя низшее состояние мультиплета устойчиво и не расщепляется, тем не менее оно могло бы стать неустойчивым, если бы при малых смещениях ядер соответствующий ему энергетический уровень пересек один из возмущенных высших подуровней мультиплета. Из сказанного выше, однако, сразу же следует, что такое пересечение парабол, принадлежащих различным подуровням мультиплета, невозможно. Таким образом, спиновые силы никогда не могут привести к неустойчивости состояния, не возбужденного по орбитальному моменту.

Рассмотрим теперь состояние, вырожденное по орбитальному моменту, и исследуем, может ли конфигурация ядер, неустойчивая в отсутствие спина, стать устойчивой при учете спиновых взаимодействий. В этом случае мультиплетное расщепление больше, поскольку оно пропорционально первой степени оператора энергии спин-орбитального взаимодействия I . Пусть в рассматриваемой симметричной конфигурации ядер нижнее состояние мультиплета устойчиво, будучи либо невырожденным, либо вырожденным лишь двукратно. В силу орбитальной неустойчивости энергии некоторых высших подуровней мультиплета будут линейно зависеть от смещения ядер d :

$$\varepsilon = \beta d.$$

Для больших смещений r это изменение будет порядка энергии связи ε_0 (т. е. порядка разности энергий различных мультиплетов):

$$\varepsilon_0 = \beta r.$$

Легко оценить теперь расстояние d , на котором этот линейно зависящий от d подуровень пересечет параболу, связанную с нижшим подуровнем мультиплета. Из рис. 2 видно, что это расстояние не превосходит

$$d = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} r,$$

что снова во много раз меньше равновесных расстояний между ядрами (можно взять, например, $\varepsilon_1 = 100 \text{ см}^{-1}$). На этот раз, однако, смещение d больше, чем для невырожденного состояния (см. выше). Таким образом, в особых условиях, когда энергия спин-орбитального взаимодействия велика (сравнима с энергией связи), симметричная конфигурация может стать устойчивой, даже если электронное состояние вырождено по орбитальному моменту; спин-орбитальное взаимодействие, однако, не может привести к неустойчивости состояния, устойчивого в отсутствие спина.

5. Заключение

В заключение кратко обсудим, в какой мере наша теорема применима к кристаллам. Бете [5] исследовал расщепление вырожденных состояний атомов, помещенных в кристаллическое поле, а также дальнейшее расщепление, вызванное понижением симметрии кристалла. Весь кристалл можно рассматривать также как одну молекулу и применять к нему нашу теорему.

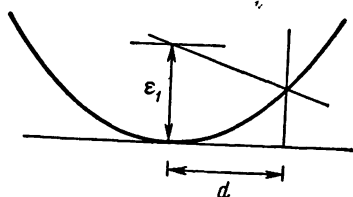


Рис. 2.

При этом возникает вопрос, почему орбитальное вырождение внутренних оболочек в парамагнитных кристаллах, например, в ионных солях редкоземельных элементов, не приводит к неустойчивости кристаллической решетки. Это может происходить по двум причинам. Во-первых, с помощью рассуждений, аналогичных изложенным выше, можно показать, что линейное расщепление уровней внутренних оболочек столь мало по сравнению с энергией связи кристалла, что связанное с ним изменение равновесной конфигурации пренебрежимо мало. Во-вторых, следует отметить, что величина линейного расщепления внутренних уровней — порядка возмущения, связанного с возможностью обмена внутренними электронами между различными атомами кристалла, т. е. с возможностью движения этих электронов через кристалл. Эти трансляционные эффекты не учитывались ни в работе Бете, ни при доказательстве нашей теоремы. Для учета их нужно рассматривать полную пространственную группу кристалла, тогда как в работе Бете и в настоящей работе рассмотрение было явно ограничено группами симметрии, оставляющими инвариантной одну из точек системы.

Выводы

Показано, что если данной конфигурации ядер нелинейной многоатомной молекулы отвечает электронное состояние, вырожденное по спину, то эта конфигурация не может быть устойчивой. Исключение составляет случай особого двукратного вырождения, возможного только в молекулах с нечетным числом электронов. Показано, далее, что неустойчивость, связанная только со спиновым вырождением, менее важна, нежели неустойчивость при орбитальном вырождении, рассмотренная в части I. В табл. I приведены характеры неприводимых двузначных представлений всех точечных групп. Эти данные могут быть полезными при исследовании электронных состояний многоатомных молекул, содержащих нечетное число электронов со спином.

Литература

1. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 5.)
2. H. A. Kramers, Proc. Acad. Sci. Amst. 33, 959 (1930).
3. E. Wigner, Gött. Nachricht, 546 (1932).
4. G. Frobenius, Schur, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., 186 (1906).
5. H. A. Bethe, Ann. Physik, Lpz. 3, 133 (1929).
6. G. Frobenius, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., 339 (1899).
7. L. Tisza, Z. Physik 82, 48 (1933).

ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ ОТНОСИТЕЛЬНО ИНВЕРСИИ ВРЕМЕНИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОВ

(Phys. Rev. 52, 361, 1937)

В приближениях Хартри и Фока состояние электронов в кристалле можно описать, задавая одноэлектронные волновые функции и одноэлектронные энергии; последние обладают зонной структурой. Известно, что кроме «слияния» зон, обусловленного пространственной симметрией кристалла, добавочное слияние может быть вызвано тем, что гамильтониан задачи вещественен. В настоящей работе выведен критерий, облегчающий решение вопроса о том, когда и как возникает такое добавочное вырождение. Для ряда случаев явно указаны следствия вещественности гамильтониана. Отмечено, что аналогичное слияние зон имеет место и в теории спектров частот нормальных колебаний кристаллов.

Поскольку значительная часть исследований, относящихся к электронной теории металлов, основана в настоящее время на теории зон Бриллюэна, т. е. на модели почти свободных электронов или на приближении Хартри — с учетом обмена или без него, — желательно иметь ясное понимание свойств волновых функций и энергетических спектров, получающихся в приближении этого типа. Одно такое важное свойство, а именно, слияние энергетических зон вследствие симметрии кристалла, было недавно рассмотрено Баукартом, Смолуховским и Вигнером [1]. Названные авторы отметили также, что иногда вещественность гамильтониана задачи приводит к дополнительному вырождению уровней волновых функций. Хунд показал [2], что в гексагональных кристаллах с плотной упаковкой это свойство вещественности приводит к важным случаям вырождения волновых функций с одинаковыми волновыми векторами. Мы можем назвать «случайным» любое вырождение волновых функций с одним и тем же волновым вектором, которое не навязывается ни условиями пространственной симметрии, ни вещественностью гамильтониана. В настоящей работе дается общая теория вырождения, обусловленного вещественностью гамильтониана; случайному вырождению будет посвящена следующая статья.

В приближении Хартри для кристалла одноэлектронные волновые функции ψ_i удовлетворяют уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi_i = E_i\psi_i,$$

где потенциальная энергия $V(\mathbf{r})$ обусловлена полем положительных ядер и распределенным зарядом всех электронов. Функция $V(\mathbf{r})$ обладает всеми свойствами периодичности и симметрии решетки.

В приближении Фока функции ψ_i удовлетворяют уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V - A\right)\psi_i = E_i\psi_i,$$

где величина V определена так же, как и выше, а A представляет собой обменный оператор Фока. Нетрудно показать, что существуют решения уравнений Фока, для которых операторы V и A обладают всеми свойствами периодичности и симметрии данной решетки ядер и для которых оператор A , так же как и V , является вещественным, т. е. переводит любую вещественную волновую функцию в вещественную же. Мы ограничимся рассмотрением только тех решений уравнений Фока, для которых операторы V и A обладают указанными свойствами симметрии и вещественности. Дальнейшие рассуждения будут в равной мере применимы к собственным функциям и собственным значениям любого вещественного гамильтониана, инвариантного относительно преобразований пространственной группы кристалла. В частности, наши результаты будут справедливы и для одноэлектронных функций ψ_i и энергий E_i , получающихся при решении уравнений Хартри или Фока.

Как известно, волновые функции электрона, движущегося в трижды периодическом силовом поле кристаллической решетки, можно выбрать так, чтобы они вместе с тем были и собственными функциями трех операторов трансляции (на соответствующие периоды решетки); при этом их можно записать в виде

$$\psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}},$$

где $u_{\mathbf{k}}$ — периодическая функция координат с периодами решетки. Вектор \mathbf{k} здесь определен с точностью до слагаемого вида $2\pi \times$ (любой вектор обратной решетки). Наименьший по модулю вектор \mathbf{k} , с которым данную волновую функцию можно представить в указанной форме, называется «приведенным». В дальнейшем мы будем называть его просто «волновым вектором».

Рассмотрим совокупность всех волновых векторов \mathbf{k} , обладающих следующим свойством: добавляя к любому из них век-

тор обратной решетки, умноженный на 2π , невозможно получить вектор, меньший по модулю. Эта совокупность векторов будет заполнять внутренний объем и поверхность многогранника, называемого зоной Бриллюэна (в дальнейшем будем обозначать сокращенно з.Б.). Любая точка k на поверхности з.Б. получается из одной или нескольких других точек, k' , на поверхности з.Б. с помощью трансляций на вектор обратной решетки (умноженный на 2π); удобно считать, что любая функция вида $\exp(ik \cdot r) u_k$ имеет тот же волновой вектор, что и другая функция вида $\exp(ik' \cdot r) u_{k'}$, при указанных значениях k и k' . Иными словами, мы будем говорить, что волновые функции имеют одинаковые волновые векторы, если они принадлежат одинаковым собственным значениям операторов трансляции.

Ниже мы будем на равных правах употреблять термины «линейное многообразие» и «подпространство Гильбертова пространства» для обозначения совокупности всех линейных комбинаций любого заданного набора волновых функций; совокупность всех линейных комбинаций волновых функций из нескольких линейных многообразий мы будем называть «подпространством, натянутым на эти многообразия». Символом (ψ_1, ψ_2) будет обозначаться скалярное произведение $\int \int \int \psi_1^* \psi_2 d\tau$ любых двух волновых функций ψ_1 и ψ_2 .

Задача о вырождении различных собственных функций из-за вещественности гамильтониана была в общем случае рассмотрена Вигнером [3]. Это вырождение (равно как и вырождение, обусловленное пространственной симметрией гамильтониана) оказывается связанным со свойствами различных представлений группы пространственной симметрии гамильтониана. В настоящей задаче роль последней играет пространственная группа кристалла. Зейтц [4] доказал несколько математических теорем относительно неприводимых представлений пространственных групп. Полезно отметить следующие факты, указанные в работах [1, 3, 4].

Совокупность всех преобразований пространственной группы, переводящих каждую волновую функцию с заданным волновым вектором k в ту же или другую волновую функцию с тем же волновым вектором, образует подгруппу G^k пространственной группы. Ее называют «группой волнового вектора». Обозначим через σ^k многообразие волновых функций с волновым вектором k и выделим натянутое на него подпространство, а также $(M-1)$ других подпространств, натянутых на многообразия, получающиеся из σ^k под действием элементов пространственной группы кристалла. Пусть эти подпространства приводят группу G^k . Тогда при всех преобразованиях пространственной группы это

подпространство, натянутое на σ^h , будет неприводимо преобразовываться само в себя. Набор волновых векторов, входящих в неприводимое представление пространственной группы, можно назвать «звездой» представления.

Для всех точек k в пространстве волновых векторов, кроме лежащих на некоторых определенных плоскостях, линиях или в изолированных точках з. Б., группа G^h состоит из одной только группы трансляций, так что для любого вектора из указанного класса все представления G^h эквивалентны и одномерны. Для векторов k , лежащих в некоторых определенных плоскостях (за исключением отдельных линий и точек), группа G^h может включать, помимо трансляций, еще плоскости отражения и скольжения. В отдельных изолированных точках з. Б. или на некоторых определенных линиях могут появиться еще добавочные элементы симметрии, что приводит к возникновению многомерных представлений G^h .

Выводы Вигнера основаны на следующем факте: если гамильтониан задачи вещественен, то выражение, комплексно сопряженное с любой собственной функцией, также будет собственной функцией с той же самой энергией. Операцию комплексного сопряжения следует интерпретировать как преобразование, которое переводит волновую функцию данного состояния системы из одной системы отсчета в другую, отличающуюся от первой только изменением направления времени. Вигнер показывает, что если в произвольном линейном многообразии собственных функций представление пространственной группы симметрии неприводимо и эквивалентно представлению, реализуемому только вещественными матрицами, то волновым функциям данного многообразия будут, вообще говоря, отвечать собственные значения энергии, отличные от всех остальных; напротив, неприводимое многообразие, в котором невозможно задать вещественное представление, всегда должно отвечать той же энергии, что и комплексно сопряженное многообразие. Последнее будет линейно независимо от исходного, и представление D^* группы симметрии в нем может быть как эквивалентно, так и неэквивалентно исходному представлению D^*).

Удобно иметь критерий, с помощью которого, зная правила умножения элементов группы и их характеры в любом неприводимом представлении, можно было бы выяснить, какая из трех возможностей реализуется: является ли это представление неэквивалентным своему комплексно сопряженному, или экви-

*) Эти утверждения справедливы, если, как в рассматриваемом случае, волновая функция не включает спиновых переменных. При учете спина операция инверсии времени принимает более сложный вид.

валентным, но таким, что его нельзя преобразовать к вещественной форме, или же это представление можно преобразовать к вещественной форме. Такой критерий можно получить, используя теорему, доказанную впервые Фробениусом и Шуром [5]. Она гласит: если D есть какое-либо неприводимое представление конечной группы G порядка N и если $\chi_D(R)$ есть характер элемента R в этом представлении D , то

$$\sum \chi_D(T^2) = \begin{cases} N, & \text{если } D \text{ эквивалентно представлению,} \\ & \text{реализуемому вещественными матри-} \\ & \text{цами;} \\ 0, & \text{если представления } D \text{ и } D^* \text{ неэквива-} \\ & \text{лентны;} \\ -N, & \text{если } D \text{ эквивалентно } D^*, \text{ но не эквива-} \\ & \text{лентно никакому представлению, по-} \\ & \text{строенному целиком из вещественных} \\ & \text{матриц.} \end{cases} \quad (1)$$

Суммирование в (1) проводится по всем элементам T группы G . Мы будем называть первую возможность случаем (а), вторую — случаем (б) и третью — случаем (в).

Чтобы применить этот результат к произвольной пространственной группе, заменим ее другой группой, содержащей те же элементы с теми же правилами умножения, но с одним исключением: ν -я степень любой трансляции должна давать теперь тождественное преобразование. Новая группа содержит конечное число элементов, так что суммирование по T в формуле (1) можно выполнить. Пусть, как обычно, пространство представления состоит из всех волновых функций, остающихся неизменными после ν трансляций на любой из основных векторов решетки. Тогда все представления пространственной группы будут идентичны соответствующим представлениям конечной группы. Определим смежный класс, отвечающий некоторому элементу Q_0 , как совокупность произведений вида $Q_i = Q_0 t_i$, где t_i — некоторый элемент группы трансляций. Тогда элемент $Q_i^2 = Q_0^2 (Q_0^{-1} t_i Q_0) t_i$ будет принадлежать смежному классу, отвечающему Q_0^2 . Суммирование по всем элементам группы Q_i можно разбить на суммирование по элементам t_i и по различным смежным классам, соответствующим преобразованиям точечной группы Q . Выберем базис, в котором группа трансляций приведена. Тогда

$$\sum_{Q_i} \chi_D(Q_i^2) = \sum_{k, \mu} \sum_Q \sum_{t_i} [\psi_{k\mu}, Q_0^2 \exp(-ik \cdot (Qt_i + t_i)) \psi_{k\mu}],$$

причем оператор t_i преобразует вектор r в $r - t_i$, а индекс μ нумерует различные базисные функции, если две или более из них имеют один и тот же волновой вектор k . Сумма по k берется, конечно, по всем волновым векторам звезды представления D . Далее,

$$\sum_{t_i} \exp(-ik \cdot (Qt_i + t_i)) = \sum_{t_i} \exp(-i(Q^{-1}k + k) \cdot t_i) = \begin{cases} 0, & \text{если } Q^{-1}k \neq -k + 2\pi g, \\ v^3, & \text{если } Q^{-1}k = -k + 2\pi g. \end{cases}$$

Здесь g есть произвольный вектор обратной решетки. Далее, поскольку все векторы звезды эквивалентны, все члены в сумме по k , которая должна вычисляться в последнюю очередь, одинаковы. Поэтому, если h есть порядок макроскопической группы симметрии, а M — число различных волновых векторов в звезде представления D , то формула (1) принимает вид

$$\sum_Q \sum_{\mu} (\psi_{k\mu}, Q_0^2 \psi_{k\mu}) = \pm h/M \text{ или } 0. \quad (2)$$

При этом в сумме по элементам точечной группы Q надо учитывать лишь те преобразования, которые переводят k в вектор, эквивалентный $-k$; под Q_0 понимается какой-нибудь один из элементов пространственной группы, входящих в смежный класс, отвечающий элементу Q . Нужно брать только один волновой вектор звезды. Применение формулы (2) разбивается на несколько этапов, указанных ниже.

Определяем неприводимое представление подгруппы G^h .

Отбираем те операторы Q точечной группы кристалла, которые переводят k в вектор, эквивалентный $-k$.

Каждому оператору Q , выбранному таким образом, сопоставляем смежный класс элементов пространственной группы; из каждого такого смежного класса произвольно выбираем один элемент пространственной группы, Q_0 .

Вычисляем характеры всех элементов Q_0^2 в неприводимом представлении подгруппы G^h и суммируем по различным элементам Q_0 . Получится одно из трех значений: h/M , 0 или $-h/M$. Соответственно для неприводимого представления пространственной группы, частью которого является взятое выше неприводимое представление подгруппы G^h , мы имеем случай (а), (б) или (в).

Когда вектору k отвечает точка общего типа в з. Б., G^h есть группа трансляций, и если существует преобразование Q , переводящее k в волновой вектор, эквивалентный $-k$, то оно может быть только инверсией. В таком случае элемент Q_0^2 представ-

ляет собой тождественное преобразование и в формуле (2) должен стоять знак плюс. Поэтому в общей точке з.Б. осуществляется одна из двух возможностей: либо представления D и D^* имеют различные звезды, либо D можно преобразовать к вещественному виду. В обоих этих случаях симметрия относительно обращения времени никак не может привести к вырождению двух волновых функций с одинаковыми волновыми векторами k .

Посмотрим теперь, что может случиться, когда k есть произвольная точка на некоторой плоскости в з.Б. При этом всякое преобразование Q , переводящее k в точку, эквивалентную $-k$, переводит и любую другую точку k' данной плоскости в точку, эквивалентную $-k'$. Есть только два точечных преобразования Q , которые могут перевести любую точку плоскости в точку, эквивалентную ее обратной. Это — инверсия J и поворот C_2 вокруг оси второго порядка, перпендикулярной к данной плоскости. Если ни одной из таких операций не имеется, то представления D и D^* должны быть, конечно, неэквивалентными и звезды их будут различными. Если же звезды представлений D и D^* одинаковы, то связь между D и D^* дается в табл. I. В первом

Таблица I

Q_0	Связь между D и D^*
J	(а)
C_2	(а)
\bar{C}_2	(а), (в)
C_2, J	(а)
\bar{C}_2, J	(а), (б)

столбце ее указаны представители смежных классов — по одному для каждого из преобразований точечной группы, переводящего k в волновой вектор, эквивалентный $-k$. Все представления пространственной группы, принадлежащие звезде k , относятся к типам, обозначенным буквами во втором столбце. В третьей и последней строках первые буквы относятся к случаю, когда точка k лежит на плоскости внутри з.Б., а вторые буквы — к случаю, когда k лежит на границе з.Б. Символы J , C_2 обозначают, соответственно, инверсию и собственное вращение на угол π вокруг некоторой оси. Символом \bar{C}_2 обозначена винтовая ось второго порядка, обладающая следующим свойством: ни

один из элементов $\bar{C}_2 t$ того же смежного класса, что и \bar{C}_2 , не есть собственное вращение (без трансляции).

Итак, табл. I показывает следующее. Во-первых, если грань з. Б. перпендикулярна к винтовой оси второго порядка, в смежном классе которой нет ни одного собственного вращения на угол π , то в точках этой грани энергетические зоны должны попарно сливаться. Во-вторых, ни при каких других обстоятельствах условия симметрии и вещественности гамильтониана H не приводят к вырождению двух собственных функций с одним и тем же вектором k , отвечающим общей точке плоскости симметрии.

Пусть теперь вектор k отвечает произвольной точке на оси симметрии. При этом число различных способов построения группы G^k столь велико, что перечислять их все неудобно. Однако, если вектору k отвечает внутренняя точка з. Б., то ситуация значительно упрощается по сравнению со случаем, когда рассматриваемая ось лежит на грани з. Б. Для такой внутренней точки легко выяснить, могут ли реализоваться представления типов (б) и (в). Рассмотрим одно из слагаемых $(\psi_{km}, Q_0^2 \psi_{km})$, входящих в формулу (2). Если оно не равно $+1$, то либо $Q^2 \neq E$, т. е. квадрат данного элемента точечной группы Q не есть единичное преобразование, либо $Q_0^2 = t$, где t — трансляция в направлении, перпендикулярном к k . Вторая возможность в данном случае исключается, ибо элемент Q переводит любой вектор, параллельный k , в вектор, направленный противоположным образом (в случае, когда вектору k отвечает точка на грани з. Б., это было бы не обязательно). Теперь нетрудно проверить следующее. Единственного вида элементы Q , встречающиеся в любых кристаллических группах и обладающие теми свойствами, что, во-первых, $Q^2 \neq E$ и, во-вторых, существует направление в пространстве, которое Q преобразует в противоположное, таковы:

$$Q = S_4, \quad \text{что дает } Q^2 = C_2;$$

$$Q = S_6 \text{ или } S_3, \quad \text{что дает } Q^2 = C_3.$$

Здесь символы C_2 и C_3 обозначают, соответственно, собственные вращения вокруг осей второго и третьего порядка, а S_3 , S_4 и S_6 — вращения вокруг осей третьего, четвертого и шестого порядка, сопровождаемые отражениями в плоскостях, перпендикулярных к оси вращения. Пусть вектор k отвечает общей точке на оси симметрии внутри з. Б. Тогда, как легко убедиться, вклад от положительных членов в левой части (2) всегда должен перевешивать вклад от комплексных и отрицательных членов, за исключением шести случаев, приведенных в табл. II. Это

означает, что если вектору \mathbf{k} , чья звезда содержит $-\mathbf{k}$, соответствует точка рассматриваемого типа, то все представления пространственной группы, принадлежащие данной звезде, относятся к типу (а). Исключение составляют случаи, когда совокупность элементов Q , преобразующих \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$, точно совпадает с одной из указанных в табл. II. Во всех приведенных вариантах некоторые из представлений, имеющих звезду \mathbf{k} , относятся к типу

Таблица II

Q	Связь между D и D*
J, 2S ₆	(а) или (б)
J, 2S ₆ , 2S ₃ , S ₂	(а) или (б)
S ₂ , 2S ₃	(а) или (б)
2S ₄	(а) или (в)
J, S ₂ , 2S ₄	(а) или (б)
2C ₂ , 2S ₄	(а) или (б)

(а), а некоторые — к одному из других типов. По этой причине символ (а) входит всюду во втором столбце.

Можно заметить, что для всех строк табл. II, кроме последней, подгруппа $G^{\mathbf{k}}$ оказывается циклической. Поэтому мы можем сказать, что когда вектору \mathbf{k} отвечает точка на оси третьего, четвертого или шестого порядка и группа $C^{\mathbf{k}}$ не циклическая, то возможен только случай (а); иначе говоря, возможен только случай (а), если через рассматриваемую ось проходит плоскость отражения. Далее, если пространственная группа включает инверсию и вектору \mathbf{k} отвечает точка на оси второго порядка, то также реализуется только случай (а).

В заключение следует отметить, что приведенные выше результаты имеют значение не только для энергетического спектра электронов в кристалле, но также и для распределения частот нормальных колебаний кристалла. Действительно, можно показать, что нормальные колебания кристалла соответствуют базисным векторам вещественного представления пространственной группы кристалла; при этом все нормальные колебания, принадлежащие представлению, неприводимому в поле вещественных чисел (хотя, может быть, и приводимому в комплексной области), должны иметь одну и ту же частоту (ср. [6]). Таким образом, с математической точки зрения теория нормальных колебаний и их частот в точности аналогична теории

электронных волновых функций и их энергий. Частоту можно представить как функцию волнового вектора, и слияние двух или более из этих частотных полос будет происходить при тех значениях k , при которых группа G^h имеет многомерные представления (т. е. имеют место случаи (б) или (в)).

Литература

1. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936). (См перевод в этом сборнике, статья № 4.)
2. F. Hund, Z. Physik 99, 119 (1936).
3. E. Wigner, Gött. Nachricht., 546 (1932).
4. F. Seitz, Ann. of Math 37, 17 (1936)
5. G. Frobenius, I. Schur, Berl. Ber., 186 (1906).
6. E. Wigner, Gött. Nachricht., 133 (1930). (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)

СЛУЧАЙНОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОНАХ КРИСТАЛЛОВ

(Phys. Rev. 52, 365, 1937)

Исследованы обстоятельства, при которых две волновые функции, входящие в решения Хартри или Фока для кристалла, могут отвечать одинаковым значениям энергии при одинаковых волновых векторах. Показано, что вырождения волновых функций как с одинаковыми, так и с различными свойствами симметрии следует ожидать довольно часто. Выяснены некоторые качественные особенности характера изменения энергии как функции волнового вектора вблизи точек вырождения. Все результаты настоящей работы, как и предыдущей, в равной мере применимы и к спектру частот нормальных колебаний кристалла.

В предыдущих работах [1]*) и [2]**) были выяснены некоторые свойства волновых функций и значений энергии электрона, движущегося в периодическом поле кристаллической решетки. Эти свойства были обусловлены симметрией кристалла и вещественностью гамильтониана. В настоящей работе будут рассмотрены следующие два вопроса.

1) Как часто можно ожидать случайного вырождения двух одноэлектронных волновых функций с одинаковыми волновыми векторами? «Случайным» мы называем вырождение, не навязанное условиями симметрии и вещественности гамильтониана.

2) Пусть в точке k волновые функции двух или более зон вырождены — случайно или в силу условий симметрии и вещественности гамильтониана. Какова будет зависимость энергии от волнового вектора вблизи точки k ?

Исследование, необходимое для ответа на эти вопросы, довольно утомительно. Однако, несмотря на это, равно как и на то, что в приближенной теории, возможно, не стоит беспокоиться относительно столь тонких деталей, дальнейшие соображения могут дать полезное представление о структуре энергетических зон металлов, особенно многовалентных. В частности, есть надежда, что удастся облегчить и сделать более надежным полное

*) В дальнейшем обозначается как БСВ.

***) Далее обозначается как работа I.

определение энергии как функции волнового вектора путем интерполяции результатов расчетов типа Вигнера — Зейтца — Слэтера. Результаты настоящей работы (как и результаты, полученные в работе I) применимы также и к спектру частот нормальных колебаний кристалла; однако явное вычисление этих частот еще не продвинулось в такой степени, как расчет электронных зон *).

Мы пользуемся теми же обозначениями, что и в работе I. Введем, кроме того, символ $[M^1, M^2]$, обозначающий подпространство Гильбертова пространства, натянутое одновременно на два каких-нибудь линейных многообразия волновых функций M^1 и M^2 .

1. Предварительные определения

Для того чтобы рассмотреть случайное вырождение, необходимо сначала сгруппировать все собственные функции, обязательно вырожденные из-за симметрии и вещественности гамилтониана. Пусть ψ_k^i есть произвольная собственная функция с волновым вектором k и энергией $E^i(k)$. Подвергая ψ_k^i преобразованиям пространственной группы, а также преобразованию комплексного сопряжения K , мы построим линейное многообразие, все члены которого представляют собой собственные функции H с энергией $E^i(k)$. Такое линейное многообразие собственных функций, порождаемое собственной функцией с волновым вектором k , мы будем обозначать символом $M^i(k)$, если оно неприводимо под действием K и элементов пространственной группы. Конечно, в общем случае оно будет содержать и волновые функции с волновыми векторами, отличными от k . Любое многообразие $M^j(k)$ будем называть эквивалентным $M^i(k)$, если эквивалентны представления пространственной группы в них. Как показано в работе I, представление пространственной группы в $M^i(k)$ может быть неприводимым (случай (а)), приводимым и разбивающимся на две неэквивалентные части (случай (б)) или приводимым и разбивающимся на две эквивалентные части (случай (в)).

Наличие случайного вырождения означает просто, что для некоторого частного значения k можно найти два независимых многообразия $M^i(k)$ и $M^j(k)$, принадлежащих одному и тому же собственному значению энергии. Назовем, для краткости, такое случайное вырождение энергии «контактом», а соответствующее значение k — «точкой контакта». Возможны контакты двух типов, соответственно тому, неэквивалентны или эквивалентны

*) Расчет для простой кубической решетки выполнен в [3].

многообразия $M^i(\mathbf{k})$ и $M^j(\mathbf{k})$. Эти случаи будут рассмотрены в разделах 2 и 4. В настоящей работе мы не будем интересоваться всеми типами контактов, возможными при специально выбранных формах потенциальной энергии, входящей в гамильтониан задачи. Ограничимся только случаями, которых можно ожидать при решении уравнений Хартри или Фока для реального кристалла. Так, например, легко подобрать потенциал $V = V_0(x, y, z)$, для которого геометрическим местом точек контакта между двумя нижайшими энергетическими зонами будет двумерная поверхность в \mathbf{k} -пространстве. Однако почти всякое бесконечно малое изменение функции V приведет нас к новому гамильтониану, в спектре которого контактов не будет вовсе*). В реальном кристалле факторы, определяющие вид потенциальной энергии V , никак не связаны с условиями, которым должна удовлетворять функция V , для того чтобы существовала контактная область указанного выше типа. Поэтому можно спокойно утверждать, что ни в каком реальном кристалле функция V не имеет вида V_0 . Вообще говоря, мы можем рассматривать любое свойство контакта или контактной области (например, то, что область контакта представляет собой двумерную поверхность). Если названное свойство исчезает в результате бесконечно малого изменения вида функции V , не меняющего ее симметрии, то ему можно приписать «исчезающе малую вероятность». Последнее понятие будет использоваться, в основном, при точной формулировке теорем раздела 4.

2. Контакты неэквивалентных многообразий

Способ возникновения контактов волновых функций с различными свойствами симметрии легче всего понять на некоторых частных примерах. Рассмотрим сначала значения энергии, принадлежащие двум волновым функциям с волновыми векторами \mathbf{k} в одной из плоскостей симметрии з.Б. Пусть одна из этих функций, скажем, $\psi_{\mathbf{k}}^+$, будет четной относительно отражения в названной плоскости, а другая, $\psi_{\mathbf{k}}^-$, — нечетной. Пусть в некоторой точке \mathbf{k}_1 этой плоскости четная функция отвечает более высокой, а в другой точке \mathbf{k}_2 — более низкой энергии, нежели нечетная. Тогда, в силу непрерывности энергии как функции волнового вектора, в данной плоскости должна существовать

*) Простым примером этого служит случай, когда потенциал допускает разделение переменных в прямоугольных координатах. Здесь имеется двумерная область контакта, когда в одной из одномерных задач, к которой сводится трехмерная, происходит пересечение энергетических кривых. Хорошо известно, однако, что почти любое малое возмущение приведет к исчезновению такого пересечения в одномерной задаче (ср. [4]).

кривая, на которой обе энергии сравниваются. Не пересекая этой кривой, невозможно перейти от точки k_1 к k_2 . Следовательно, она должна либо представлять собой кольцо, окружающее одну из точек k_1 или k_2 , либо уходить в бесконечность (если энергия рассматривается как периодическая функция волнового вектора в бесконечном пространстве обратной решетки). Может случиться, конечно, что часть рассматриваемой кривой совпадает с осью симметрии в з.Б., вдоль которой происходит слияние четной и нечетной зон, обусловленное требованиями симметрии.

В качестве другого примера рассмотрим зонную структуру натрия. График энергии как функции k , когда вектор k направлен вдоль оси четвертого порядка в з.Б., схематически изображен на рис. 1. Известно*), что при $k=0$ нижнее состояние валентного электрона есть состояние типа $3s$. В обозначениях БСВ оно принадлежит неприводимому представлению Γ_1 полной кубической группы. Следующее за ним состояние (при $k=0$) происходит из атомного $3d$ -уровня. Последний расщепляется в кристаллическом поле на трижды вырожденный уровень Γ'_{25} и дважды вырожденный уровень Γ_{12} . Будем считать для определенности,

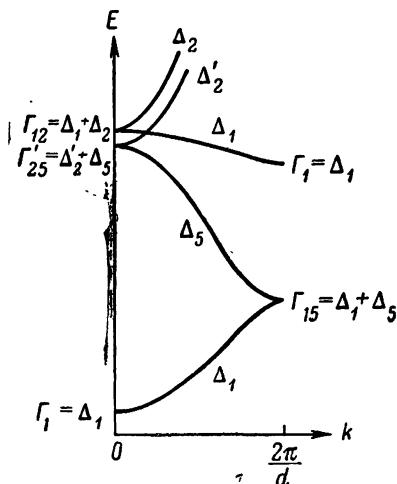


Рис. 1. Представления Δ_1 , Δ_2 , Δ'_2 одномерны, представление Δ_5 двумерно.

ности, что первый из них лежит ниже (хотя они столь близки друг к другу, что в обычных методах расчета различие между ними вовсе пренебрегают). В углу з.Б. группа G^h вновь совпадает с полной пространственной группой. Наинизшим здесь будет уровень Γ_{15} (типа $3p$), затем, несколько выше, идет уровень Γ_1 (типа $3s$). Одних этих сведений уже достаточно для того, чтобы определить, каким образом следует провести кривые между точками 0 и $2\pi/d$. Действительно, различным типам симметрии волновых функций в промежуточных точках можно сопоставить неприводимые представления Δ группы их волновых векторов. Форма кривой определяется тем, что представление Δ , соответствующее любой кривой, не может внезапно измениться

*) Приближенные значения энергии, отвечающие различным собственным функциям в центре и в углу з.Б., можно найти в работе [5], рис. 1.

в какой-либо точке между 0 и $2\pi/d$, а также тем, что каждому уровню Γ отвечают только некоторые определенные представления Δ . Заметим, что уровень Γ_{12} , который должен быть связан энергетической кривой с уровнем Γ_1 , расположен выше уровня Γ'_{25} ; последний же, в свою очередь, должен быть связан с каким-то уровнем, лежащим (при $2\pi/d$) выше, чем Γ_1 . Следовательно, кривые типов Δ'_2 и Δ_1 обязаны пересечься в некоторой промежуточной точке.

Подобные соображения применимы к любой непрерывной траектории в з.Б. Надо лишь, чтобы для всех ее точек группы G^h содержали повороты или отражения и чтобы все представления пространственной группы непрерывно изменялись вдоль траектории, оставаясь в одинаковых отношениях к своим комплексно сопряженным. Порядок расположения уровней, отвечающих многообразиям различного типа $M(\mathbf{k}_1)$, $M(\mathbf{k}_2)$ в конечных точках траектории, может обусловить наличие контактов неэквивалентных многообразий в промежуточных точках. Далее, пусть одной из конечных точек, например \mathbf{k}_1 , отвечает группа $G^{\mathbf{k}_1}$, содержащая в качестве подгруппы группу G^h для промежуточных точек. Тогда теоретико-групповые соображения позволяют определить типы многообразий в промежуточных точках, которые можно связать с любым многообразием $M(\mathbf{k}_1)$ (с должным учетом инвариантности относительно инверсии времени).

Расчеты, проведенные для более сложных металлов, обнаруживают наличие таких контактов неэквивалентных многообразий вдоль осей симметрии в з.Б. (см. [6] (медь) и [7] (кальций)). Естественно, однако, что все реально осуществляющиеся контакты можно предсказать только на основании сведений об энергиях различных многообразий на двух концах оси.

3. Поведение энергии вблизи контактов

Пусть известны все волновые функции с волновым вектором \mathbf{k} , принадлежащие данному собственному значению $E^i(\mathbf{k})$. Тогда по теории возмущений можно определить соседние значения энергии для волновых функций с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{x}$ в малой окрестности \mathbf{k} . Действительно, любая волновая функция имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}},$$

где $u_{\mathbf{k}}$ — функция, периодическая с периодом решетки. Следовательно,

$$\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) H \psi_{\mathbf{k}} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + V \right\} u_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}; \quad (1)$$

оператор $-i \frac{\hbar^2}{m} \boldsymbol{\kappa} \cdot \nabla$ можно рассматривать как возмущение. Уравнение (1) справедливо для гамильтониана H типа Хартри; если нас интересует решение уравнений Фока, в гамильтониан надо включить еще оператор обмена $-A$. Это означает, что к оператору в фигурных скобках в правой части (1) надо добавить член

$$-A_k = -\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}).$$

При этом появится добавочное возмущение $-\boldsymbol{\kappa} \frac{\partial A_k}{\partial \mathbf{k}}$.

Для дальнейшего удобно обозначить через $m^i(\mathbf{k})$ линейное многообразие, натянутое на волновые функции u_k , получающиеся умножением на $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ тех волновых функций из $M^i(\mathbf{k})$, которые имеют волновой вектор \mathbf{k} . Если многообразия $M^i(\mathbf{k})$ и $M^j(\mathbf{k})$ отвечают одной и той же энергии, то близлежащие значения энергии при $(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ определяются с точностью до членов порядка $\boldsymbol{\kappa}^2$ из решения секулярного уравнения, содержащего матричные элементы оператора $i\nabla$ (в приближении Хартри), действующего в подпространстве $[m^i(\mathbf{k}), m^j(\mathbf{k})]$.

Когда при данном \mathbf{k} вырождены две, и только две, волновые функции ψ_k^i, ψ_k^j , решение секулярного уравнения второго порядка дает следующее выражение для разности энергий δE двух зон, находящихся в контакте в точке \mathbf{k} :

$$\delta E(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) = [(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{f})^2 + 4|\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{g}|^2]^{1/2} + O(\boldsymbol{\kappa}^2). \quad (2)$$

Здесь векторы \mathbf{f} и \mathbf{g} в приближении Хартри имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= -i \frac{\hbar^2}{m} [(u_k^i, \nabla u_k^i) - (u_k^j, \nabla u_k^j)], \\ \mathbf{g} &= i \frac{\hbar^2}{m} (u_k^i, \nabla u_k^j), \end{aligned} \quad (3)$$

а в приближении Фока к этим величинам следует добавить еще матричные элементы оператора $\partial A_k / \partial \mathbf{k}$.

При трехкратном вырождении в точке \mathbf{k} получить явные формулы для энергий трех зон в зависимости от $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$ не так просто. В большинстве случаев, однако, удастся найти критерий, указывающий, какая из трех перечисленных ниже ситуаций имеет место для заданного направления $\boldsymbol{\kappa}$. Эти ситуации таковы: а) расщепление каждой пары зон — величина порядка $\boldsymbol{\kappa}$ при $\boldsymbol{\kappa} \rightarrow 0$ (рис. 2, а); б) разность энергий двух из трех зон — порядка $\boldsymbol{\kappa}^2$ (рис. 2, б); в) все попарные расщепления — величины порядка $\boldsymbol{\kappa}^2$ (рис. 2, в).

Чтобы получить искомый критерий, будем исходить из следующего факта [8]. Пусть секулярное уравнение третьего порядка

$$\det(H_{\mu\nu} - \lambda\delta_{\mu\nu}) = 0,$$

у которого элементы $H_{\mu\nu}$ вещественны и равны $H_{\nu\mu}$, имеет два совпадающих корня $\lambda = \lambda_1$. Тогда величина λ_1 удовлетворяет уравнению, получающемуся, если приравнять нулю минор любого элемента в $\det(H_{\mu\nu} - \lambda\delta_{\mu\nu})$. Обратно, если число λ_1 есть корень каждого минора, то оно же представляет собой двойной корень секулярного уравнения, ибо в этом случае λ_1 будет корнем производной секулярного детерминанта по λ . Далее, условие

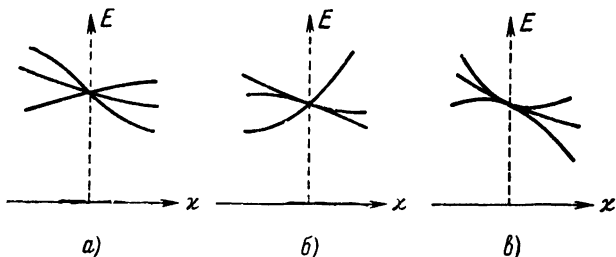


Рис. 2.

совпадения корней миноров, отвечающих элементам H_{12} , H_{13} и H_{23} , имеет тот же вид, что и аналогичное условие для миноров, отвечающих элементам $H_{\mu\nu}$ при $\mu \neq \nu = 1, 2, 3$ и $(H_{\mu\mu} - \lambda)$. Это условие таково:

$$\begin{aligned} H_{12}H_{13}H_{23}H_{11} - H_{12}^2H_{13}^2 &= H_{12}H_{13}H_{23}H_{22} - H_{23}^2H_{12}^2 = \\ &= H_{12}H_{13}H_{23}H_{33} - H_{13}^2H_{23}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, если ни одна из трех величин H_{12} , H_{13} , H_{23} не обращается в нуль, то условие (4) означает, что все миноры секулярного детерминанта имеют общий корень, и, следовательно, у секулярного уравнения есть двойной корень. Если, однако, соотношение (4) удовлетворяется вследствие исчезновения двух из трех недиагональных элементов, то два из недиагональных миноров обращаются в нуль тождественно, при любом значении λ . В этом случае нельзя заключить, что главные миноры имеют общий корень, ибо относительно одного из них известно лишь, что он имеет корень, общий с многочленом, тождественно обращаемым в нуль. Для того чтобы обеспечить существование общего корня у всех миноров, достаточно использовать следующие условия: для всех индексов μ, ν и σ , принимающих

всевозможные, но различные значения от 1 до 3, минор элемента $(H_{\mu\mu} - \lambda)$ должен иметь общий корень с минором элемента $H_{\nu\sigma}$. Эти условия имеют вид

$$\left. \begin{aligned} (H_{22} + H_{33})(H_{23}H_{11} - H_{13}H_{12})H_{23} - \\ - (H_{23}H_{11} - H_{13}H_{12})^2 - H_{23}^2(H_{22}H_{33} - H_{23}^2) = 0; \\ \left[\text{Все выражения, получающиеся из этого} \right. \\ \left. \text{круговой перестановкой индексов} \right] = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Таким образом, одновременное выполнение условий (5) и (4) обеспечивает существование двойного корня, за исключением тривиального случая, когда $H_{12} = H_{13} = H_{23} = 0$.

В рассматриваемом случае величины $H_{\mu\nu}$ представляют собой матричные элементы оператора

$$-i \frac{\hbar^2}{m} \boldsymbol{\kappa} \cdot \nabla \quad \text{или} \quad -i \frac{\hbar^2}{m} \boldsymbol{\kappa} \cdot \nabla - \boldsymbol{\kappa} \cdot \frac{\partial A_{\boldsymbol{k}}}{\partial \boldsymbol{k}}.$$

Критерии (4), (5) будут применимы, если в пространстве $[m^i(\boldsymbol{k}), m^j(\boldsymbol{k})]$ можно найти базис, в котором все эти матричные элементы вещественны.

Чтобы использовать равенства (2), (4) и (5), надо выяснить, какие ограничения накладываются на матричные элементы векторного оператора $i\nabla$, или оператора $\partial A_{\boldsymbol{k}}/\partial \boldsymbol{k}$, вследствие того, что все базисные функции $\psi_{\boldsymbol{k}}$ суть собственные функции вещественного гамильтониана H , обладающего симметрией решетки. Искомые ограничения можно непосредственно получить, принимая во внимание следующие два обстоятельства. Во-первых, три компоненты рассматриваемого векторного оператора представляют собой чисто мнимые операторы. Во-вторых, они образуют базис представления пространственной группы, которому отвечает нулевой волновой вектор; иначе говоря, речь идет просто о представлении точечной группы, по которому преобразуется полярный вектор. Можно указать наиболее общие выражения для матричных элементов мнимого эрмитова оператора, сопоставленного полярному вектору \boldsymbol{F} , согласующиеся с условиями данной пространственной симметрии и инвариантности относительно инверсии времени. В таблицах I — IV приведены эти выражения для различных частных случаев, рассматриваемых ниже. Базисные волновые функции, относительно которых определяются исследуемые матричные элементы, выбираются следующим образом.

а) Все базисные функции имеют один и тот же волновой вектор \boldsymbol{k} .

б) Каждая базисная функция представляет собой собственную функцию одного из преобразований группы $G^{\boldsymbol{k}}$ (это явно указывается в каждой из таблиц).

в) Если пространственная группа содержит инверсию J , то фазы базисных функций выбираются так, чтобы преобразование JK переводило каждую базисную функцию в самое себя. Здесь K есть оператор инверсии времени, преобразующий любую функцию в комплексно сопряженную ей.

г) Если совокупность преобразований $Q_{(k)0}$, переводящих k в волновой вектор, эквивалентный $-k$, не содержит инверсии, но включает вращение вокруг оси второго порядка C_2 или \bar{C}_2 , то фазы следует выбрать так, чтобы преобразования C_2K или \bar{C}_2K переводили каждую базисную функцию в самое себя.

д) Если совокупность преобразований $Q_{(k)0}$ не содержит инверсии, ни осей второго порядка, то выбор фаз базисных функций безразличен.

В табл. I приведены матричные элементы векторного оператора F описанного выше типа в подпространстве, натянутом на две волновые функции ψ_k^i и ψ_k^j . Каждый матричный элемент оператора F есть вектор. В первых трех строках табл. I линейные многообразия $M^i(k)$, $M^j(k)$, которым принадлежат функции

Таблица I

$Q_{(k)0}$	Случай	F_{ii} или F_{jj}	Вещественная часть F_{ij}	Мнимая часть F_{ij}
Не содержит (G^k состоит из одной группы трансляций)	(б)	Произвольны	Произвольна	Произвольна
J	(а)	Произвольны	Произвольна	0
C_2 или \bar{C}_2	(а)	\perp	\perp	\parallel
C_2, J или \bar{C}_2, J	(а)	\perp	$\perp, 0$	$0, \parallel$
Не содержит (G^k состоит из группы трансляций и S_2 или \bar{S}_2)	(б)	\perp	\perp, \parallel	\perp, \parallel

ψ_k^i, ψ_k^j , не могут быть неэквивалентными. В последних двух строках, однако, функции ψ_k^i, ψ_k^j могут быть обе четными относительно отражения в плоскости симметрии, или обе нечетными, или могут иметь разную четность. Символ \perp указывает, что рассматриваемый вектор должен быть перпендикулярен к оси второго порядка (или перпендикулярен к нормали к плоскости отражения), но в остальном произволен. Символ \parallel указывает, что вектор должен быть параллелен такой оси. Так же как и в работе I, \bar{C}_2 означает винтовую ось второго порядка, а \bar{S}_2 — плоскость скольжения. В столбце, озаглавленном «случай»,

линейные многообразия $M^i(\mathbf{k})$ и $M^j(\mathbf{k})$ классифицированы соответственно их свойствам по отношению к инверсии времени, как в табл. I работы I; в настоящей таблице, однако, некоторые возможные случаи опущены.

Таблицы II, III и IV относятся к различным осям симметрии в з.Б. для простых кубических, объемноцентрированных или границентрированных кубических кристаллов. Предполагается, что пространственная группа содержит центр инверсии. В таблицах указаны значения вектора $(\psi_k^i, \mathbf{F}\psi_k^i)$ для различных возможных представлений группы волнового вектора G^h , которым могут принадлежать функции ψ_k^i и ψ_k^j . Для этих представлений использованы обозначения БСВ. Величины ρ суть произвольные вещественные числа; через ε (с индексами и без них) обозначены единичные векторы. Таблица II отвечает точкам \mathbf{k} на оси

Таблица II

$\psi^i \backslash \psi^j$	Σ_4	Σ_3	Σ_2	Σ_1
Σ_1	$\rho_{14}\varepsilon_a$	$\rho_{13}\varepsilon_b$	0	$\rho_{11}\varepsilon$
Σ_2	$\rho_{24}\varepsilon_b$	$\rho_{23}\varepsilon_a$	$\rho_{22}\varepsilon$	
Σ_3	0	$\rho_{33}\varepsilon$		
Σ_4	$\rho_{44}\varepsilon$			

Таблица III

$\psi^i \backslash \psi^j$	Λ_3		Λ_2	Λ_1
	+	-		
Λ_1	$\rho_{13}\varepsilon_a$	$\rho_{13}\varepsilon_b$	0	$\rho_{11}\varepsilon$
Λ_2	$\rho_{23}\varepsilon_b$	$\rho_{23}\varepsilon_a$	$\rho_{22}\varepsilon$	
Λ_3	-	$\bar{\rho}_{33}\varepsilon_b$	$\rho_{33}\varepsilon - \bar{\rho}_{33}\varepsilon_a$	
	+	$\rho_{33}\varepsilon + \bar{\rho}_{33}\varepsilon_a$	$\bar{\rho}_{33}\varepsilon_b$	

Таблица IV

$\psi^i \backslash \psi^j$	Δ_5		Δ'_1	Δ'_2	Δ_2	Δ_1
	+	-				
Δ_1	$\rho_{15}\epsilon_a$	$\rho_{15}\epsilon_b$	0	0	0	$\rho_{11}\epsilon$
Δ_2	$\rho_{25}\epsilon_b$	$-\rho_{25}\epsilon_a$	0	0	$\rho_{22}\epsilon$	
Δ'_2	$\rho_{2'5}\epsilon_a$	$-\rho_{2'5}\epsilon_b$	0	$\rho_{2'2'}\epsilon$		
Δ'_1	$\rho_{1'5}\epsilon_b$	$\rho_{1'5}\epsilon_a$	$\rho_{1'1'}$			
Δ_5	-	0	$\rho_{55}\epsilon$			
	+	$\rho_{55}\epsilon$	0			

симметрии второго порядка; здесь вектор ϵ параллелен оси C_2 , ϵ_a нормален к оси C_2 и находится в плоскости, преобразующейся в самое себя под действием IC_4^2 ; наконец, ϵ_b есть вектор, нормальный к оси C_2 и к вектору ϵ_a . Таблица III соответствует точкам k на оси третьего порядка. Одна из плоскостей симметрии IC_2 , проходящих через данную ось, считается выделенной; знаки плюс и минус отвечают, соответственно, собственным функциям, четным и нечетным относительно отражения в этой плоскости. Единичный вектор ϵ параллелен оси C_3 , ϵ_a нормален к оси C_3 и лежит в выбранной плоскости IC_2 , а вектор ϵ_b нормален к оси C_3 и к плоскости IC_2 . Таблица IV относится к точкам k на оси четвертого порядка. Как и выше, произвольно выбрана одна из двух плоскостей симметрии IC_2 , содержащих данную ось, знаки плюс и минус отвечают собственным функциям, четным и нечетным относительно отражения в этой плоскости. Единичный вектор ϵ параллелен оси C_4 , орт ϵ_a нормален к оси C_4 и лежит в выбранной плоскости IC_2 , а вектор ϵ_b нормален как к оси C_4 , так и к этой плоскости.

Таблица II составлена для представлений Σ группы волнового вектора, которую имеют точки на оси второго порядка внутри з. Б. Её можно использовать и для представлений групп, принадлежащих точкам общего типа S , Z , G , D , лежащим на границах з. Б., как показано на рис. 2, 3 и 4 БСВ [1]. Группы точек Z и D содержат преобразования симметрии, отличные от

входящих в группы остальных двух точек; для них единичные векторы ϵ должны быть ориентированы относительно соответствующих плоскостей симметрии.

Формулы (2) и (3) в сочетании с двумя последними строками табл. I позволяют вычислить значения δE для точек вблизи кривой контакта четной и нечетной волновых функций, лежащей в плоскости симметрии. Если пространственная группа не содержит центра инверсии, то можно ожидать, что при удалении от любой точки k на кривой контакта величина расщепления $\delta E(k + \kappa)$ будет порядка κ для любого направления κ не в плоскости симметрии. Действительно, мы вправе спокойно предположить, что вещественная и мнимая части вектора g не обращаются одновременно в нуль в любой точке кривой. При наличии центра инверсии, однако, вещественная часть g всегда равна нулю. Поскольку кривая будет, вообще говоря, содержать точки, в которых мнимая часть g исчезает, можно ожидать, что на ней будут точки, в окрестностях которых величина расщепления $\delta E(k + \kappa)$ — порядка κ^2 (при векторе κ , нормальном к плоскости симметрии). Независимо от того, имеется центр или нет, можно считать, что величина $\delta E(k + \kappa)$ — порядка κ , если вектор κ лежит в плоскости симметрии и нормален к кривой контакта.

Для контактных точек на оси симметрии, где оба многообразия m^i и m^j одномерны, можно ожидать, что при векторе κ , не перпендикулярном к оси, величина $\delta E(k + \kappa)$ будет всегда порядка κ , а при κ , нормальном к оси, — порядка κ^2 или κ , в зависимости от того, исчезает или нет скалярное произведение $\kappa \cdot g$ (в таблице указано, когда реализуется та или иная возможность). На основании равенств (2) и (3) и табл. IV можно заметить также, что в точках, близких к оси четвертого порядка, величина расщепления двух зон, сливающихся везде на оси (представление Δ_5), всегда оказывается порядка квадрата расстояния от оси. Подобным же образом из табл. III следует, что расщепление двух зон, сливающихся повсюду на оси четвертого порядка (представление Δ_3), есть величина порядка расстояния от оси; исключение составляют окрестности тех точек, в которых $\bar{\rho}_{33}$ обращаются в нуль.

Рассмотрим, наконец, поведение энергии вблизи контактов представления Δ_3 с одним из других Δ -представлений, или Δ_5 с одним из других Δ . Как с помощью табл. IV и условий (4) и (5), так и путем прямого решения секулярного уравнения третьего порядка легко проверить, что при контакте Δ_5 с одним из прочих Δ -представлений можно ожидать следующего: энергетическое расщепление для любой пары из трех зон будет расти пропорционально κ при переходе из точки контакта k в точку

$(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ (исключая случай, когда вектор $\boldsymbol{\kappa}$ параллелен оси). Другими словами, ситуация здесь аналогична изображенной на рис. 2, а для любого направления $\boldsymbol{\kappa}$, кроме направления вдоль оси. В случае контакта Λ_3 с одним из других Λ -представлений секулярное уравнение, получаемое на основе табл. III, оказывается более сложным, и так как его нелегко решить в явном виде, следует воспользоваться условиями (4) и (5).

Результат удобнее всего пояснить с помощью рис. 3. Плоскость рисунка представляет собой плоскость, проходящую через точку контакта \mathbf{k} нормально к оси C_3 ; тремя линиями изображены пересечения этой плоскости с тремя плоскостями симметрии IC_2 . Когда проекция вектора $\boldsymbol{\kappa}$ на плоскость рисунка расположена вдоль одного из трех направлений, показанных сплошными линиями, и угол между $\boldsymbol{\kappa}$ и осью C_3 равен определенному значению θ , можно ожидать, что расщепление $\delta E(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ одной пары из трех зон будет порядка $\boldsymbol{\kappa}^2$. Расщепление $\delta E(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ пары зон также будет порядка $\boldsymbol{\kappa}^2$, когда проекция вектора $\boldsymbol{\kappa}$ на плоскость рисунка ориентирована вдоль одного из направлений, изображенных пунктирными линиями, а угол между осью C_3 и $\boldsymbol{\kappa}$ равен $\pi - \theta$. Таким образом, для этих направлений вектора $\boldsymbol{\kappa}$ ситуация аналогична изображенной на рис. 2, б. Для всех иных направлений $\boldsymbol{\kappa}$, исключая направление вдоль оси, величина $\delta E(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ — порядка $\boldsymbol{\kappa}$, т. е. ведет себя, как показано на рис. 2, а.

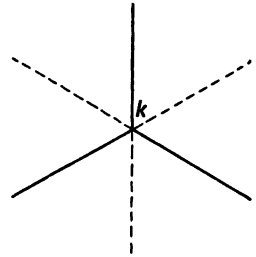


Рис. 3.

4. Контакты эквивалентных многообразий

В этом разделе будет показано, что существуют ситуации, в которых две энергетические зоны касаются друг друга в точке общего типа и их нельзя расщепить никаким возмущением; будут также указаны некоторые свойства контактов такого рода. Точнее говоря, будет доказано следующее утверждение: пусть некоторому волновому вектору \mathbf{k} отвечают два вырожденных эквивалентных многообразия $M^i(\mathbf{k})$ и $M^j(\mathbf{k})$. Вероятность существования такого вектора не исчезающе мала (в смысле раздела 1).

Рассмотрим сначала случай кристалла без центра инверсии. Для простоты ограничимся только приближением Хартри, так как в случае приближения Фока все рассуждения ведутся совершенно так же. Пусть потенциальная энергия электрона $V(\mathbf{r})$ в этом кристалле такова, что, помимо трансляций, есть еще ось

симметрии второго порядка, но нет никаких других элементов симметрии. Рассмотрим две волновые функции с волновым вектором \mathbf{k} , лежащим на данной оси, и пусть одна из них не изменяется при вращении вокруг оси, а вторая — меняет знак. Допустим (это — вполне возможная ситуация), что в рассматриваемой точке \mathbf{k} эти функции вырождены. Используя тот же метод, который был применен при построении таблиц I—IV, легко проверить, что условия симметрии и вещественности гамильтониана накладывают на векторы \mathbf{f} и \mathbf{g} , определенные равенством (3), лишь одно ограничение: вектор \mathbf{f} должен быть параллелен оси симметрии, а вещественная и мнимая части \mathbf{g} — перпендикулярны к ней. Поэтому вполне допустимо предположить, что три вектора — \mathbf{f} , вещественная часть \mathbf{g} и мнимая часть \mathbf{g} — не компланарны в точке контакта \mathbf{k} . Иначе говоря, несомненно будут существовать такие потенциальные функции $V(\mathbf{r})$, для которых названные векторы в точке контакта некомпланарны.

Добавим теперь к потенциальной энергии член $vU(\mathbf{r})$ так, чтобы в результате не осталось никакой симметрии, кроме трансляционной. Функция $U(\mathbf{r})$ есть заданная несимметричная периодическая функция, а v — бесконечно малое положительное число. Рассматривая этот член как возмущение, мы можем, решив секулярное уравнение второго порядка, вычислить, как он влияет на энергии волновых функций, волновые векторы которых близки к \mathbf{k} . Результат подобен выражению (2):

$$\delta E = \{[\delta E_0 + v(U_{ii} - U_{jj})]^2 + 4|vU_{ij}|^2\}^{1/2} + R. \quad (6)$$

Здесь δE — разность $(E^i(\mathbf{k}') - E^j(\mathbf{k}'))$ при наличии возмущения, а δE_0 — та же величина в его отсутствие; остаточный член R удовлетворяет неравенству $|R| < 2Av^2$, где A не зависит от выбора вектора \mathbf{k}' в малой окрестности \mathbf{k} . Все величины в обеих частях равенства (6) берутся в одной и той же точке \mathbf{k}' .

Допустим теперь, что после замены исходного потенциала на $(V + vU)$ в окрестности точки \mathbf{k} уже нет контакта. Тогда величина расщепления δE должна иметь минимум в некоторой точке, близкой к \mathbf{k} . С помощью равенства (6) можно доказать, что в точке, в которой достигается этот минимум, должны одновременно выполняться два неравенства:

$$|\delta E_0 + v(U_{ii} - U_{jj})| < 4Av^2, \quad |U_{ij}| < 2Av. \quad (7)$$

Градиент δE по любому направлению должен обращаться в нуль в рассматриваемой точке, т. е. вектор \mathbf{f} должен равняться нулю; очевидно, при этом его можно считать компланарным с вещественной и мнимой частями \mathbf{g} . Но необходимое и достаточ-

ное условие компланарности этих трех векторов состоит в том, что равна нулю нижняя грань квадратичной формы $(\mathbf{x} \cdot \mathbf{f})^2 + 4|\mathbf{x} \cdot \mathbf{g}|^2$ для всех векторов \mathbf{x} единичной длины и произвольного направления. Эта нижняя грань определяется только самим пространством и не зависит от выбора базисных функций u^i , u^j в нем. В отсутствие возмущения эта нижняя грань была отлична от нуля в точке \mathbf{k} . Поскольку подпространство $[u_{\mathbf{k}}^i, u_{\mathbf{k}}^j]$ непрерывно изменяется с \mathbf{k}' , в окрестности \mathbf{k} должна существовать область конечной величины, в которой эта нижняя грань больше ε , $\varepsilon > 0$. Следовательно, каков бы ни был вид функции $U(\mathbf{r})$, всегда можно найти такое достаточно малое число ν , что нижняя грань квадратичной формы по-прежнему будет больше нуля после включения возмущения в каждой точке, в которой удовлетворяются неравенства (7). Для такого малого значения ν предположение об отсутствии контакта после включения возмущения оказывается, следовательно, несостоятельным: после изменения вида потенциала, равного теперь $(V + \nu U)$, по-прежнему остается контакт в некоторой точке вблизи \mathbf{k} . Поскольку, однако, гамильтониан более не обладает никакой симметрией, кроме трансляционной, это есть контакт двух эквивалентных многообразий, $M^i(\mathbf{k})$ и $M^j(\mathbf{k})$.

При наличии в кристалле центра инверсии можно провести аналогичное рассуждение, которое достаточно описать только в общих чертах. Пусть вначале потенциальная энергия электрона имела центр инверсии и плоскость симметрии. Добавим к ней малое несимметричное возмущение νU так, чтобы центр инверсии остался, а плоскость симметрии исчезла. Пусть, далее, до включения возмущения в плоскости симметрии существовала замкнутая кривая контакта зон, отвечающих четной и нечетной волновым функциям. Она должна сохраниться и после добавления возмущения, если только число ν достаточно мало. Действительно, исчезновение какой-либо части кривой означало бы, что при наличии возмущения имеется целая линия точек, в которых вектор \mathbf{f} практически исчезает. Как можно усмотреть из второй строки табл. I, это значит, что векторы \mathbf{f} и \mathbf{g} должны быть практически коллинеарны в указанных точках. Последнее, однако, невозможно, если рассматриваемые векторы были неколлинеарны в соответствующих точках кривой контакта в отсутствие возмущения.

Всего изложенного, как я надеюсь, будет достаточно, чтобы сделать правдоподобными большинство сформулированных ниже теорем. Заметим, что в настоящей статье не ставилась цель дать полные доказательства наших утверждений; был также оставлен без ответа ряд вопросов, которые могут возникнуть.

Доказательства этих теорем*), слишком пространные для того, чтобы приводить их здесь, основаны на соображениях теории возмущений — того же типа, что и использованные в этом и предыдущем параграфах. Перейдем к формулировке теорем.

1) Для кристаллов без центра инверсии контакты эквивалентных многообразий $M^i(\mathbf{k})$, $M^j(\mathbf{k})$ могут иметь место в изолированных точках \mathbf{k} . Их нельзя устранить бесконечно малым изменением потенциала V . Подобные точки контакта \mathbf{k} могут лежать в плоскости симметрии в з.Б., или в плоскости, перпендикулярной к оси второго порядка, при условии, что представление пространственной группы в каждом из многообразий $M^i(\mathbf{k})$, $M^j(\mathbf{k})$ неприводимо, т. е. при условии, что осуществляется случай (а). В этом случае никакое бесконечно малое изменение V , сохраняющее симметрию кристалла, не может вывести точку контакта из плоскости. За исключением указанной возможности, вероятность того, что точка контакта находится в плоскости или на оси симметрии в з.Б., исчезающе мала.

2) Для кристалла, пространственная группа которого состоит только из его группы трансляций, полное число различных точек в з.Б., в которых имеется контакт между двумя заданными зонами i и j , должно быть кратно четырем; вероятность всякого другого числа исчезающе мала. (В силу инвариантности относительно инверсии времени точки $-\mathbf{k}$ обязана быть точкой контакта, если таковой является точка \mathbf{k} . Отсюда следует только, что полное число точек контакта должно быть кратно двум; поэтому фактическое ограничение числами, кратными четырем, заслуживает внимания.) Поскольку к кристаллу с рассматриваемой низкой симметрией можно перейти от любого кристалла с более высокой симметрией посредством бесконечно малого изменения потенциала V , высказанное утверждение налагает ограничение на число точек контакта для любого кристалла без центра инверсии.

3) Для кристаллов, обладающих центром инверсии, контакты эквивалентных многообразий $M^i(\mathbf{k})$, $M^j(\mathbf{k})$ могут иметь место в \mathbf{k} -пространстве во всех точках \mathbf{k} бесконечной кривой для ряда таких кривых. Эти кривые контакта невозможно уничтожить или разорвать никаким бесконечно малым изменением потенциала V , не нарушающим симметрии относительно инверсии. Вероятность того, что такие кривые лежат в плоскостях симметрии з.Б., исчезающе мала; однако контактная кривая может пересекаться

*) Они содержатся в диссертации автора, представленной к защите на физическом факультете Принстонского университета, 1937. Доказательства приведены там для приближения Хартри, но их нетрудно обобщить и на случай приближения Фока или для спектра частот нормальных колебаний.

с осью симметрии в точке, где имеется необходимое вырождение или имеет место контакт неэквивалентных многообразий.

4) Пусть в кристалле с центром инверсии контакт неэквивалентных многообразий $M^i(\mathbf{k})$, $M^j(\mathbf{k})$ происходит в точке \mathbf{k} , находящейся на оси симметрии, и пусть, далее, оба линейных многообразия $m^i(\mathbf{k})$ и $m^j(\mathbf{k})$ одномерны. Тогда, если вектор \mathbf{g} (пропорциональный, в приближении Хартри, матричному элементу $(\psi_{\mathbf{k}}^i, i\nabla\psi_{\mathbf{k}}^j)$) не равен нулю, кривая контакта должна проходить через точку \mathbf{k} . Это может быть кривая контакта эквивалентных многообразий (типа рассмотренного в предыдущем абзаце) либо кривая контакта неэквивалентных многообразий, лежащая в плоскости симметрии. Естественно, если пространственная группа не содержит никаких плоскостей симметрии, то должна осуществляться первая из указанных возможностей.

5) Для кристалла, пространственная группа которого содержит, помимо его группы трансляций, только инверсию, возможны три типа контактных кривых. Описать их удобнее всего, рассматривая энергию как трижды периодическую функцию волнового вектора в бесконечном пространстве обратной решетки. К первому типу относится простой замкнутый контур, отличающийся от того, в который он переходит при инверсии $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. Ко второму типу относится простой замкнутый контур, который либо совпадает с получающимся из него в результате инверсии, либо может быть совмещен с последним посредством сдвига на вектор обратной решетки, умноженный на 2π . Наконец, к третьему типу относятся периодические кривые, уходящие в бесконечность.

Рассмотрим теперь произвольную энергетическую зону i и лежащую непосредственно над ней зону j . Для каждой из восьми различных точек \mathbf{k}_r ($r = 1, 2, \dots, 8$) з. Б., чьи группы волнового вектора $G^{\mathbf{k}_r}$ содержат инверсию, подсчитаем числа $N^+(\mathbf{k}_r, i)$, $N^-(\mathbf{k}_r, i)$ нечетных и четных собственных функций $\psi_{\mathbf{k}_r}^i$ с энергиями $E^i(\mathbf{k}_r) \leq E^i(\mathbf{k}_r)$. Очевидно, величина

$$\frac{1}{2} \sum_{r=1}^{\infty} [N^+(\mathbf{k}_r, i) - N^-(\mathbf{k}_r, i)]$$

равна целому числу; соответственно тому, нечетно или четно это число, нечетным или четным должно быть и число контуров второго типа, вдоль которых имеет место контакт между зонами i и j . Заметим теперь, что от любого кристалла с центром инверсии можно, посредством бесконечно малого изменения вида V , перейти к кристаллу, пространственная группа которого содержит только его группу трансляций и инверсию. Следовательно,

указанный результат налагает определенные ограничения и на числа контактных кривых, возможные в кристаллах с более высокой симметрией. Поэтому, зная лишь энергии, принадлежащие различным многообразиям $M'(k_i)$ в восьми точках k_i , мы можем оказаться в состоянии предсказать существование кривых контакта для эквивалентных многообразий.

6) Для кристалла без центра инверсии можно ожидать, что при произвольном направлении вектора κ величина расщепления $\delta E(k + \kappa)$ в окрестности точки контакта эквивалентных многообразий k при $\kappa \rightarrow 0$ будет порядка κ .

7) Для кристалла, обладающего центром инверсии, можно ожидать, что величина расщепления $\delta E(k')$ в точке k' , близкой к кривой контакта эквивалентных многообразий, будет порядка расстояния от точки k' до данной кривой.

Вероятность всех других типов контакта, за исключением вышеописанных, исчезающе мала. В частности, исчезающе мала вероятность появления изолированных точек контакта эквивалентных многообразий для кристаллов с центром инверсии.

Литература

1. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
2. C. Herring, Phys. Rev. **52**, 361 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 7.)
3. M. Blackman, Proc. Roy. Soc. A **159**, 416 (1937).
4. J. von Neumann, E. Wigner, Phys. Z. **30**, 467 (1929).
5. J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794 (1934).
6. H. M. Krutter, Phys. Rev. **48**, 664 (1935).
7. M. F. Manning, H. M. Krutter, Phys. Rev. **51**, 761 (1937).
8. W. Burnside, Panton, Theory of Equations, v. II, p. 66.

О КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ «ДВОЙНЫХ» ГРУППАХ

(Physica 7, 552, 1940)

Обобщены и разъяснены соображения и расчеты Бете, касающиеся расщепления атомных уровней с полуцелыми значениями квантового числа J под влиянием возмущения заданной симметрии. В частности, дано строгое определение введенного Бете понятия о «двойной группе» как кристаллографической группе. Кратко рассматриваются свойства двойных групп и их неприводимые представления. Эти общие соображения применяются для исследования ромбоэдрической и тетраэдрической двойных групп, не рассмотренных Бете. Вычислены характеры всех неприводимых представлений этих групп, даны формулы расщепления для состояний с произвольным значением J (целым или полуцелым) под действием возмущения с симметрией одного из указанных типов.

Бете [1], используя методы теории групп, рассмотрел задачу о расщеплении спектральных термов атома в электрическом поле заданной симметрии. В общем случае задача, как хорошо известно, сводится к отысканию характеров всех неприводимых представлений рассматриваемой кристаллографической группы (G^*). Матрицы неприводимого представления группы вращений R_3 , соответствующие элементам G , образуют представление группы G , в общем случае приводимое. Таким образом, необходимо знать, какие из неприводимых представлений группы G содержатся в данном приводимом представлении. Этим неприводимых представлений имеется столько же, сколько есть различных уровней, на которые расщепляется уровень свободного атома, соответствующий рассматриваемому неприводимому представлению группы R_3 .

В случае, когда данному уровню отвечает целое квантовое число полного момента количества движения J , задачу можно решить с помощью обычных методов теории конечных групп. Это было сделано Бете. Однако при полуцелом J возникают затруднения, так как в этом случае представления группы вращений двузначны. Чтобы привести представление, найденное при рассмотрении произвольной подгруппы группы вращений, надо,

* Мы ограничимся кристаллографическими группами, представляющими собой подгруппы группы вращений. Обобщение результатов на случай других кристаллографических групп не представляет труда. См. в связи с этим § 3 работы Бете [1].

вообще говоря, знать характеры двузначных неприводимых представлений этой подгруппы. Обычным путем, однако, получаются только характеры однозначных представлений. Для отыскания двузначных неприводимых представлений Бете ввел понятие «двойной группы». Пользуясь им, он решил интересующую нас задачу (для полупростого J) для следующих подгрупп группы вращений: октаэдрической, гексагональной, тетрагональной и ромбической групп (т. е. для групп правильных «двусторонних» n -эдров *) при $n = 6, 4, 2$).

Однако введенное Бете понятие «двойная группа» нуждается в более четкой формулировке, ибо он не обосновал строго свой метод и не дал общего правила, которое позволяло бы сопоставлять произвольной подгруппе группы вращений ее «двойную группу». В настоящем сообщении мы намерены исправить эти недостатки с помощью формального рассмотрения. Мы нашли также характеры всех двузначных неприводимых представлений тетраэдрической и ромбоэдрической групп (последняя есть просто группа n -эдра при $n = 3$). Таким образом, мы можем дать формулы, описывающие расщепление уровня с произвольным значением J (целым или полужелым) под влиянием возмущения, обладающего симметрией одного из двух указанных типов.

Как известно, группа вещественных трехмерных вращений R_3 образует неприводимое представление группы U_2 всех унитарных унимодулярных преобразований двух комплексных переменных. Это представление не является точным: каждой матрице из R_3 отвечают две матрицы из U_2 , отличающиеся только знаком (см., например, [2]). По этой причине группу U_2 можно рассматривать как «двузначное неприводимое представление» группы вращений. В этом же смысле все неприводимые представления U_2 четной размерности (соответствующие полужелым значениям J) **) являются вместе с тем и двузначными неприводимыми представлениями группы R_3 . Напротив, неприводимые представления группы U_2 нечетной размерности (J целое) ***) являются и неприводимыми представлениями группы R_3 в обычном смысле слова. (Мы всегда будем понимать термин «представление» как «однозначное представление».)

Рассмотрим произвольную подгруппу G группы вращений. Пусть ее порядок равен n . Поскольку U_2 осуществляет двузнач-

*) Ниже термином « n -эдр» мы будем обозначать правильные «вырезанные» многогранники, т. е. многогранники, которые можно как переворачивать, так и поворачивать вокруг оси n -го порядка. — Прим. перев. англ. издания.

**) Каждому значению размерности, $(2J + 1)$, отвечает в точности одно представление. Как обычно, будем обозначать его через D_J . Таким образом, $D_{1/2} = U_2$, $D_1 = R_3$.

***) См. предыдущее примечание.

ное представление R_3 , имеется $2n$ матриц U_2 , которые вполне определенным способом соответствуют n матрицам R_3 , образующим подгруппу G . Очевидно, совокупность этих $2n$ матриц представляет собой подгруппу группы U_2 ; обозначим ее через G^+ . Это замечание приводит к строгому определению введенного Бете термина «двойная группа»:

«Двойная группа» G^+ группы G порядка n , представляющей собой подгруппу R_3 , есть абстрактная группа порядка $2n$; она подчиняется той же «таблице умножения», что и $2n$ матриц U_2 , отвечающих элементам группы G в силу двузначности представления *).

Естественно, это соответствие остается вполне определенным и в случае подгруппы группы R_3 , для которой n бесконечно; в этом смысле U_2 есть «двойная группа» группы R_3 . Можно также определить «двойную группу», используя произвольное представление D_J (с полуцелым J), а не обязательно, как мы это сделали, с помощью представления $D_{1/2} = U_2$. Все группы, образованные матрицами D_J , при полуцелом J изоморфны, т. е. все они соответствуют одной и той же абстрактной группе. Мы видим, таким образом, что понятие «двойной группы» оказывается чрезвычайно простым и не содержащим никаких неоднозначностей. Ясно, чем оно полезно: каждое неприводимое представление (однозначное или двузначное) группы R_3 есть одновременно и представление (однозначное или двузначное) группы G , но, рассматриваемое в последнем смысле, оно, вообще говоря, приводимо. Следовательно, оно является и представлением (всегда однозначным) группы G^+ , в общем случае приводимым. Таким образом, наша задача сводится просто к приведению однозначного представления конечной группы G^+ (подгруппы U_2). Для этой цели надо знать лишь характеры всех неприводимых представлений G^+ . Перед нами теперь стоит вопрос об установлении структурного соответствия между группами G^+ и G .

Как мы знаем, элементы группы U_2 , соответствующие одному классу R_3 (включающему все повороты на один и тот же угол

*) Двойную группу можно задать также с помощью соотношений, эквивалентных «таблице умножения». Например, группа n -эдра определяется соотношениями (см. [3], стр. 27)

$$A^n = E, \quad B^2 = E, \quad BA = A^{-1}B, \quad (*)$$

а ее двойная группа задается, как легко проверить, соотношениями

$$A^n = R, \quad B^2 = R, \quad R^2 = E, \quad BA = A^{-1}B. \quad (**)$$

Выражения (**) определяют, как их иногда называют (см. [4]), «дициклические группы». В частности, ромбической группе ($n=2$ в (*)) соответствует в качестве двойной известная группа кватернионов ($n=2$ в (**), см. [3], стр. 182).

2ω вокруг всевозможных осей), образуют, вообще говоря, два различных класса. Если в один из них входят элементы, сопряженные элементу A ,

$$A = \begin{pmatrix} e^{i\omega} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega} \end{pmatrix},$$

то другой содержит элементы, сопряженные элементу $-A$ (элементы A и $A^{-1} = A^*$, где звездочка означает комплексное сопряжение, всегда принадлежат одному и тому же классу). Класс поворотов на 180° составляет единственное исключение из этого правила: в U_2 ему будет соответствовать только один класс, поскольку в этом случае $\omega = \pi/2$ и, следовательно, $A^* = -A$.

На основании сказанного можно сразу сформулировать следующую ряд утверждений, относящийся к произвольной подгруппе G группы R_3 .

1) Каждому классу группы G , отличному от класса вращений на 180° , соответствуют два и только два класса группы G^+ .

[Два класса группы G^+ , соответствующие классу C группы G , будут обозначаться (согласно Бете) через C' и C'' . Два элемента G^+ , соответствующие единичному элементу G (каждый из них образует самостоятельный класс), мы обозначим через E (единичный элемент) и R . Если элемент A группы G^+ принадлежит классу C' , то элемент $A^{-1} = RA$ принадлежит классу C'']

С другой стороны, классу вращений на 180° могут отвечать один или два класса группы G^+). Какая именно из этих возможностей фактически осуществляется — зависит от структуры рассматриваемой группы. Именно:

2а) Для того чтобы классу C_π группы G соответствовали два класса в G^+ , необходимо и достаточно, чтобы в группе G не существовало вращений на 180° вокруг оси, перпендикулярной к какой-либо из осей вращений, входящих в рассматриваемый класс C_π .

*) Сказанное по этому поводу в статье [1], § 7, неверно. Там утверждается, что в G^+ всегда имеется единственный класс, соответствующий классу вращений на 180° (C_π) группы G . Так действительно обстоит дело для групп, которые рассматривались в [1]. Однако, даже не углубляясь излишне в исследование этого вопроса, можно заметить, что для ромбоэдрической группы, например, положение оказывается иным. В самом деле, эта группа содержит шесть элементов, распадающихся на три класса, один из которых есть C_π ; соответствующая ей двойная группа содержит 12 элементов, которые, согласно Бете, должны быть распределены по 5 классам. Но это невозможно, так как нельзя представить число 12 в виде суммы 5 квадратов целых чисел (ср. равенство (II_Б), стр. 278 настоящей работы). Очень простым, но еще более тривиальным добавочным примером служат циклические группы, двойные группы для которых, очевидно, также являются циклическими и, следовательно, имеют столько же классов, сколько и элементов.

Или иначе:

2б) Для того чтобы только один класс группы G^+ соответствовал классу C_{π} группы G , необходимо и достаточно, чтобы в число элементов группы G входило вращение на 180° вокруг оси, перпендикулярной к одной из осей вращений, образующих рассматриваемый класс C_{π} .

Следует заметить, однако, что в кристаллографической группе, содержащей два вращения на 180° вокруг взаимно перпендикулярных осей, одна из них всегда будет перпендикулярна к оси любого другого вращения O_{π} , принадлежащего данной группе. Таким образом:

3) По два класса группы G^+ отвечают либо *всем* классам C_{π} группы G , либо *ни одному*.

Из утверждений (2) и (3) немедленно вытекает, что для групп тетраэдра, октаэдра и вообще n -эдра (при четном n) классу C_{π} отвечает всегда один класс соответствующей двойной группы. С другой стороны, для каждого класса C_{π} группы n -эдра (при нечетном n) имеются два соответствующих класса двойной группы.

Доказательство утверждений (2а), (2б) основывается на следующем замечании. Пусть A есть элемент группы G^+ , соответствующий вращению на 180° , и пусть B (если такой элемент существует!) есть произвольный элемент G^+ , для которого $AB = B(-A)$. Последнее уравнение легко решить, если элементы A и $-A$ принадлежат одному и тому же классу. Допустим (это всегда можно сделать без потери общности), что A имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}.$$

Тогда для B непременно получится

$$B = \begin{pmatrix} 0 & -\beta^* \\ \beta & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta\beta^* = 1,$$

т. е. элемент B будет отвечать вращению на угол π относительно оси, перпендикулярной к оси вращения, соответствующего элементу A^*).

Далее можно отметить следующее.

4) Если некоторый класс группы G (отличный от C_{π}) совпадает с обратным ему, то каждый из двух классов, соответствующих ему в группе G^+ , также обладает этим свойством.

) Матрица $\begin{pmatrix} \alpha & -\beta^ \\ \beta & \alpha^* \end{pmatrix}$ в U_2 соответствует (с точностью до знака) вращению, характеризуемому эйлеровыми углами θ , φ , ψ . Здесь

$$\alpha = e^{-i(\varphi+\psi)/2} \cos \frac{\theta}{2}, \quad \beta = e^{i(\varphi-\psi)/2} \sin \frac{\theta}{2}$$

(см., например, [2], § 16).

Можно вывести также следующие совершенно общие свойства неприводимых представлений группы G^+ :

5) Каждое неприводимое представление G является также неприводимым представлением G^+ .

Действительно, пусть S есть произвольная группа, а T — инвариантная подгруппа группы S . Тогда каждое неприводимое представление фактор-группы S/T будет также неприводимым представлением S . Далее, фактор-группа G^+/H , где H есть инвариантная подгруппа G^+ , состоящая из элементов E и R , изоморфна группе G . Отсюда вытекает теорема (5).

Чтобы упростить терминологию, назовем каждое представление группы G^+ , не являющееся однозначным представлением группы G , «особым представлением» G^+ . Ясно, что каждое особое неприводимое представление G^+ есть двузначное неприводимое представление G .

6) Если группа G^+ не абелева, то определяющие ее унитарные матрицы группы U_2 образуют одно из ее особых представлений. Характеры этого представления равны $\pm 2 \cos \omega$, где 2ω — угол вращения при преобразовании, соответствующем элементу группы G . (Это очевидно.)

7) Для того чтобы неприводимое представление группы G^+ было особым, необходимо и достаточно, чтобы любой отличный от нуля характер произвольного элемента A группы G^+ был равен по величине и противоположен по знаку характеру элемента $A^- = AR$.

Достаточность этого условия очевидна. Но оно также и необходимо. Действительно, так как элемент R коммутирует со всеми элементами G^+ , матрица, соответствующая R в произвольном неприводимом представлении, должна (с точностью до множителя η) совпадать с единичной. Поскольку $A^- = AR$, мы имеем $\chi(A^-) = \eta\chi(A)$. Далее, $\eta^2 = 1$, ибо порядок R равен 2. При $\eta = 1$ элементам A и A^- соответствует одна и та же матрица в рассматриваемом представлении G^+ . В таком случае последнее является также представлением группы G , или, иначе говоря, оно не есть особое представление группы G^+ . Следовательно, для особого представления мы имеем $\eta = -1$.

Отсюда вытекают следующие теоремы относительно особых неприводимых представлений.

7а) Если характеры элементов, входящих в классы C' и C'' , отличны от нуля, то они равны по величине и противоположны по знаку ($\chi' = -\chi''$).

7б) Пусть классу C_π группы G соответствует единственный класс группы G^+ . Тогда характеры элементов последнего во всех особых неприводимых представлениях равны нулю.

7в) Пусть классу C_π группы G соответствуют два класса C'_π и C''_π группы G^+ . Тогда либо $\chi' = \chi'' = 0$, либо $\chi' = -\chi'' = i$. Вторая возможность заведомо осуществляется, если рассматриваемое представление одномерно. Действительно, порядок элементов в классах C'_π и C''_π равен 4, и, следовательно, $\chi'^4 = \chi''^4 = 1$. [Чтобы вывести утверждение (7в) как следствие (7), необходимо учесть то обстоятельство, что характеры взаимно обратных элементов произвольной конечной группы всегда являются комплексно сопряженными числами.]

Заметим теперь, что при полуцелом J отличные от нуля характеры матриц представления D_J , соответствующих элементам A и A^- , одинаковы по абсолютной величине и противоположны по знаку. В сочетании с утверждением (7) отсюда вытекает следующая теорема:

8) При полуцелом J особое представление D_J всегда разлагается только на особые неприводимые представления.

Общие положения (1)–(4), касающиеся взаимозависимости между структурами групп G^+ и G , в сочетании с теоремами (5)–(7а, б, в) и с хорошо известными соотношениями между характерами неприводимых представлений произвольной конечной группы, позволяют полностью вычислить характеры всех особых неприводимых представлений G^+ . Для этой цели не обязательно*) (как это делал Бете [1], § 8) устанавливать соотношения между классами группы G^+ или предварительно отыскивать характеры неприводимых представлений группы G .

В качестве примера вычислим характеры всех особых неприводимых представлений двойных групп ромбоэдра и тетраэдра — двух групп, которые не рассматривались в работе [1].

Напомним прежде всего соотношения между характерами неприводимых представлений произвольной конечной группы (см., например, [3], § 57).

Введем следующие обозначения: g — число элементов группы; h_l — число элементов в l -м классе; χ_{ul} — характер элемента класса l в неприводимом представлении с номером u ; χ_{ul}^* — величина, комплексно сопряженная χ_{ul} ; r — число классов, всегда равное, как известно, числу неприводимых представлений. Мы имеем

$$\sum_{u=1}^r h_l \chi_{ul} \chi_{ul}^* = g \delta_{lv}, \quad (I)$$

$$h_l \sum_{u=1}^r \chi_{ul} \chi_{uk} = g \delta_{lk}. \quad (II)$$

*) Это, во всяком случае, верно для подгрупп группы R_3 , имеющих физические приложения (например, для кристаллографических групп).

Здесь индексом k' обозначен класс, обратный классу k . Применяя соотношение (II) к классу, состоящему из единичного элемента, получаем

$$\sum_{u=1}^r n_u^2 = g, \quad (\text{II}_E)$$

где n_u — размерность представления u .

Двойная группа ромбоэдра. 12 элементов, 6 классов.

Группа ромбоэдра содержит 6 элементов, распределенных по трем классам. Из формулы (II_E) следует, что размерности трех ее неприводимых представлений (неособых в двойной группе) равны, соответственно, 1, 1 и 2. Аналогичным образом можно заключить, что размерности особых неприводимых представлений также равны 1, 1 и 2. На основании теорем (6), (7а) и (7в) немедленно получается следующая таблица характеров особых неприводимых представлений *):

	E	R	$3\dot{C}'_{2(4)}$	$3\dot{C}''_{2(4)}$	$2C'_{3(3)}$	$2C''_{3(6)}$
${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
${}^1\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1	1
${}^2\Gamma_3$	2	2	0	0	-1	-1
${}^1\Gamma_4$	1	-1	i	$-i$	a	$-a$
${}^1\Gamma_5$	1	-1	$-i$	i	a	$-a$
${}^2\Gamma_6$	2	-2	0	0	-1	1

$a = 1$, как показано в тексте.

Символ $hC_p(q)$, относящийся к классу группы G^+ , означает, что класс содержит h элементов порядка q и что соответствующие элементы группы G имеют порядок p . Классы с одинаковым числом точек над буквой C являются взаимно обратными; классы без точек обратны самим себе. Символ ${}^n\Gamma_u$ обозначает неприводимое представление размерности n , номер которого есть u ($u = 1, 2, \dots, r$).

*) Для полноты в таблице указаны также (выше жирной горизонтальной черты) характеры неособых представлений. Они, однако, не были использованы при вычислении характеров особых неприводимых представлений.

При составлении таблицы снова используется тот факт, что для произвольной группы характер элементов класса, обратного самому себе, всегда вещественен; используется также то обстоятельство, что если одномерное представление произвольной группы не вещественно, то комплексно сопряженное представление не эквивалентно ему.

Нам нужно еще определить число a . Применяя соотношение (I) к представлению ${}^1\Gamma_4$ с $u = v = 4$, получаем $a^2 = 1$. Порядок элементов класса $C'_{3(3)}$ равен 3, т. е. $a^3 = 1$. Следовательно, $a = 1$.

Разложение представлений D_J на неприводимые представления двойной группы ромбоэдра выполняется без труда:

J целое:

$$D_0 = {}^1\Gamma_1;$$

$$D_1 = {}^1\Gamma_2 + {}^2\Gamma_3;$$

$$D_2 = {}^1\Gamma_1 + 2{}^2\Gamma_3;$$

$$D_3 = {}^1\Gamma_1 + 2{}^1\Gamma_2 + 2{}^2\Gamma_3;$$

$$D_4 = 2{}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_2 + 3{}^2\Gamma_3;$$

$$D_5 = {}^1\Gamma_1 + 2{}^1\Gamma_2 + 4{}^2\Gamma_3;$$

$$D_J = D_{J-6} + 2{}^1\Gamma_1 + 2{}^1\Gamma_2 + 4{}^2\Gamma_3 \quad (J = 6, 7, 8, \dots).$$

J полуцелое:

$$D_{1/2} = {}^2\Gamma_6;$$

$$D_{3/2} = {}^1\Gamma_4 + {}^1\Gamma_5 + {}^2\Gamma_6;$$

$$D_{5/2} = {}^1\Gamma_4 + {}^1\Gamma_5 + 2{}^2\Gamma_6;$$

$$D_J = D_{J-3} + {}^1\Gamma_4 + {}^1\Gamma_5 + 2{}^2\Gamma_6 \quad \left(J = \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots \right).$$

Двойная группа тетраэдра. 24 элемента, 7 классов.

Как и в случае двойной группы ромбоэдра, нетрудно установить вид таблицы характеров особых неприводимых представлений; она приведена на следующей странице (см. примечание на стр. 278).

Соотношение (I) дает:

$$(u = v = 6) \rightarrow xx^* = 1;$$

$$(u = v = 7) \rightarrow yy^* = 1;$$

$$(u = 5, v = 6) \rightarrow x + x^* = -1;$$

$$(u = 5, v = 7) \rightarrow y + y^* = -1.$$

	E	R	$4\dot{C}'_3(6)$	$4\ddot{C}''_3(3)$	$4\dot{C}'_3(6)$	$4\ddot{C}''_3(3)$	$6C_2(4)$
${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1
${}^1\Gamma_2$	1	1	ε	ε	ε^*	ε^*	1
${}^1\Gamma_3$	1	1	ε^*	ε^*	ε	ε	1
${}^3\Gamma_4$	3	3	0	0	0	0	-1
${}^2\Gamma_5$	2	-2	1	-1	1	-1	0
${}^2\Gamma_6$	2	-2	x	$-x$	x^*	$-x^*$	0
${}^2\Gamma_7$	2	-2	y	$-y$	y^*	$-y^*$	0

$\varepsilon = e^{2\pi i/3}$. Как показано в тексте, $x = y^* = \varepsilon$. Система обозначений — та же, что и в предыдущей таблице.

Поскольку $x \neq y$, отсюда следует, что

$$x = e^{2\pi i/3}, \quad y = x^*.$$

Представления D_J разлагаются на неприводимые представления двойной группы тетраэдра следующим образом:

J целое:

$$D_0 = {}^1\Gamma_1;$$

$$D_1 = {}^3\Gamma_4;$$

$$D_2 = {}^1\Gamma_2 + {}^1\Gamma_3 + {}^3\Gamma_4;$$

$$D_3 = {}^1\Gamma_1 + 2 {}^3\Gamma_4;$$

$$D_4 = {}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_2 + {}^1\Gamma_3 + 2 {}^3\Gamma_4;$$

$$D_5 = {}^1\Gamma_2 + {}^1\Gamma_3 + 3 {}^3\Gamma_4;$$

$$D_J = D_{J-6} + {}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_2 + {}^1\Gamma_3 + 3 {}^3\Gamma_4 \quad (J = 6, 7, \dots).$$

J полуцелое:

$$D_{1/2} = {}^2\Gamma_5;$$

$$D_{3/2} = {}^2\Gamma_6 + {}^2\Gamma_7;$$

$$D_{5/2} = {}^2\Gamma_5 + {}^2\Gamma_6 + {}^2\Gamma_7;$$

$$D_J = D_{J-3} + {}^2\Gamma_5 + {}^2\Gamma_6 + {}^2\Gamma_7 \quad \left(J = \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots \right).$$

В обоих рассмотренных примерах соотношение (II) оказалось ненужным. Однако его пришлось бы использовать при вычислении характеров некоторых других двойных групп, например группы октаэдра.

Литература

1. Н. А. Бете, *Ann. Physik* (5) **3**, 133 (1929).
2. Б. Л. Ван-дер-Варден, *Метод теории групп в квантовой механике*, Харьков, 1938.
3. А. Спейсер, *Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung*, 2nd ed., Berlin, 1927.
4. G. A. Miller, H. F. Blichfeldt, L. E. Dickson, *Theory and Applications of Finite Groups*, N. — Y., London, 1916.

ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ ДЛЯ ДВУХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

(J. Franklin Inst. 233, 525, 1942)

В некоторых задачах физики кристаллов полезно знать неприводимые представления рассматриваемой пространственной группы *). Построение таблиц характеров для этих неприводимых представлений сравнительно несложно в случае пространственных групп, для которых каждая точка решетки обладает полной симметрией точечной группы **): метод проиллюстрирован в работе [1], где приведены таблицы характеров для пространственных групп D_h^1 , D_h^9 и D_h^5 (простая кубическая, кубическая объемноцентрированная и кубическая гранецентрированная решетки). В случае пространственных групп, для которых ни одна из точек пространства не обладает симметрией точечной группы, построение таблиц характеров более трудоемко. Поэтому публикация названных таблиц для таких групп может оказаться полезной. В настоящей работе приведены таблицы для двух наиболее важных пространственных групп этого типа, а именно для D_{6h}^4 (гексагональная решетка с плотной упаковкой) и для D_h^7 (структура типа алмаза).

Обозначения и общая теория

Для обозначения различных частных преобразований пространственной группы мы используем следующую форму записи, введенную Зейтцем [2, 3]. Обозначим через x_i ($i = 1, 2, 3$) координаты точки в некоторой прямоугольной системе координат.

*) Роль неприводимых представлений пространственных групп в электронной теории металлов была исследована в работе [1]. Аналогично обстоит дело и в теории нормальных колебаний кристаллической решетки

***) Общая теория неприводимых представлений пространственных групп развита в работе [2].

Преобразование (элемент пространственной группы), переводящее произвольную точку x_i в

$$x'_i = \sum_j a_{ij} x_j + a_i,$$

обозначим символом $\{\alpha | a\}$, или, иначе, просто через \mathfrak{A} . Здесь буква α заменяет квадратную матрицу $\|a_{ij}\|$ и описывает, таким образом, жесткое собственное или несобственное вращение вокруг начала координат. Аналогично a есть матрица с одним столбцом (вектор), определяющая жесткую трансляцию.

Если $\mathfrak{C} = \mathfrak{A}\mathfrak{B}$ есть произведение двух таких преобразований, то мы имеем

$$\{\gamma | c\} = \{\alpha | a\} \{\beta | b\} = \{\alpha\beta | \alpha b + a\},$$

где произведения $\alpha\beta$ и αb следует понимать согласно обычным правилам умножения матриц. Таким образом, вектор c получается вращением вектора b с последующим сдвигом на a :

$$c_i = \sum_j a_{ij} b_j + a_i.$$

Элементы группы трансляций имеют вид $\{\varepsilon | t\}$, где ε есть единичная матрица, а t — вектор вида $n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$, причем n_1, n_2, n_3 — целые числа, а t_1, t_2 и t_3 — три основных вектора решетки.

Для того чтобы объяснить смысл таблиц и методы, использованные для их построения, необходимо сначала напомнить некоторые положения, установленные Зейтцем [2]. Любое неприводимое представление пространственной группы можно выразить в базисе, приводящем (абелеву) группу трансляций. Иными словами, мы можем выбрать базис так, чтобы матрицы, представляющие все элементы группы трансляций, были диагональными. В любом неприводимом представлении группы трансляций каждая трансляция $\{\varepsilon | t\}$ изображается комплексным числом $e^{-ik \cdot t}$, где вектор k не зависит от t и может быть назван «волновым вектором» представления.

Волновой вектор данного представления определяется только с точностью до слагаемого — вектора K , скалярное произведение которого на произвольный вектор t кратно 2π . Очевидно, K есть не что иное, как произвольный вектор обратной решетки. Мы будем поэтому называть два волновых вектора «эквивалентными», если они отличаются на вектор обратной решетки, умноженный на 2π ; достаточно будет ограничиться рассмотрением только тех волновых векторов, длины которых не

превосходят длин любых других векторов, им эквивалентных*). Точки окончания этих волновых векторов лежат внутри и на поверхности многогранника, называемого первой зоной Бриллюэна (см. [4], стр. 64); грани этого многогранника делят пополам упомянутые выше векторы K .

Пусть ψ_k есть элемент представляющего пространства с волновым вектором k . Совокупность всех преобразований пространственной группы, переводящих любую такую величину ψ_k в элемент с тем же волновым вектором k (или эквивалентным ему), образует подгруппу пространственной группы. Ее называют группой G^k волнового вектора k **). Пусть σ^k есть подпространство пространства представления, состоящее из элементов с волновым вектором k и преобразуемое неприводимым образом элементами группы G^k . Можно показать, что σ^k и все другие подпространства, в которые его переводят преобразования полной пространственной группы, составляют в совокупности подпространство, неприводимое относительно преобразований полной группы. Следовательно, задача о приведении пространственной группы эквивалентна следующей: для каждого волнового вектора k надо найти все неприводимые представления группы G^k , имеющие тот же волновой вектор.

Рассмотрим одно такое представление. Если среди элементов группы трансляций встретится такой, $\mathfrak{T} = \{\varepsilon | t\}$, что произведение $k \cdot t$ кратно 2π , то для любого преобразования \mathfrak{U} из группы G^k элемент $\mathfrak{T}\mathfrak{U}$ будет представляться той же матрицей, что и \mathfrak{U} . При вычислении характеров таких представлений группы волнового вектора G^k мы, следовательно, можем поступать так, как если бы преобразование \mathfrak{T} было тождественным. Иначе говоря, нужно вычислить только характеры соответствующих представлений фактор-группы G^k/T^k , где T^k есть группа всех трансляций \mathfrak{T} , для которых произведение $k \cdot t$ кратно 2π .

При $k = 0$ группа T^k совпадает со всей группой трансляций, и фактор-группа G^k/T^k есть точечная группа пространственной группы. Поскольку характеры всех кристаллографических точечных групп известны***), нет необходимости рассматривать здесь представления с нулевым волновым вектором. Когда k есть век-

*) Это — так называемые «приведенные волновые векторы». Ср. [1], стр. 62, и [4], стр. 65. (Страницы [4] указаны по русскому переводу. — Прим. ред.)

**) Группа G^k содержит все преобразования $\{\alpha | a\}$, удовлетворяющие следующему условию: элемент точечной группы α либо оставляет вектор k неизменным, либо преобразует его в эквивалентный.

***) Характеры для наиболее важных точечных групп найдены Бете [5], Вигнер вычислил характеры для всех точечных групп [6].

тор «общего типа», оканчивающийся внутри зоны Бриллюэна, группа G^h состоит из одной лишь группы трансляций, и ее представление строится тривиальным образом. Когда вектор k лежит внутри зоны Бриллюэна, но параллелен оси симметрии или лежит в плоскости симметрии, группа G^h содержит еще преобразование поворота вокруг оси или отражение в плоскости (иногда и то, и другое). Для таких векторов k искомые характеры нетрудно получить, воспользовавшись тем фактом, что при $0 < \lambda \leq 1$ группа $G^{\lambda h}$ совпадает с G^h .

Действительно, рассмотрим какой-нибудь элемент $\mathfrak{A} = \{\alpha | a\}$ группы G^h . Пусть m есть целое число, такое, что $\alpha^m = \varepsilon$. Тогда в любом представлении с волновым вектором k трансляции $\mathfrak{A}^m = \{\varepsilon | t\}$ будет отвечать комплексное число $e^{-ik \cdot t}$, умноженное на единичную матрицу. Следовательно, собственные значения \mathfrak{A} , фигурирующие в этом представлении, содержатся среди m различных корней уравнения $e^{-ik \cdot t} = 1$. Какие именно — можно определить, рассматривая последовательность волновых векторов λk при $\lambda \rightarrow 0$; очевидно, при $\lambda \rightarrow 0$ собственные значения всех преобразований \mathfrak{A} должны стремиться к собственным значениям соответствующих операторов α , входящих в представление точечной группы для группы G^h . Таким образом, построение таблиц характеров может оказаться нетривиальным только для тех волновых векторов k , которые оканчиваются на границе зоны Бриллюэна.

Ниже приведены таблицы характеров для фактор-групп G^h/T^h для всех «точек симметрии» на границе зоны Бриллюэна. Термин «точка симметрии» (в k -пространстве) обозначает волновой вектор k , чья группа G^h содержит больше элементов, чем группа волнового вектора $G^{k'}$ для любого другого вектора k' , близкого к k . Далее, введем представление о «линиях симметрии», лежащих на гранях зоны Бриллюэна. Дабы облегчить вычисление характеров для волновых векторов k' , оканчивающихся на этих линиях, мы приводим также таблицы характеров представлений групп $G^{k'}/T^h$ (с волновым вектором k) для каждой точки симметрии k , находящейся на рассматриваемой линии. По определению, «линия симметрии» обладает тем свойством, что все волновые векторы k' , оканчивающиеся на ней (за исключением некоторых изолированных точек k более высокой симметрии), имеют одну и ту же группу G^h ; последняя содержит больше элементов, чем группы $G^{k''}$ любых векторов k'' , лежащих вблизи рассматриваемой линии, но не на ней. Эти таблицы дают, таким образом, предельные значения, к которым стремятся характеры групп $G^{k'}$ при $k' \rightarrow k$. По этим предельным значениям нетрудно найти и характеры для любой точки k' на

линии — надо лишь воспользоваться теми же соображениями, которые были намечены выше применительно к линиям симметрии внутри зоны Бриллюэна. Наконец, группы G^k для точек на границе зоны Бриллюэна, не лежащих на линиях симметрии, могут содержать, помимо группы трансляций, самое большее еще отражение или скольжение. Таким образом, здесь может быть не более двух неприводимых представлений с заданным волновым вектором. Последние, поскольку они одномерны, можно просто угадать.

Дадим теперь краткое описание методов, использованных при построении таблиц характеров для групп G^k/T^k . Поскольку во всех рассматриваемых случаях k есть точка симметрии, все группы G^k/T^k или $G^{k'}/T^k$ оказываются конечного порядка. Известно [7], однако, что характеры любой конечной группы можно вычислить алгебраически, зная коэффициенты c_{ijl} , показывающие, сколько раз каждый класс C_l встречается в произведении классов C_i и C_j :

$$C_i C_j = \sum_l c_{ijl} C_l.$$

Если h_i есть число элементов в классе C_i , то характеры определяются из следующей системы уравнений [7, 8]:

$$\frac{h_i \chi_i^d}{\chi_E^d} \cdot \frac{h_j \chi_j^d}{\chi_E^d} = \sum_l c_{ijl} \frac{h_l \chi_l^d}{\chi_E^d}. \quad (1)$$

Здесь индекс i нумерует классы. Любое решение этой системы уравнений выражает характеры различных классов χ_i^d в некотором представлении d через характер единичного элемента E . Этот характер χ_E^d равен просто размерности представления d . Последнюю можно определить из условия [8]

$$\sum_i h_i |\chi_i^d|^2 = [\text{порядок группы}]. \quad (2)$$

В случае рассматриваемых ниже групп G^k/T^k , $G^{k'}/T^k$ отыскание решений уравнений (1) значительно упрощается, если заметить с самого начала, что когда d есть представление с волновым вектором k , то многие из характеров обращаются в нуль, а другие оказываются пропорциональными друг другу. Действительно, пусть $C_i C_j = C_l$, где C_i — класс, совпадающий со смежным классом $\{e | t\} T^k$, а представление d имеет волновой вектор k . Тогда $\chi_j^d = e^{-ik \cdot t} \chi_i^d$. Далее, если $i = j$, то характер χ_i^d должен обращаться в нуль, если только класс C_i не есть еди-

ничный элемент. В ряде случаев не было необходимости решать систему уравнений (1), ибо группа G^k/T^k или $G^{k'}/T^k$ оказалась абелевой или была прямым произведением точечной группы на абелеву.

Пространственная группа D_{6h}^4 (гексагональная структура с плотной упаковкой)

В данном случае группа трансляций порождается двумя основными векторами t_2 и t_3 и третьим основным вектором t_1 . Первые два имеют одинаковую длину; угол между ними составляет 120° . Длина последнего произвольна; он перпендикулярен к плоскости векторов t_2 и t_3 . На рис. 1 изображено расположение атомов в простейших кристаллах этого типа*). Векторы t_2 и t_3 лежат в плоскости чертежа. Черными кружками показаны положения атомов в плоскости чертежа, белые кружки отвечают проекциям положений атомов, лежащих в параллельных плоскостях на расстояниях $t_1/2$ выше или ниже плоскости чертежа. Ниже перечислены элементы точечной группы, сгруппированные по классам:

ε ;

δ_6, δ_6^{-1} — вращения на $\pm 60^\circ$ вокруг оси, параллельной вектору t_1 .

Положительное направление δ_6 соответствует повороту против часовой стрелки в плоскости рис. 1. Иначе говоря, при знаке «+» любая точка x переходит в точку $x' = \delta_6 x$, расположенную на 60° против часовой стрелки от x ;

$$\delta_3 = \delta_6^2, \delta_3^{-1};$$

$$\delta_2 = \delta_6^3;$$

δ'_{2i} ($i = 2, 3, 4$) — вращения на 180° вокруг осей, параллельных векторам t_2, t_3 и $t_4 = -(t_2 + t_3)$;

δ''_{2i} ($i = 2, 3, 4$) — вращения на 180° вокруг осей, перпендикулярных к вектору t_1 и перпендикулярных, соответственно, к векторам t_2, t_3 и t_4 ;

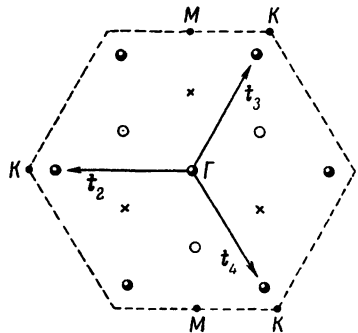


Рис. 1.

*) В терминах элементов пространственной группы эти положения можно охарактеризовать как точки пересечения оси третьего порядка, которая не является одновременно винтовой осью шестого порядка, с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии.

i — инверсия;

$$\sigma_3 = i\delta_6, \sigma_3^{-1};$$

$$\sigma_6 = i\delta_3, \sigma_6^{-1};$$

$$\rho = i\delta_2;$$

$$\rho'_i = i\delta'_{2i} \quad (i = 2, 3, 4);$$

$$\rho''_i = i\delta''_{2i} \quad (i = 2, 3, 4).$$

В использованных ниже обозначениях элементов пространственной группы считается, что начало координат совмещено с центральным черным кружком на рис. 1.

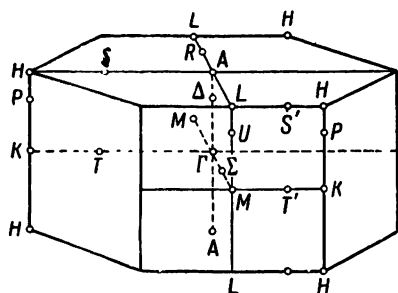


Рис. 2.

Первая зона Бриллюэна для такого кристалла представляет собой гексагональную призму, изображенную на рис. 2. Вид этой призмы сверху показан также пунктиром на рис. 1, дабы указать ее ориентацию относительно расположений атомов; масштаб этого пунктирного шестиугольника по отношению к остальной части

рис. 1, конечно, произволен. Точки, обозначенные через Γ , A , M , K , L и H , представляют собой точки симметрии всех возможных в данном случае типов. В табл. I—III для каждой из этих точек k приведены характеры всех представлений группы G^k/T^k , имеющих волновой вектор k . Символами P , Δ , Σ , R , S , T и U обозначены произвольные точки на линиях симметрии. Характеры всех представлений группы G^k/T^k , имеющих волновой вектор k , для каждой из этих точек и для каждой из указанных выше точек симметрии приведены в табл. IV—IX.

В первом столбце каждой таблицы указано число элементов, а во втором приводятся сами элементы каждого класса группы G^h/T^h для точки, стоящей первой в таблице. Простоты ради, элементы этих фактор-групп обозначены так же, как и элементы пространственной группы, т. е. каждый смежный класс характеризуется каким-либо одним из его элементов. Группа G^k/T^h точки или точек, стоящих в таблице справа, получается из фактор-группы первой точки путем замены одной или более из трансляций тождественным элементом. При перечислении классов используется компактная форма записи; в табл. I, например, символ $\{\delta_6, \delta_6^{-1} | \tau, \tau + t_1\}$ обозначает четыре элемента

Таблица I

48		A_1	A_2	A_3	Γ_1^\pm	Γ_2^\pm	Γ_3^\pm	Γ_4^\pm	Γ_5^\pm	Γ_6^\pm
1	$\{\varepsilon 0\}$	2	2	4	1	1	1	1	2	2
1	$\{\varepsilon t_1\}$	-2	-2	-4						
4	$\{\delta_6, \delta_6^{-1} \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	1	1	-1	-1	-1	1
2	$\{\delta_3, \delta_3^{-1} 0\}$	2	2	-2	1	1	1	1	-1	-1
2	$\{\delta_3, \delta_3^{-1} t_1\}$	-2	-2	2						
2	$\{\delta_2 \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	1	1	-1	-1	2	-2
6	$\{\delta'_{2i} \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	1	-1	1	-1	0	0
6	$\{\delta''_{2i} 0, t_1\}$	0	0	0	1	-1	-1	1	0	0
2	$\{i \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	± 1	± 1	± 1	± 1	± 2	± 2
4	$\{\sigma_3, \sigma_3^{-1} 0, t_1\}$	0	0	0	± 1	± 1	∓ 1	∓ 1	∓ 1	± 1
4	$\{\sigma_6, \sigma_6^{-1} \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	± 1	± 1	± 1	± 1	∓ 1	∓ 1
2	$\{\rho 0, t_1\}$	0	0	0	± 1	± 1	∓ 1	∓ 1	± 2	∓ 2
3	$\{\rho'_i 0\}$	2	-2	0	± 1	∓ 1	± 1	∓ 1	0	0
3	$\{\rho'_i t_1\}$	-2	2	0						
6	$\{\rho''_i \tau, \tau + t_1\}$	0	0	0	± 1	∓ 1	∓ 1	± 1	0	0

Через τ обозначен вектор, идущий от атома в начале координат к какому-либо из его ближайших соседей в плоскости, проходящей выше или ниже плоскости чертежа на рис. 1. Проекция этого вектора на плоскость рис. 1 идет, следовательно, из начала координат к одному из светлых кружков.

Таблица II

32		L_1	L_2	M_1^\pm	M_2^\pm	M_3^\pm	M_4^\pm
1	$\{\varepsilon 0\}$	2	2	1	1	1	1
1	$\{\varepsilon t_1\}$	-2	-2				
2	$\{\delta'_{22} \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	0	1	-1	1	-1
2	$\{\delta''_{22} 0, t_1\}$	0	0	1	1	-1	-1
2	$\{\delta_2 \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	0	1	-1	-1	1
2	$\{i \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	0	± 1	± 1	± 1	± 1
1	$\{\rho'_2 0\}$	2	-2	± 1	∓ 1	± 1	∓ 1

Продолжение таблицы II

		L_1	L_2	M_1^\pm	M_2^\pm	M_3^\pm	M_4^\pm
1	$\{\rho'_2 t_1\}$	-2	2				
2	$\{\rho''_2 \tau_3, \tau_2 + t_1\}$	0	0	± 1	± 1	∓ 1	∓ 1
2	$\{\rho 0, t_1\}$	0	0	± 1	∓ 1	∓ 1	± 1
<p>Характеры произведений указанных классов на $\{\epsilon t_3\}$ получаются из табличных умножением на -1.</p>							

Через $\tau_2 = t_1/2 - (t_2 + 2t_1)/3$ обозначен вектор, идущий из начала координат к атому следующего слоя; проекция τ_2 на плоскость чертежа рис. 1 направлена к точке M (или к проекции точки L).

Таблица III

72		H_1	H_2	H_3	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
1	$\{\epsilon 0\}$	2	2	2	1	1	1	1	2	2
1	$\{\epsilon t_1\}$	-2	-2	-2						
2	$\{\delta_3 t_3\}, \{\delta_3^{-1} 2t_2\}$	2	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
2	$\{\delta_3 t_1 + t_2\}, \{\delta_3^{-1} t_1 + 2t_2\}$	-2	1	1						
6	$\{\delta'_{2i} \tau_i, \tau_i + t_1\}$	0	0	0	1	1	-1	-1	0	0
2	$\{\sigma_3 2t_2\}, \{\sigma_3^{-1} t_1 + t_2\}$	0	$i\sqrt{3}$	$-i\sqrt{3}$	1	-1	1	-1	-1	1
2	$\{\sigma_3 t_1 + 2t_2\}, \{\sigma_3^{-1} t_2\}$	0	$-i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$						
2	$\{\rho 0, t_1\}$	0	0	0	1	-1	1	-1	2	-2
6	$\{\rho''_{2i} \tau_i, \tau_i + t_1\}$	0	0	0	1	-1	-1	1	0	0
<p>Характеры произведений каждого из указанных классов на $\{\epsilon t_2\}$ и $\{\epsilon 2t_2\}$ получаются из табличных данных умножением, соответственно, на ω и ω^2.</p>										

Через τ_i обозначен вектор, идущий из начала координат к ближайшему соседнему атому в следующем слое, так что проекция τ_i на плоскость чертежа рис. 1 перпендикулярна к вектору t_i , а компонента τ_i по нормали к этой плоскости равна $t_i/2$.

Третий из указанных здесь классов состоит из вращений на 120° (по и против часовой стрелки) вокруг оси, проходящей через одну из точек, изображенных косым крестом на рис. 1. Произведение элемента этого класса на $\{\epsilon | t_2\}$ есть преобразование, состоящее из поворота по часовой стрелке вокруг оси, проходящей через черный кружок, и поворота против часовой стрелки вокруг оси, проходящей через светлый кружок. Произведение элемента этого класса на $\{\epsilon | 2t_2\}$ состоит из поворота против часовой стрелки вокруг оси, проходящей через черный кружок, и поворота по часовой стрелке вокруг оси, проходящей через светлый кружок. Классы, содержащие σ_3 , составлены аналогичным образом.

Таблица IV

24		$\Lambda_1(A)$	$\Lambda(A)$	$\Delta(A)$	$\Delta_1(A)$	$\Delta_2(A)$	$\Lambda_6(A)$	$\Lambda_1(\Gamma)$	$\Lambda_2(\Gamma)$	$\Lambda_3(\Gamma)$	$\Lambda_4(\Gamma)$	$\Lambda_5(\Gamma)$	$\Lambda_6(\Gamma)$
1	$\{\epsilon 0\}$	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
2	$\{\delta_6, \delta_6^{-1} \tau\}$	-i	i	-i	i	i	-i	1	-1	1	-1	-1	1
2	$\{\delta_3, \delta_3^{-1} 0\}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
1	$\{\delta_2 \tau\}$	-i	i	-i	i	-2i	2i	1	-1	1	-1	2	-2
3	$\{\rho'_i 0\}$	1	1	-1	-1	0	0	1	1	-1	-1	0	0
3	$\{\rho''_i \tau\}$	-i	i	i	-i	0	0	1	-1	-1	1	0	0
· · ·		Характеры произведений указанных классов на $\{\epsilon t_1\}$ получаются из табличных умножением на -1.											

τ есть вектор, идущий из начала координат к атому следующего слоя его компонента по нормали к плоскости рис 1 равна $t_1/2$

Таблица V

36		$P_1(H)$	$P_2(H)$	$P_3(H)$	$P_1(K)$	$P_2(K)$	$P_3(K)$
1	$\{\epsilon 0\}$	1	1	2	1	1	2
2	$\{\delta_3 t_2\}, \{\delta_3^{-1} 2t_2\}$	1	1	-1	1	1	-1
3	$\{\rho''_i \tau_i\}$	-i	i	0	1	-1	0
· · ·		Характеры произведений каждого из классов на $\{\epsilon t_2\}$ и $\{\epsilon 2t_2\}$ получаются из табличных умножением, соответственно, на ω и ω^2 . Характеры произведений указанных классов на $\{\epsilon t_1\}$ получаются из табличных умножением на -1.					

Вектор τ_i здесь определен так же, как в табл III

Таблица VI

16		$U_1(L)$	$U_2(L)$	$U_3(L)$	$U_4(L)$	$U_1(M)$	$U_2(M)$	$U_3(M)$	$U_4(M)$
1	$\{\epsilon 0\}$	1	1	1	1	1	1	1	1
1	$\{\delta_2 \tau_2\}$	-i	i	i	-i	1	-1	-1	1
1	$\{\rho'_2 0\}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	$\{\rho''_2 \tau_2\}$	-i	i	-i	i	1	-1	1	-1
· · ·		Характеры произведений указанных классов на $\{\epsilon t_3\}$ получаются из табличных умножением на -1. Характеры произведений указанных классов на $\{\epsilon t_1\}$ получаются из табличных умножением на -1.							

Вектор τ_2 здесь определен так же, как в табл II (или в табл. III)

Таблица VII

		Σ_1, R_1	Σ_2, R_2	Σ_3, R_3	Σ_4, R_4
1	$\{\varepsilon 0\}$	1	1	1	1
1	$\{\delta''_{22} 0\}$	1	1	-1	-1
1	$\{\rho 0\}$	1	-1	-1	1
1	$\{\rho'_2 0\}$	1	-1	1	-1
.	Характеры произведений предыдущих классов на любое из преобразований $\{\varepsilon t\}$ получаются из табличных умножением на $e^{-ik \cdot t}$ ($k = \Sigma$ или R).				

Вектор τ_2 определен здесь так же, как в табл. II (или в табл. III).

Таблица VIII

24		$S_1(H)$	$T_1(K)$	$T_2(K)$	$T_3(K)$	$T_4(K)$	$S_1(A)$
1	$\{\varepsilon 0\}$	2	1	1	1	1	2
1	$\{\varepsilon t_1\}$	-2					-2
2	$\{\delta'_{22} \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	1	1	-1	-1	0
2	$\{\rho 0, t_1\}$	0	1	-1	-1	1	0
2	$\{\rho''_2 \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	1	-1	1	-1	0
.	Характеры произведений каждого из указанных классов на $\{\varepsilon t_2\}$ и $\{\varepsilon 2t_2\}$ получаются из табличных умножением, соответственно, на ω и ω^2 .						

Вектор τ_2 определен так же, как в табл. II (или в табл. III).

Таблица IX

16		$S_1(L)$	$T_1(M)$	$T_2(M)$	$T_3(M)$	$T_4(M)$	$T_1(\Gamma)$	$T_2(\Gamma)$	$T_3(\Gamma)$	$T_4(\Gamma)$
1	$\{\varepsilon 0\}$	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	$\{\varepsilon t_1\}$	-2								
2	$\{\delta'_{22} \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
2	$\{\rho 0, t_1\}$	0	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
2	$\{\rho''_2 \tau_2, \tau_2 + t_1\}$	0	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
.	Характеры произведений указанных классов на $\{\varepsilon t_3\}$ получаются из табличных умножением на -1 .									

$\{\delta_6 | \tau\}$, $\{\delta_6^{-1} | \tau\}$, $\{\delta_6 | \tau + t_1\}$ и $\{\delta_6^{-1} | \tau + t_1\}$. Нижний индекс i всегда принимает три значения: 2, 3, 4. Так, в табл. I символ $\{\rho'_i | 0\}$ обозначает $\{\rho'_2 | 0\}$, $\{\rho'_3 | 0\}$ и $\{\rho'_4 | 0\}$. По некоторым соображениям удобно характеризовать представления не только численным нижним индексом, но и добавочным верхним индексом $+$ или $-$. Характеры для представлений с индексами $+$ или $-$ приведены в одном и том же столбце. Буквой ω обозначена величина $e^{2\pi i/3}$.

В связи с таблицами следует отметить несколько обстоятельств. Как явствует из рис. 1, поворот зоны Бриллюэна на 30° по часовой стрелке поставил бы точку K против одного из светлых кружков; для точки, диаметрально противоположной K , которую мы можем обозначить через $-K$, потребовался бы поворот против часовой стрелки. Это различие между K и $-K$ обусловлено тем, что мы определенным образом выбрали начало координат. Если поместить начало координат в один из атомных узлов, изображенных светлыми кружками, точке K соответствовал бы, в том же смысле, что и выше, поворот в обратном направлении — против часовой стрелки. Легко убедиться, что характеры для точки $-K$ комплексно сопряжены с характерами для точки K . Аналогично характеры для точек $-H$ и $-P$, диаметрально противоположных точкам H и P , комплексно сопряжены с характерами для H и P .

Еще одно обстоятельство, которое следует отметить, состоит в следующем. Продлим пунктирную линию $ГK$ на рис. 2 за точку K . Тогда точки на продолжении линии будут эквивалентны точкам (типа T') на параллельной линии, проходящей через точку M . Поэтому, отождествляя все эквивалентные точки k -пространства, мы можем сказать, что, двигаясь налево из точки $Г$, мы попадем сначала в K , затем в M , затем в $-K$ и, наконец, вернемся в $Г$. Аналогично, двигаясь налево из точки A , мы достигнем, по очереди, точек H , L , $-H$ и снова A . Когда мы следуем по этому пути, каждое представление $T_j(\Gamma)$ в таблицах VIII и IX непрерывно переходит в $T_j(K)$, $T_j(M)$ и, наконец, возвращается к исходному виду $T_j(\Gamma)$. Для точек S на соответствующей линии в верхней грани зоны Бриллюэна имеется только одно неприводимое представление S_1 , поэтому, начиная с $S_1(A)$, мы, конечно, получим в итоге снова $S_1(A)$. Такая же простая связь прослеживается и в табл. VII для представлений Σ_j , отвечающих точкам Σ на линии $ГМГ$, а также и для представлений R_j (отвечающих точкам R на линии ALA).

Для вертикальных линий, однако, соотношения связности сложнее. В табл. IV, например, при движении вверх от точки $Г$ до A представление $\Delta_1(\Gamma)$ непрерывно переходит в $\Delta_1(A)$ (за

направление вверх на рис. 2 мы принимаем направление вектора t_1). Продвижение в том же направлении на такой же отрезок снова приводит нас в точку Γ , но представление $\Delta_1(A)$ при этом непрерывно переходит в $\Delta_2(\Gamma)$. Поэтому представление, обозначенное через $\Delta_1(A)$, в действительности связано с $\Delta_1(\Gamma)$ не больше, чем с $\Delta_2(\Gamma)$, и тот или иной индекс приписывается представлению в известной мере произвольно. При движении вверх вдоль линии $\Gamma A \Gamma$ мы обнаруживаем три цикла подобного типа:

$$\begin{aligned} \Delta_1(\Gamma) &\rightarrow \Delta_1(A) \rightarrow \Delta_2(\Gamma) \rightarrow \Delta_2(A) \rightarrow \Delta_1(\Gamma), \\ \Delta_3(\Gamma) &\rightarrow \Delta_3(A) \rightarrow \Delta_4(\Gamma) \rightarrow \Delta_4(A) \rightarrow \Delta_3(\Gamma), \\ \Delta_5(\Gamma) &\rightarrow \Delta_5(A) \rightarrow \Delta_6(\Gamma) \rightarrow \Delta_6(A) \rightarrow \Delta_5(\Gamma). \end{aligned}$$

Аналогично, рассматривая табл. V, мы находим при движении вверх вдоль линии KHK :

$$\begin{aligned} P_1(K) &\rightarrow P_1(H) \rightarrow P_2(K) \rightarrow P_2(H) \rightarrow P_1(K), \\ P_3(K) &\rightarrow P_3(H) \rightarrow P_3(K). \end{aligned}$$

Наконец, согласно табл. VI, при движении вверх вдоль линии MLM мы имеем

$$\begin{aligned} U_1(M) &\rightarrow U_1(L) \rightarrow U_2(M) \rightarrow U_2(L) \rightarrow U_1(M), \\ U_3(M) &\rightarrow U_3(L) \rightarrow U_4(M) \rightarrow U_4(L) \rightarrow U_3(M). \end{aligned}$$

Пространственная группа D_h^7 (структура алмаза)

Группа трансляций в данном случае отвечает гранецентрированной кубической структуре, порождаемой тремя основными векторами t_{xy} , t_{yz} и t_{zx} , параллельными диагоналям граней куба. Эти векторы изображены на рис. 3, где показано также расположение атомов в простейших кристаллах этого типа*). Наиболее отчетливое представление о том, как расположены атомы, можно получить, рассматривая совокупность двух гранецентрированных кубических решеток, сдвинутых друг относительно друга на четверть диагонали куба. Для того чтобы помочь читателю мысленно представить себе эту картину, мы изобразили узлы одной из этих решеток темными кружками, а узлы другой

*) В терминах элементов пространственной группы эти положения атомов можно охарактеризовать как точки, обладающие симметрией тетраэдра (точечная группа T_d).

решетки — светлыми кружками. Ниже перечислены элементы точечной группы, сгруппированные по классам.

$\delta_{4i}, \delta_{4i}^{-1}$ ($i = x, y, z$) — вращения на $\pm 90^\circ$ вокруг осей x, y и z ;

$$\delta_{2i} = \delta_{4i}^2 \quad (i = x, y, z);$$

$\delta_{3s}, \delta_{3s}^{-1}$ ($s = xyz, \bar{x}yz, x\bar{y}z, \bar{x}\bar{y}z$) — вращения на $\pm 120^\circ$ вокруг осей, параллельных диагоналям куба в различных октантах;

δ_{2p} ($p = xy, yz, zx, \bar{x}y, \bar{y}z, \bar{z}x$) — вращения на 180° вокруг осей, идущих по биссектрисам всех углов между парами осей координат;

i — инверсия;

$$\sigma_{4i} = i\delta_{4i}, \sigma_{4i}^{-1} \quad (i = x, y, z);$$

$$\rho_i = i\delta_{2i} \quad (i = x, y, z);$$

$$\sigma_{6s} = i\delta_{3s}, \sigma_{6s}^{-1} \quad (s = xyz \text{ и т. д.});$$

$$\rho_p = i\delta_{2p} \quad (p = xy \text{ и т. д.}).$$

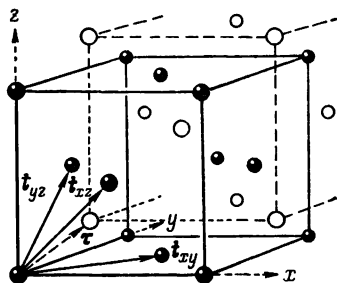


Рис. 3.

В использованных здесь обозначениях элементов пространственной группы считается, что начало координат совмещено с одним из узлов, изображенных темными кружками на рис. 3. Таким образом, в правосторонней системе координат атом, расположенный в начале координат, имеет ближайшего соседа в первом октанте.

Первая зона Бриллюэна здесь представляет собой усеченный восьмигранник, изображенный на рис. 4. Точки симметрии всех имеющихся типов обозначены через Γ, X, W и L . Символами $\Sigma, \Lambda, \Delta, Z$ и Q обозначены произвольные точки на линиях симметрии различного типа. В табл. X и XI приведены, для точек X и W , характеры всех представлений фактор-группы G^k/T^k , имеющих волновой вектор k . В табл. XII и XIII приведены, для $k' = \Delta$ и Z и $k = X$, характеры всех представлений группы $G^{k'}/T^{k'}$, имеющих волновой вектор k . Система обозначений совпадает с описанной выше для случая гексагональной пространственной группы.

Для точек $\Gamma, L, \Lambda, \Sigma$ и Q , а также в предельном случае $\Delta(\Gamma)$ представления Δ при $k \rightarrow 0$, группа G^k/T^k , или $G^{k'}/T^{k'}$, представляет собой прямое произведение группы трансляций на точечную группу. Соответственно, характеры представлений в этих точках можно взять из таблиц, приведенных в работе [1] для обычной гранцентрированной решетки. Для Γ и $\Delta(\Gamma)$ никакой неоднозначности при использовании этих таблиц не возникает, ибо

матрица, представляющая любой элемент $\{\alpha|a\}$, зависит только от α , но не от a . Что касается других точек, то надо выяснить, какому из различных элементов $\{\alpha|a+t\}$, отвечающих заданному вращению α , следует приписать характер, указанный для α в таблице из [1]. Для точек Λ и Σ выбор становится однозначным, если принять во внимание, что предельные формы представлений, $\Lambda(\Gamma)$ и $\Sigma(\Gamma)$, должны совпадать с приведенными в [1]. Пусть группа волнового вектора для точки Λ или Σ содержит элемент $\{\alpha|a\}$ и пусть n есть наименьшее целое число, для которого $\alpha^n = \epsilon$. Выберем затем вектор t так, чтобы $\{\alpha|a+t\}^n = \{\epsilon|0\}$. Очевидно, элементу $\{\alpha|a+t\}$ нужно сопоставить тот же характер, что и указанный для α в таблице из работы [1].

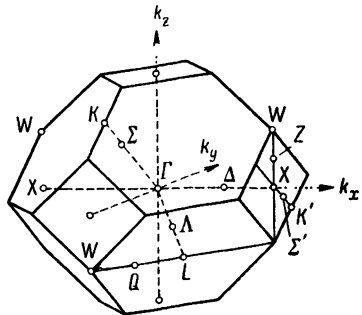


Рис. 4.

Относительно точек L и Q заметим, что элементы группы G^L (содержащей G^Q в качестве подгруппы) представляют собой произведения трансляций на преобразования некоторой точечной группы симметрии. Последняя соответствует точке, лежащей посередине между двумя

атомами — ближайшими соседями, выбранными так, что линия, их соединяющая, параллельна линии ΓL . Мы можем, следовательно, выбрать некоторую точку такого типа и приписать каждому точечному преобразованию ее группы тот же характер, что и в таблице из [1]. Характеры, найденные таким путем, не будут зависеть от конкретного выбора точки. Действительно, любые две такие точки должны отличаться на основной вектор решетки, так что соответствующие вращения относительно обеих точек принадлежат одному и тому же классу группы G^L .

Как видно из табл. XIII, где бы именно на линии XW ни находилась точка Z , единственные элементы группы G^Z , характеры которых в представлении Z_1 отличны от нуля, суть трансляции.

Следует отметить, что точки, расположенные на продолжении линии ΓK за точку K , эквивалентны точкам Σ' на отрезке $K'X$, ибо точки K и K' эквивалентны. Поэтому, отождествляя эквивалентные точки в k -пространстве, мы получим следующую последовательность точек при движении вдоль этой линии: Γ , K , X , $-K$ и Γ . Связность здесь простая, ибо каждое представление $\Sigma_j(\Gamma)$ возвращается к $\Sigma_j(\Gamma)$ при движении от точки Γ вдоль этого пути и обратно к Γ (ср. со случаем для гексагональной

Таблица X

32		X_1	X_2	X_3	X_4
1	$\{e 0\}$	2	2	2	2
1	$\{e t_{xy}\}$	-2	-2	-2	-2
4	$\{\delta_{2y}, \delta_{2z} 0, t_{xy}\}$	0	0	0	0
1	$\{\delta_{2x} 0\}$	2	2	-2	-2
1	$\{\delta_{2x} t_{xy}\}$	-2	-2	2	2
4	$\{\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1} \tau, \tau + t_{xy}\}$	0	0	0	0
2	$\{\delta_{2yz} \tau\}, \{\delta_{2yz} \tau + t_{xy}\}$	0	0	2	-2
2	$\{\delta_{2yz} \tau + t_{xy}\}, \{\delta_{2yz} \tau\}$	0	0	-2	2
2	$\{i \tau, \tau + t_{xy}\}$	0	0	0	0
4	$\{\rho_y, \rho_z \tau, \tau + t_{xy}\}$	0	0	0	0
2	$\{\rho_x \tau, \tau + t_{xy}\}$	0	0	0	0
4	$\{\sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1} 0, t_{xy}\}$	0	0	0	0
2	$\{\rho_y, \rho_{yz} 0\}$	2	-2	0	0
2	$\{\rho_y, \rho_{yz} t_{xy}\}$	-2	2	0	0

Здесь $\tau = \frac{1}{4}(t_{xy} + t_{yz} + t_{zx})$ есть вектор, идущий от атома, находящегося в начале координат, к его ближайшему соседу в первом октанте.

Таблица XI

32		W_1
1	$\{e 0\}$	2
1	$\{e t_{yz}\}$	$-2i$
1	$\{e t_{xy}\}$	-2
1	$\{e t_{zx}\}$	$2i$
2	$\{\delta_{2z} 0, t_{xy}\}$	0
2	$\{\delta_{2z} t_{yz}, t_{zx}\}$	0
4	$\{\delta_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}, \{\delta_{2xy} \tau, \tau + t_{xy}\}$	0
4	$\{\delta_{2xy} \tau, \tau + t_{xy}\}, \{\delta_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$	0
8	$\{\sigma_{4z}, \sigma_{4z}^{-1} 0, t_{yz}, t_{xy}, t_{zx}\}$	0
4	$\{\rho_x \tau, \tau + t_{xy}\}, \{\rho_y \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}$	0
4	$\{\rho_x \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}\}, \{\rho_y \tau, \tau + t_{xy}\}$	0

Вектор τ определен так же, как в табл. X.

Таблица XII

16		$\Delta_1(X)$	$\Delta_2(X)$	$\Delta'_2(X)$	$\Delta'_1(X)$	$\Delta_5(X)$
1	$\{\varepsilon 0\}$	1	1	1	1	2
1	$\{\delta_{2x} 0\}$	1	1	1	1	-2
2	$\{\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1} \tau\}$	$-i$	i	i	$-i$	0
2	$\{\rho_y, \rho_z \tau\}$	$-i$	$-i$	i	i	0
2	$\{\rho_{yz}, \rho_{yz}^{-1} 0\}$	1	-1	1	-1	0
·	Характеры произведений указанных классов на $\{\varepsilon t_{xy}\}$ получа-					
·	ются из табличных умножением на -1 .					

Вектор τ определен так же, как в табл. X.

Таблица XIII *)

8		$Z_1(X)$
1	$\{\varepsilon 0\}$	2
1	$\{\varepsilon t_{xy}\}$	-2
2	$\{\delta_{2z} 0, t_{xy}\}$	0
2	$\{\rho_x \tau, \tau + t_{xy}\}$	0
2	$\{\rho_y \tau, \tau + t_{xy}\}$	0

Вектор τ определен так же, как в табл. X.

*) На существование одиночного двумерного представления указал Хунд [9].

пространственной группы). Тем же свойством обладают и представления Δ_j (обход совершается вдоль контура $\Gamma L \Gamma$) и, конечно, одиночное представление Z_1 . В последнем случае мы двинемся от точки X к W , далее к точке, в которой ось k_y пересекает границу зоны Бриллюэна (это — точка того же типа, что и X , но не эквивалентная ей), оттуда к $-W$ и обратно к X . Однако, если мы будем двигаться в положительном направлении оси x вдоль контура $\Gamma X \Gamma$, то представления Δ_j будут изменяться

по следующим циклам *):

$$\Delta_1(\Gamma) \rightarrow \Delta_1(X) \rightarrow \Delta'_2(\Gamma) \rightarrow \Delta'_2(X) \rightarrow \Delta_1(\Gamma),$$

$$\Delta_2(\Gamma) \rightarrow \Delta_2(X) \rightarrow \Delta'_1(\Gamma) \rightarrow \Delta'_1(X) \rightarrow \Delta_2(\Gamma),$$

$$\Delta_5(\Gamma) \rightarrow \Delta_5(X) \rightarrow \Delta_5(\Gamma).$$

Таким образом, представление $\Delta_1(X)$ в действительности связано с $\Delta_1(\Gamma)$ не больше, чем с $\Delta'_2(\Gamma)$, и т. д. Эта возможность непрерывной деформации $\Delta_1(\Gamma)$ в $\Delta'_2(\Gamma)$ не возникает в случае более простой пространственной группы D_h^5 , рассмотренной в [1].

З а м е ч а н и е. Наклоны зон, соответствующих представлениям Γ_6 и Γ_7 , в действительности обращаются в нуль для всех направлений, а не только вдоль направлений Δ и Λ , как неверно утверждалось в тексте и показано на рис. 2. Поскольку все наклоны зон, связанных с Γ_6 и Γ_7 , обращаются в нуль по трем взаимно перпендикулярным направлениям (вдоль трех осей четвертого порядка Δ), обязательно должны исчезать и наклоны в произвольном направлении. Это означает, что в точке Γ может иметь место минимум или максимум энергетической зоны.

Литература

1. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
2. F. Seitz, Ann. of Math. 37, 17 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 3.)
3. F. Seitz, Z. Kristallographie (A), 88, 433 (1934); 90, 289 (1935); 91, 336 (1935); 94, 100 (1936).
4. Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, Л. — М., 1938.
5. H. A. Bethe, Ann. Physik 3, 133 (1929).
6. E. Wigner, Gött. Nachricht., 133 (1930). (См. перевод в этом сборнике, статья № 2.)
7. W. Burnside, Proc. Lond. Math. Soc. 33, 146 (1900).
8. A. Speiser, Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung, Berlin, 1927, p. 174.
9. F. Hund, Z. Physik 99, 119 (1936).

*) Обозначения различных представлений Δ , совпадают с принятыми в работе [1].

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ И СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К РАСЧЕТУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАТРИЯ

(Phys. Rev 71, 612, 1947)

Как и в методе ячеек Вигнера — Зейтца и Слэтера, мы предполагаем, что потенциал, создаваемый валентными электронами, обладает сферической симметрией в пределах примитивной ячейки кристалла. Тогда переменные в уравнении Шредингера разделяются в сферических координатах, и собственную функцию можно представить в виде суммы произведений сферических функций на решения радиального уравнения. Настоящий метод отличается от предыдущих в следующих отношениях: 1) вначале мы находим собственные функции, отвечающие выбранным волновым векторам, для чего составляются соответствующие линейные комбинации сферических гармоник, удовлетворяющие требованиям симметрии; тем самым фактически мы включаем в разложение большее число членов без увеличения трудоемкости расчета; 2) граничные условия на поверхности ячейки выполняются точно для наиболее характерных точек поверхности.

Точность метода была проверена путем применения его к модели «пустой решетки» Шокли (объемноцентрированной кубической), для которой собственные значения известны точно. Ошибки при вычислении четырех низших собственных значений энергии, соответствующих приведенному волновому вектору $(0, 0, 0)$, и трех низших собственных значений в точке $\vec{k} = (0, 0, \pi/a)$ не превышали одного процента при учете всего двух — четырех членов разложения собственной функции. Результаты применения метода к натрию подтверждают, что электроны в первых нескольких зонах Бриллюэна почти свободны и их энергии отличаются от энергии свободных электронов всего на несколько процентов даже в центре и в углах пространства приведенных волновых векторов. Более того, на границе пространства приведенных волновых векторов в направлении (001) между первой и второй зонами Бриллюэна нет энергетической щели — зоны сливаются в этой и во всех эквивалентных точках.

Введение

В методе ячеек Вигнера — Зейтца [1, 2] периодичность потенциальной энергии электронов позволяет ограничиться рассмотрением волновой функции в одной симметричной ячейке кристаллической решетки. Задача состоит в том, чтобы найти решения одноэлектронного уравнения Шредингера, удовлетворяющие на

поверхности ячейки граничным условиям (ГУ), накладываемым точечной симметрией и периодичностью кристалла. В рассматриваемом приближении взаимодействие валентных электронов с ядрами и с электронами остовов описывается обычным (должным образом подобраным) потенциалом V . Вследствие высокой симметрии и почти полной электрической нейтральности соседних ячеек их вклад в этот потенциал полагается равным нулю.

С целью сохранения математической простоты потенциал V считается сферически симметричным, что оправдано [1, 2] в силу высокой симметрии системы. При этом переменные в уравнении Шредингера разделяются в сферических координатах, и одноэлектронную собственную функцию ψ можно представить в виде

$$\psi = \sum_l A_l \left[\sum_m C_{lm} Y_l^m(\varphi, \theta) \right] R_l(E, \rho). \quad (1)$$

Здесь Y_l^m суть сферические гармоники (СГ), а $R_l(E, \rho)$ — решения радиального уравнения, параметрически зависящие от энергии системы E . В принципе постоянные коэффициенты A_l , C_{lm} и энергию E можно выбрать так, чтобы удовлетворить требуемому ГУ на поверхности ячейки. (Разделение коэффициентов разложения на A_l и C_{lm} , разумеется, в значительной степени произвольно, однако, как будет видно из дальнейшего, это весьма удобно.)

Бесконечный ряд (1) был преобразован Слэтером [3] к виду, более удобному для конкретных расчетов. Слэтер предположил, что все коэффициенты C_{lm} обращаются в нуль, когда число l превосходит некоторое заданное значение. Тогда, конечно, уже невозможно удовлетворить ГУ на всей поверхности примитивной ячейки. Поэтому Слэтер выбрал некоторые специальные точки на поверхности ячейки, в которых он добивался выполнения ГУ, подбирая должным образом отличные от нуля коэффициенты C_{lm} . Такой подбор проводился для произвольного волнового вектора \mathbf{k}^*). Однако Шокли [4] показал, что метод Слэтера приводит к большим ошибкам уже для модели «пустой решетки», для которой зависимость энергии E от \mathbf{k} известна точно. Отсюда был сделан вывод [4], что фактически необходимо использовать значительно больше членов ряда (1), т. е. коэффициентов C_{lm} в расчетах Слэтера.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы включить в расчет коэффициенты C_{lm} со значительно большими l без увеличения его трудоемкости. Это можно сделать для собственных

*) Предполагается, что волновые функции ψ приведены к блоховскому виду, т. е. $\psi = u_{\mathbf{k}}(\rho) \exp(i\mathbf{k} \cdot \rho)$, где \mathbf{k} — приведенный волновой вектор, а функция $u_{\mathbf{k}}(\rho)$ периодична с периодом кристаллической решетки.

функций в определенных точках k -пространства (пространства приведенного волнового вектора), имеющих особенно высокую симметрию, а именно, в точках, обладающих полной симметрией кубической решетки, или в точках, лежащих на осях или плоскостях симметрии. Свойства симметрии волновых функций в таких особых точках k -пространства рассматривались в работе [5]. Наш метод состоит в построении линейных комбинаций

$$\sum_m C_{lm} Y_l^m,$$

обладающих правильной симметрией в соответствии с требованиями работы [5]. Мы будем называть эти комбинации кубическими гармониками (КГ). Правильный выбор коэффициентов A_l в разложении (1) обеспечивает выполнение ГУ; заметим при этом, что ГУ надо удовлетворить только на нескольких гранях поверхности ячейки, тогда они будут автоматически удовлетворяться и на ряде других граней в силу симметрии системы. Используя только три или четыре коэффициента A_l , мы можем, вообще говоря, включить в рассмотрение члены со значениями $l \leq 6$, что потребовало бы учета 49 коэффициентов в методе Слэтера.

Фактические расчеты выполнены в данной работе только для двух высокосимметричных точек $k = (0, 0, 0)$ и $k = (0, 0, \pi/a)$ для объемноцентрированной кубической решетки. Метод был проверен в предельном случае «пустой решетки» [4], для которой значения энергии E известны точно. Результаты проверки с помощью «пустой решетки» (ППР), проведенной для нескольких собственных функций, превзошли все ожидания, поэтому метод был использован для нахождения соответствующих собственных функций и собственных значений для натрия.

Метод построения собственных функций — кубические гармоники

Каждому волновому вектору k отвечает некоторая группа преобразований симметрии*), оставляющая его инвариантным. Для двух рассматриваемых нами векторов k , $(0, 0, 0)$ и $(0, 0, \pi/a)$, группы волновых векторов совпадают с полной кубической группой симметрии. Собственные функции можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями группы волнового вектора, определяющими их трансформационные свойства при преобразованиях симметрии. Каждое неприводимое пред-

*) Определение понятия «группа волнового вектора k » дано в работе [5].

ставление отвечает «типу» функции. Для кубической группы, например, имеется 10 различных типов (см. ниже). Для каждого типа можно найти различные «наборы» КГ, которые преобразуются по представлению, характеризующему тип. Под набором мы понимаем совокупность функций, преобразующихся друг через друга при преобразованиях симметрии группы волнового вектора k . В набор входят только функции с одинаковыми индексами l и, разумеется, того же самого типа. Не все типы функций соответствуют заданному значению l и не все числа l встречаются в наборах для функций данного типа.

Покажем теперь, каким образом можно построить правильные линейные комбинации сферических гармоник,

$$\sum_m C_{lm} Y_l^m,$$

принадлежащие какому-либо типу, при каждом значении l , фигурирующем в наборе данного типа. Это построение осуществляется в три этапа. 1) Составление «групповой таблицы», показывающей, как ведет себя каждый тип под действием каждого элемента группы волнового вектора [остается ли функция данного типа неизменной, что обозначается знаком +, меняет ли она только знак (—) или преобразуется в линейную комбинацию других функций того же типа (0)]. 2) Построение «характеристических многочленов» (ХМ) по x, y, z для каждого типа функций и каждого значения l ; ХМ должны обладать трансформационными свойствами, указанными в табл. I. 3) Составление правильных линейных комбинаций СГ; для этой цели надо поделить ХМ на $\rho^l = (x^2 + y^2 + z^2)^{l/2}$ и ортонормировать полученные выражения. Указанная процедура выполняется ниже для типов, соответствующих волновым векторам $(0, 0, 0)$ и $(0, 0, \pi/a)$ в объемноцентрированной решетке. Полученные таким путем правильные линейные комбинации СГ для этих волновых векторов как раз и представляют собой искомые КГ.

Группа рассматриваемых нами векторов есть полная кубическая группа симметрии [5]. Она состоит из 48 элементов: 24 поворотов, образующих инвариантную подгруппу N , и этих же 24 поворотов с последующей инверсией относительно центра, образующих смежный класс JN . Как N , так и JN содержат по пяти классов; следовательно, всего имеется 10 неприводимых представлений и десять типов КГ: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ и $\alpha', \beta', \gamma', \delta', \epsilon'$. Они соответствуют пяти «положительным» неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ и пяти «отрицательным» неприводимым представлениям $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \Gamma'_3, \Gamma'_4, \Gamma'_5$ с размерностями соответственно 1, 1, 2, 3, 3.

Таблица 1. Групповая таблица. Поведение типов кубических гармоник при преобразованиях симметрии кубической группы. Знак плюс означает инвариантность относительно данного преобразования; минус означает, что меняется только знак; ноль показывает, что данная функция преобразуется в линейную комбинацию других функций, вырожденных с ней. Для вырожденных типов в таблице указано лишь поведение функций, для которых выделена ось z .

1 Класс	2 Операция	3 Поворот	4 α	5 α'	6 β	7 β'	8 γ	9 γ'	10 δ	11 δ'	12 ϵ	13 ϵ'
E	x y z	Отсутствует	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C_2	$-x$ $-y$ z x $-y$ $-z$ $-x$ y $-z$	z , на угол π x , на угол π y , на угол π	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
C_3	$-y$ x z y $-x$ z x $-z$ y x z $-y$ z y $-x$ $-z$ y x	z , на угол $+\pi/2$ z , на угол $-\pi/2$ x , на угол $\pi/2$ x , на угол $-\pi/2$ y , на угол $\pi/2$ y , на угол $-\pi/2$	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
C_4	y x $-z$ z $-y$ x $-x$ z y $-y$ $-x$ $-z$ $-z$ $-y$ $-x$ $-x$ $-z$ $-y$	$x=y$, на угол π $x=z$, на угол π $y=z$, на угол π $x=-y$, на угол π $x=-z$, на угол π $y=-z$, на угол π	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+

C_5	z x y y z x z $-x$ $-y$ $-y$ $-z$ x $-z$ $-x$ y $-y$ z $-x$ $-z$ x $-y$ y $-z$ $-x$	$x = y = z,$ $x = -y = z,$ $x = -y = z,$ $x = -y = -z,$ $x = -y = -z,$ $x = y = -z,$ $x = y = -z,$	на угол $+2\pi/3$ на угол $+2\pi/3$ на угол $-2\pi/3$ на угол $2\pi/3$ на угол $-2\pi/3$ на угол $-2\pi/3$	$+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$ $-$ $+$																											
				J	$-x$ $-y$ $-z$	Отсутствует																									
IC_2	x y $-z$ $-x$ y z	$z,$ $x,$	на угол π на угол π																												
IC_3	y $-x$ $-z$ $-x$ z $-y$	$z,$ $x,$	на угол $\pm\pi/2$ на угол $\pm\pi/2$																												
IC_4	$-y$ $-x$ z $-z$ y $-x$	$x = y,$ $x = z,$	на угол π на угол π																												
IC_5	$-z$ $-x$ $-y$	$x = y = z,$	на угол $2\pi/3$																												

Полезно знать тип КГ и число наборов данного типа, которые можно построить для любого заданного числа l . Соответствующий расчет был выполнен одним из авторов [6]; результаты состоят в следующем: при $l = 0$ имеется лишь один набор типа α ; при $l = 1$ — лишь один набор типа δ ; при $l = 2$ — по одному набору типов γ и ϵ ; при $l = 3$ — по одному набору типов β , δ , ϵ ; при $l = 4$ — по одному набору типов α , γ , ϵ , δ' ; при $l = 5$ — по одному набору типов γ' , ϵ' и два — типа δ ; при $l = 6$ — по одному набору типов α , γ , β' , δ' и два — типа ϵ .

Построение групповой таблицы

Поведение каждого типа КГ при преобразовании группы симметрии кристалла показано (для одной из функций каждого данного набора) в табл. I. Последняя получена путем рассмотрения СГ низших порядков с указанными выше результатами в качестве ориентира. При $l = 0$ имеется лишь один невырожденный тип α и лишь одна СГ, сферически симметричная и инвариантная относительно всех преобразований. Поведение функций этого типа показано в столбце 4. При $l = 1$ имеется трехкратно вырожденный тип δ . Соответствующие три СГ суть x/ρ , y/ρ , z/ρ . Последняя из них преобразуется в соответствии со столбцом 10 и либо переходит в одну из двух других СГ, либо остается неизменной. При $l = 2$ имеются двукратно вырожденный тип γ и трехкратно вырожденный тип ϵ ; СГ имеют вид

$$\left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right] / \rho^2; \quad (y^2 - x^2) / \rho^2; \quad zx / \rho^2, \quad zy / \rho^2 \quad \text{и} \quad xy / \rho^2.$$

Поведение первой из них показано в столбце 8. В тех случаях, когда эта СГ изменяется при преобразованиях симметрии, она всегда переходит в линейную комбинацию, составленную из нее самой и второй из перечисленных выше СГ. Эти две СГ, таким образом, вырождены, и их можно отождествить с типом γ . Поведение функции xy / ρ^2 показано в столбце 12; последние три СГ из указанного ряда вырождены, и они отождествляются с типом ϵ . При $l = 3$, наряду с другими типами, встречается невырожденный тип β . С другой стороны, среди СГ с $l = 3$ имеется функция xyz / ρ^3 . Она, очевидно, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к невырожденным функциям; ее поведение отражено в столбце 6. Легко получить и оставшуюся часть таблицы, описывающую поведение функций типов α' , β' , γ' , δ' и ϵ' . Надо лишь заметить, что при чистых вращениях эти функции ведут себя так же, как и функции соответствующих нештрихованных типов, а при отражениях дополнительно меняют знак.

Построение характеристических многочленов

Для построения ХМ воспользуемся тем, что любая степень ρ инвариантна относительно всех преобразований кубической группы. Таким образом, функции типа δ образуют не только СГ x/ρ , y/ρ , z/ρ , но и многочлены первой степени x , y , z или третьей степени $x\rho^2$, $y\rho^2$, $z\rho^2$. Таким образом, для наших целей все наборы, отличающиеся только степенью ρ , можно считать «тождественными».

Проблема построения ХМ состоит в отыскании линейных комбинаций членов вида $x^p y^q z^r$ ($l = p + q + r$); названные комбинации должны быть линейно независимы от других выбранных многочленов той же степени или от тождественных им многочленов низшей степени, а также должны преобразовываться в соответствии с требованиями, накладываемыми на данный тип (табл. I). При решении указанной задачи удобно воспользоваться результатами работы [6], помогающими найти нужные типы функций.

В качестве примера наметим кратко процедуру получения ХМ четвертой степени, считая, что ХМ низших степеней уже известны. Данной степени соответствует по одному набору типов α , γ , ϵ и δ' . В них входит всего девять линейно независимых функций, которые нужно составить из пятнадцати линейно независимых многочленов: трех — вида x^4 , шести — вида xy^3 , трех — вида x^2yz и трех — вида x^2y^2 . Однако 15 этих многочленов эффективно сводятся к девяти, поскольку шесть многочленов четвертой степени получаются при умножении тождественных им многочленов низших степеней на степени ρ^2 , а именно:

$$\text{тип } \alpha, P_1: \rho^4,$$

$$\text{тип } \gamma, P_2: \rho^2(x^2 - y^2), \rho^2(y^2 - z^2),$$

$$\text{тип } \epsilon, P_3: \rho^2xy, \rho^2yz, \rho^2zx.$$

С помощью табл I находим:

многочлены типа α

$$P_4: x^4 + y^4 + z^4,$$

$$P_5: x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2 \text{ — не новый, он сводится к линейной}$$

$$\text{комбинации } \frac{1}{2}(P_1 - P_4);$$

многочлены типа γ

$$P_6: x^4 - y^4, y^4 - z^4,$$

$$P_7: (x^2 - y^2)z^2, (y^2 - z^2)x^2 \text{ — эти многочлены — не новые, а сводятся к } P_2 - P_4;$$

многочлены типа ϵ

$$P_8: xyz^2, yzx^2, zxy^2,$$

P_9 : $x^3y + xy^3, y^3z + yz^3, z^3x + zx^3$ — не новые, сводятся к $P_3 - P_8$;

многочлены типа δ'

P_{10} : $x^3y - xy^3, y^3z - yz^3, z^3x - zx^3$.

Таким образом, мы исчерпали все возможные линейно независимые многочлены четвертой степени. Три четвертые степени x, y и z соответствуют трем функциям P_4 и P_6 , шесть комбинаций вида x^3y входят в P_9 и P_{10} , три произведения вида x^2yz — в P_8 и три — вида x^2y^2 — в P_5 и P_7 .

Построение кубических гармоник из характеристических многочленов

Разделив ХМ степени l на ρ^l , мы получим функции, зависящие только от углов. Эти функции, F_{ls} , обладают требуемыми свойствами симметрии типа s , но не удовлетворяют дифференциальному уравнению Лежандра с данным l . Из способа их построения видно, однако, что они представляют собой линейные комбинации СГ порядка l и низших порядков. Чтобы исключить гармоники низших порядков, можно просто ортогонализировать функции F_{ls} ко всем СГ, порядок которых ниже l . При этом в силу ортогональности функций, преобразующихся по различным неприводимым представлениям, достаточно ортогонализировать F_{ls} только к СГ типа s (порядка ниже l). Это можно сделать, разлагая функции F_{ls} по КГ того же самого типа и порядка не выше l ; при этом обычным путем получаются КГ, K_{ls} . Один из авторов (Бете, 1935, не опубликовано) получил все КГ вплоть до $l = 6$; его результаты приведены в табл. II.

Граничные условия на поверхности ячейки

ГУ на поверхностях ячейки Вигнера — Зейтца фиксированы условием периодичности собственной функции, что, в свою очередь, есть свойство соответствующего ей волнового вектора Трансляция, переводящая точку A на одной из граней в точку B , лежащую на пересечении перпендикуляра к данной грани с противоположной параллельной ей гранью, есть не что иное, как сдвиг решетки на вектор T . Хорошо известно [5], что $\psi(\rho + T) = \psi(\rho) \exp(i\mathbf{k} \cdot T)$, так что в общем случае

$$\psi_B = \psi_A \exp(i\mathbf{k} \cdot T). \quad (2)$$

Эти ГУ можно представить в более удобной форме, используя свойства симметрии собственных функций данного типа (содержащиеся в групповой таблице). Мы сделаем это сейчас для КГ.

Таблица II. Классификация кубических гармоник по свойствам симметрии, Все функции нормированы на 4л. Повсеместно опущены множители ρ^{-l} , т. е., например, вместо x/ρ , y/ρ , z/ρ пишется просто x , y , z . Квадратные скобки означают, что соответствующие функции берутся без нормировочных множителей.

Тип α	$\alpha_0 = 1$ $\alpha_4 = \frac{5(3 \cdot 7)^{1/2}}{4} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} \rho^4 \right)$ $\alpha_6 = \frac{3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot (2 \cdot 13)^{1/2}}{8} \left(x^2 y^2 z^2 + \frac{1}{22} [\alpha_4] \rho^2 - \frac{1}{105} \rho^6 \right)$ $\alpha_8 = \frac{5 \cdot 13 (3 \cdot 11 \cdot 17)^{1/2}}{16} \times$ $\times \left(x^8 + y^8 + z^8 - \frac{28}{5} [\alpha_6] \rho^2 - \frac{210}{143} [\alpha_4] \rho^4 - \frac{1}{6} \rho^8 \right)$
Тип β	$\beta_3 = (3 \cdot 5 \cdot 7)^{1/2} xyz$ $\beta_7 = \frac{11(3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13)^{1/2}}{4} xyz \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{5}{11} \rho^4 \right)$
Тип γ	$(\gamma_2)_1 = 5^{1/2} \left(z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right); \quad (\gamma_2)_2 = \frac{(3 \cdot 5)^{1/2}}{2} (x^2 - y^2)$ $(\gamma_4)_1 = \frac{7(3 \cdot 5)^{1/2}}{2} \left(z^4 - \frac{1}{2} (x^4 + y^4) - \frac{6}{7} [\gamma_2]_1 \rho^2 \right)$ $(\gamma_4)_2 = \frac{3 \cdot 7 \cdot 5^{1/2}}{4} \left(x^4 - y^4 - \frac{6}{7} [\gamma_2]_2 \rho^2 \right)$ $(\gamma_6)_1 = \frac{11(2 \cdot 7 \cdot 13)^{1/2}}{4} \left(z^6 - \frac{1}{2} (x^6 + y^6) - \frac{15}{11} [\gamma_4]_1 \rho^2 - \frac{5}{7} [\gamma_2]_1 \rho^4 \right)$ $(\gamma_6)_2 = \frac{11(2 \cdot 3 \cdot 7 \cdot 13)^{1/2}}{8} \left(x^6 - y^6 - \frac{15}{11} [\gamma_4]_2 \rho^2 - \frac{5}{7} [\gamma_2]_2 \rho^4 \right)$
Тип δ^*	$(\delta_1)_z = 3^{1/2} z$ $(\delta_3)_z = \frac{5 \cdot 7^{1/2}}{2} \left(z^3 - \frac{3}{5} z \rho^2 \right)$ $(\delta_5)_z = \frac{3^2 \cdot 7 \cdot 11^{1/2}}{8} \left(z^5 - \frac{10}{9} [\delta_3]_z \rho^2 - \frac{3}{7} [\delta_1]_z \rho^4 \right)$ $(\delta'_5)_z = \frac{3(5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2}}{2} z \left(x^4 + y^4 - \frac{3}{4} (x^2 + y^2)^2 \right)$

* Для трехкратно вырожденных типов δ и ϵ две другие функции можно найти циклической перестановкой координат.

Тип ϵ	$(e_2)_z = (3 \cdot 5)^{1/2} xy$ $(e_4)_z = \frac{3 \cdot 7 \cdot 5^{1/2}}{2} xy \left(z^2 - \frac{1}{7} \rho^2 \right)$ $(e_6)_z = \frac{3 \cdot 11 (2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13)^{1/2}}{16} xy \left(z^4 - \frac{6}{11} z^2 \rho^2 + \frac{1}{33} \rho^4 \right)$ $(e'_6)_z = \frac{(2 \cdot 3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13)^{1/2}}{2} xy \left(x^4 + y^4 - \frac{5}{8} (x^2 + y^2)^2 \right)$
Тип α'	$\alpha'_9 = \frac{(6 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17 \cdot 19)^{1/2}}{8} xyz (x^4 (y^2 - z^2) + y^4 (z^2 - x^2) + z^4 (x^2 - y^2))$
Тип β'	$\beta'_6 = \frac{(2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13)^{1/2}}{8} (x^4 (y^2 - z^2) + y^4 (z^2 - x^2) + z^4 (x^2 - y^2))$
Тип γ'	$(\gamma'_5)_1 = (3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2} xyz \left(z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right);$ $(\gamma'_5)_2 = \frac{3 (5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2}}{2} xyz (x^2 - y^2)$ $(\gamma'_7)_1 = \frac{13 (3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2}}{2} \times$ $\quad \times xyz \left(z^4 - \frac{1}{2} (x^4 + y^4) - \frac{10}{13} \left(z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right) \rho^2 \right)$ $(\gamma'_7)_2 = \frac{3 \cdot 13 (5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2}}{4} xyz \left(x^4 - y^4 - \frac{10}{13} (x^2 - y^2) \rho^2 \right)$
Тип δ'	$(\delta'_4)_z = \frac{3 (5 \cdot 7)^{1/2}}{2} xy (x^2 - y^2)$ $(\delta'_6)_z = \frac{3 \cdot 11 (7 \cdot 13)^{1/2}}{4} xy (x^2 - y^2) \left(z^2 - \frac{1}{11} \rho^2 \right)$
Тип ϵ'	$(\epsilon'_3)_z = \frac{(3 \cdot 5 \cdot 7)^{1/2}}{2} z (x^2 - y^2)$ $(\epsilon'_5)_z = \frac{3 (3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11)^{1/2}}{4} \left(z^3 - \frac{1}{3} z \rho^2 \right) (x^2 - y^2)$

Ячейка Вигнера—Зейтца для объемноцентрированной кубической решетки изображена на рис. 1. Ее поверхность состоит из двух совокупностей неэквивалентных граней: шести квадратных граней, лежащих в плоскостях $x = \pm a$, $y = \pm a$, $z = \pm a$, и восьми гексагональных граней, нормали к которым суть векторы $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$. Трансляции $(0, 0, 2a)$, $(0, 2a, 0)$ и $(2a, 0, 0)$ связывают пары квадратных граней, а трансляции $(\pm a, \pm a, a)$ — гексагональные грани. Для волновых векторов $(0, 0, 0)$ и $(0, 0, \pi/a)$ (которым соответствуют найденные нами КГ) условия периодичности особенно просты. В соответствии с соотношением (2) эти условия имеют вид:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } \mathbf{k} = (0, 0, 0) \quad \text{собственные функции периодичны} \\ \text{с периодами, соответствующими} \\ \text{всем парам параллельных граней} \\ \text{ячейки;} \end{array} \right\} \quad (3a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } \mathbf{k} = (0, 0, \pi/a) \quad \text{собственные функции периодичны} \\ \text{с периодом, соответствующим парам} \\ \text{квадратных граней ячейки;} \end{array} \right\} \quad (3б)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{собственные функции антипериодичны} \\ \text{с периодом, соответствующим парам} \\ \text{гексагональных граней.} \end{array} \right\} \quad (3в)$$

(Под «антипериодическими» мы понимаем здесь функции, которые при смещении на указанный «период» меняют только знак.) Соответственно, функции в точке $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ мы называем здесь периодическими, а функции в точке $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$ — антипериодическими.

В качестве примера получим рабочую форму ГУ для антипериодической функции типа δ с выделенной осью z . Рассмотрим отдельно неэквивалентные пары граней. Для квадратных граней $z = \pm a$ условия периодичности (3а) и свойства симметрии относительно преобразования $x, y, -z$ (табл. I) дают последовательно

$$\psi(x, y, a) = \psi(x, y, -a) = -\psi(x, y, a).$$

Таким образом, собственная функция должна обращаться в нуль на этой грани. Для квадратных граней $x = \pm a$ (или $y = \pm a$) условия периодичности и свойства симметрии относительно преобразования $-x, y, z$ дают

$$\psi(a + \epsilon, y, z) = \psi(-a + \epsilon, y, z) = \psi(a - \epsilon, y, z).$$

Таким образом, на этих гранях обращается в нуль нормальная производная $d\psi(a, y, z)/dx$. Для гексагональных граней,

$\pm x \pm y + z = \pm 3a/2$, условие антипериодичности и преобразование $-y, -x, -z$ дают

$$\psi(x, y, z) = -\psi(x-a, y-a, z-a) = +\psi(a-y, a-x, a-z).$$

Соответственно, рассматриваемая функция симметрична относительно линии $\zeta = 0$ (рис. 1). Аналогично, нормальная производная антисимметрична относительно той же линии.

В табл. III приведены рабочие формы ГУ, полученные аналогичным способом для всех типов функций; при этом ГУ явно указаны для той из функций данного типа, для которой выделена ось z .

Таблица III. Граничные условия, накладываемые на функцию ψ и на ее нормальную производную на гранях ячейки Вигнера — Зейтца. В случаях функций вырожденных типов граничные условия приведены для той из них, для которой выделена ось z . Символы 0, a и s отвечают функции, обращаемой в нуль на поверхности, антисимметричной и симметричной функциям.

Тип	Квадратные грани. Периодические или антипериодические функции				Гексагональные грани. Симметрия относительно оси $\zeta = 0$			
	$x = \pm a$ (или $y = \pm a$)		$z = \pm a$		Периодические функции		Антипериодические функции	
	ψ	$\frac{\partial \psi}{\partial \eta}$	ψ	$\frac{\partial \psi}{\partial \eta}$	ψ	$\frac{\partial \psi}{\partial \xi}$	ψ	$\frac{\partial \psi}{\partial \xi}$
α		0		0	s	a	a	s
β	0		0		a	s	s	a
γ		0		0	s	a	a	s
δ		0		0	a	s	s	a
ϵ	0			0	s	a	a	s
α'	0		0		s	a	a	s
β'		0		0	a	s	s	a
γ'	0		0		s	a	a	s
δ'	0			0	a	s	s	a
ϵ'		0	0		s	a	a	s

Удовлетворение граничным условиям.

Проверка с помощью модели «пустой решетки»

Возможные собственные функции (1), выраженные через кубические гармоники, принимают вид

$$\psi_s = \sum_{lt} A_{lt} K_{slt} R_l(E, \rho). \quad (4)$$

Здесь сумма по l берется по всем значениям, включающим тип s , а сумма по t — по кратным наборам данного типа (таковые мо-

гут появиться при больших значениях l). Поскольку кубические гармоники обладают всеми свойствами симметрии, вытекающими из симметрии решетки, выражение (4) уже удовлетворяет требуемому ГУ во многих точках поверхности ячейки. Остается лишь удовлетворить оставшимся ГУ, накладываемым свойством периодичности решетки и приведенным в табл. III.

Радиальные волновые функции R_l зависят от конкретного вида потенциала V в уравнении Шредингера и, вообще говоря, могут быть получены лишь путем численного интегрирования (см. следующий раздел). Очевидно, коэффициенты A_{li} также будут зависеть от конкретного характера задачи, и их нельзя получить аналитически. Желая ограничить трудоемкость задачи разумными пределами, мы должны оставить лишь конечное число членов в разложении (4). Практически использовалось не более четырех членов; тогда можно определить три*) постоянных коэффициента A_{li} и собственное значение E . Это позволяет удовлетворить ГУ максимум в четырех**) различных (т. е. неэквивалентных) точках, не считая точек, в которых ГУ удовлетворяются автоматически в силу симметрии КГ. Собственные значения, полученные таким путем при различном выборе наборов точек, для «пустой решетки» отличались от истинных***) на 10—100%. Стало очевидным, что нужно развить какой-то метод, позволяющий лучше удовлетворить ГУ «в среднем». Этот метод и описывается ниже.

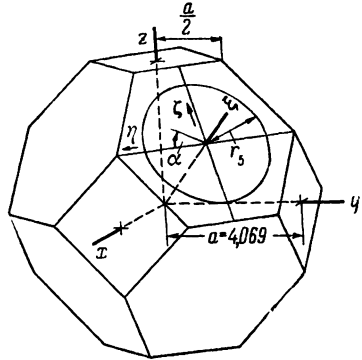


Рис. 1. Симметричная ячейка объемноцентрированной кубической решетки. Величина a выражена в боровских радиусах. Постоянная решетки, $2a$, для натрия составляет 8,138. Окружность на гексагональной грани образована пересечением названной грани со сферой, объем которой равен объему ячейки. Мы требуем приближенного выполнения граничных условий именно на этой окружности.

*) Четвертый коэффициент определяется из условия нормировки.

**) В большинстве точек на гексагональных гранях ГУ накладываются как на функцию ψ , так и на ее нормальную производную. Соответственно, при рассмотрении и таких точек общее число точек, в которых можно удовлетворить ГУ, уменьшается.

***) Не лишне отметить, что, накладывая ГУ в центрах гексагональных граней (по Слэтеру), мы получали особенно плохие результаты. Это и понятно, поскольку центральная точка лежит, в среднем, гораздо ближе к началу координат, чем точка общего вида; далее, из-за высокой симметрии центра грани мы имеем здесь дело с вырожденными ГУ.

Для упрощения расчетов перепишем разложение (4) в форме, которая, как правило, более удобна. Для этой цели введем многочлены, связанные с кубическими гармониками соотношениями

$$P_{ll} = \rho^l K_{ll}.$$

Тогда разложение (4) принимает вид

$$\psi = \sum_{ll} A_{ll} P_{ll}(x, y, z) S_l(E, \rho), \quad (5)$$

где

$$S_l = R_l \rho^{-l}. \quad (5a)$$

Функции S_l можно получить численным интегрированием. Для того чтобы удовлетворить ГУ в выбранных точках квадратной грани, используем либо непосредственно разложение в виде (5), либо его нормальную производную (фактически ГУ удовлетворялись в лучшем случае в одной, центральной точке квадратной грани).

На гексагональных гранях мы хотим удовлетворить ГУ «в среднем». Для этого нужно использовать более сложный метод. Именно, перейдем в разложении (5) к цилиндрическим координатам r, α, ξ (ось $\alpha = 0$ совпадает с положительным направлением оси η на рис. 1, а ось ξ нормальна к плоскости грани). Разложим затем каждый многочлен в ряд Фурье по α ; коэффициенты разложения P_{ll} будут однородными многочленами степени l по ξ и r . В результате получаем

$$\psi = \sum_{ll} A_{ll} S_l(E, \rho) \sum_n P_{lln} \cos n\alpha + \sum_{ll} A_{ll} S_l \sum_m P_{llm} \sin m\alpha. \quad (6)$$

В зависимости от типа функций суммирование проводится здесь либо по четным положительным числам n (включая нуль) и нечетным положительным m , либо наоборот. В любом случае первая сумма в выражении (6) симметрична, а вторая — антисимметрична относительно оси $\alpha = 0$. Соответственно, можно говорить о четной (ψ_+) и нечетной (ψ_-) частях функции ψ . ГУ на гексагональных гранях выполняются точно, если функция ψ_+ (или ψ_-) и нормальная производная функции ψ_- (или ψ_+) обращаются в нуль на гексагональных гранях в соответствии с условием симметрии или антисимметрии ψ (табл. III).

Для симметричной собственной функции точные граничные условия на гексагональных гранях можно представить в виде:

$$\begin{aligned} &\text{для всех } m \quad \sum_{ll} A_{ll} S_l(E, \rho) P_{llm}(r, \xi) = 0, \\ &\text{для всех } n \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\sum_{ll} A_{ll} S_l P_{lln} \right] = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

(Для антисимметричной функции ψ в условиях (7) нужно поме-

нять местами числа m и n .) Поскольку ГУ нужно удовлетворить с помощью конечного числа коэффициентов A_{ll} , сделано следующее предположение (разумеется, справедливое лишь приближенно): радиус r_s окружности, получающейся при пересечении сферы, объем которой равен объему ячейки с гексагональной гранью, представляет собой хороший «средний» радиус, и условиями (7), накладываемыми на высшие гармоники в разложении (6), можно пренебречь. Фактически расчет проводился (с учетом экспериментально определенной величины постоянной решетки, рис. 1) следующим образом. Выбиралось разумное значение энергии E и с помощью должного числа ГУ с наименьшими значениями m и n определялись постоянные коэффициенты A_{ll} . Далее выбор величины E проверялся с помощью ГУ на квадратной грани, а затем процедура повторялась, пока не появлялось самосогласованное значение энергии E .

В целях проверки нашего метода для каждого из полученных решений была использована ППР. В предельном случае бесконечно малого потенциала V радиальные функции S_l выражаются через функции Бесселя $J_{l+1/2}(K, \rho)/\rho^l$. Пользуясь ими, можно описанным выше путем удовлетворить ГУ и получить собственные значения E ; последние затем сравнивались с известными точными собственными значениями K^2 (здесь K есть волновой вектор «свободного электрона», зависящий от приведенного волнового вектора k и номера зоны Бриллюэна). Результаты сравнения приведены в табл. IV.

Таблица IV. Ошибка в процентах при определении собственных значений для пустой решетки и собственные значения энергии для натрия (соответствующие низшим уровням в точках $k=(0, 0, 0)$ и $k=(0, 0, \pi/a)$). Расчет состояний типов α и δ в точке $k=(0, 0, \pi/a)$ выполнен авторами, остальные данные взяты из работы Бауэрса [8].

Тип	Число членов, использованных в разложении собственной функции	k	K	E для натрия в ридбергах	ППР, ошибка в определении E
α	3	0, 0, 0	0	-0,608	-
γ	3	0, 0, π/a	π/a	-0,036	0,16 %
δ	4	0, 0, π/a	π/a	-0,0135	0,07 %
α	3	0, 0, π/a	π/a	+0,0935	0,26 %
γ	3	0, 0, 0	$2\pi/a$	+0,525	0,8 %
δ	4	0, 0, 0	$2\pi/a$	+0,563	0,6 %
ϵ'	2	0, 0, 0	$2\pi/a$	+0,600	1,0 %

Обсуждение метода

В табл. IV указаны ошибки в определении собственных значений энергии для «пустой решетки» в точках $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$. Ошибки даны в процентах по отношению к истинным значениям энергии для низколежащих уровней (за исключением основного состояния, для которого проверка бессмысленна, ибо функция $\psi = \text{const}$ есть точное решение). В таблице указано также число членов, оставленных в разложении каждой из собственных функций данного типа. Мы произвольно ограничились рассмотрением только кубических гармоник, порядок которых l не превышал шести.

Результаты проверки с помощью «пустой решетки» оказались чрезвычайно отрадными. У верхнего края первой зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$) ошибка в определении энергии составляет четверть процента или меньше, тогда как ошибка в методе Слэтера достигала 40% (см. рис. 2 из работы [4]). Даже у верхнего края второй зоны ошибка не превышает 1% (против 35% в методе Слэтера). Это улучшение получено, несмотря на то, что в каждом случае мы брали лишь от двух до четырех членов разложения, тогда как Шокли при проверке метода Слэтера оставлял 8 членов. Даже принимая во внимания большую сложность кубических гармоник по сравнению с полиномами Лежандра и необходимость удовлетворять ГУ «в среднем» по сравнению с ГУ в точке в методе Слэтера, наш метод представляется в целом не более трудоемким, чем метод Слэтера. Фактически мы могли бы без излишне большого труда оставить и заметно больше членов разложения. Тем самым появляется возможность применения развитого метода для расчета более высоких зон Бриллюэна.

Поскольку для «пустой решетки» ошибка в определении собственных значений не превосходит одного процента, представляется вероятным, что точность метода для реальных кубических решеток будет ограничена лишь точностью, с которой задан потенциал V . Можно думать, следовательно, что по крайней мере для рассмотренных выше волновых векторов наш метод одноэлектронного приближения в применении к кубическим кристаллам «работает» не хуже, чем известные методы расчета атомной структуры.

Возможности метода не ограничены исследованием одноэлектронных состояний в точках $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$. Повидимому, не представляет труда получить и энергетический спектр для других точек симметрии в \mathbf{k} -пространстве, используя те же радиальные функции. Для этого нужно лишь построить

гармоники, соответствующие новым неприводимым представлениям, и применить более общие граничные условия периодичности, совместные с новыми волновыми векторами. После того как проведен расчет спектров для ряда точек симметрии, можно путем интерполяции построить энергетические поверхности, руководствуясь условиями совместности [5]. Поведение собственных значений в окрестности точек симметрии можно исследовать методами теории возмущений, используя полученные выше собственные функции; это и было сделано Бауэрсом [8].

С другой стороны, гармоники и рабочие формы ГУ — одни и те же для всех кристаллов с одинаковыми пространственными группами. Таким образом, если задача решена для какого-нибудь одного вещества, то для другого вещества с аналогичной структурой решетки расчет сводится просто к нахождению новых радиальных функций и к решению элементарных систем алгебраических уравнений. Следует признать, что до сих пор развитый метод был испытан только для волновых векторов с высокой симметрией. Вообще, в применении к кристаллам, форма и симметрия ячейки которых существенно отличаются от сферических, точность метода в настоящее время вызывает сомнения, ибо мы существенно использовали предположение о возможности разделения переменных в уравнении Шредингера.

Результаты применения метода к расчету энергетического спектра натрия

Применение метода к любой задаче, за исключением задачи о «пустой решетке», требует правильного выбора потенциала V . Мы использовали тот же вид потенциала V [9], что и в работах [2] и [3]. Вычисление радиальных функций R_l проводилось путем механического интегрирования и проверялось численным интегрированием на машинах фирмы IBM. Согласие результатов оказалось удовлетворительным — с точностью до ожидаемой ошибки, вносимой дифференциальным анализатором. Вычисление волновых функций проводилось для значений l , меняющихся от 0 до 6, и для энергий E , равных +0,6; +0,3; +0,1; 0; -0,1; -0,3 и -0,6 ридберга. Собственные значения определялись затем путем интерполяции.

В табл. IV приведены семь низших собственных значений, вычисленных для натрия при $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$. Для сравнения на рис. 2 приведены значения энергии в первой и второй зонах Бриллюэна в направлении (001) для случая свободных электронов и по расчетам Слэтера (см. рис. 3 работы [4]). На рис. 2, б и 2, в видны отклонения от энергии свободных электронов в центре зоны Бриллюэна и у ее границы (для натрия).

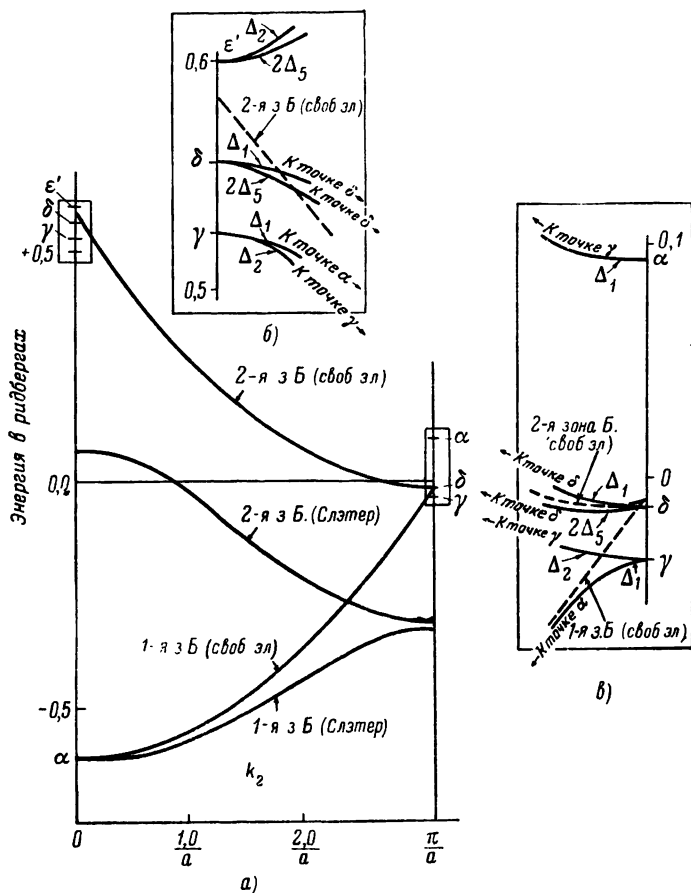


Рис. 2. Собственные значения, вычисленные для натрия с помощью нашего метода в точках $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$. Для сравнения показаны собственные значения в направлении (001) для первых двух зон Бриллюэна (з. Б.), взятые из расчетов Слэтера и для свободных электронов. На рис. 2, б и 2, в в более крупном масштабе изображены зоны в направлении (001), проходящие через вычисленные собственные значения энергии (см. условия совместности [5]). Следует отметить, что поскольку функции типа γ вырожденные, в точке $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$ нет щели между первой и второй зонами Бриллюэна в направлении (001).

Видно также, что энергетические поверхности сливаются в указанных точках — в соответствии с работой [5]. При этом условия совместности [5] указывают, какие именно из низших энергетических поверхностей проходят через данные экстремальные уровни. Обозначения Δ_1 , Δ_2 и т. д. указывают, что данное собственное значение принадлежит соответствующему представлению группы волнового вектора (в обозначениях [5]).

Очень существенный результат настоящего расчета состоит в том, что электроны в натрии в направлении (001) ведут себя по существу как свободные. Будь они на самом деле свободными, величина собственного значения вблизи границы первой зоны Бриллюэна в точке $(0, 0, \pi/a)$ была бы равна $-0,608 + (\pi/a)^2 = -0,012$ ридбергов, что очень мало отличается от собственного значения, полученного нами для типа δ ($-0,0135$), и лежит между собственными значениями для двух других типов. Однако очень близко от этой границы зоны имеется небольшое отклонение от случая свободных электронов, поскольку низшая энергетическая поверхность проходит через значение энергии, отвечающее функциям типа γ и равное $-0,036$ ридберга. (Таким образом, полная ширина первой зоны Бриллюэна в направлении (001) на 4% меньше, чем для свободных электронов.) Бауэрс показал [8], что это отклонение существенно только на очень малых расстояниях от границы зоны Бриллюэна. Тот факт, что электроны ведут себя по существу как свободные вплоть до точек, близких к границе первой зоны Бриллюэна, согласуется с расчетами Бардина [10], который получил, что (вблизи точки $k = (0, 0, 0)$) отношение массы электрона к эффективной массе равно 1,069; это указывает на то, что отклонение собственных значений от энергии свободного электрона составляет около 7%.

Фактически, как видно из рис. 2, значения энергии для вышних зон Бриллюэна также остаются близкими к энергии свободного электрона. Однако вряд ли есть сомнение в том, что щель между δ - и γ -состояниями, достигающая 0,022 ридберга, реально существует. Действительно, результаты проверки с помощью модели «пустой решетки» показывают, что ошибка при вычислении энергии составляет лишь около 0,26% от 0,6 ридберга, т. е. 0,0016 ридберга; последняя величина равна примерно 7% от вычисленного нами значения щели между δ - и γ -состояниями.

Из рис. 2 следует, что расчеты Слэтера плохо согласуются с нашими для направления (001). По-видимому, заметное различие результатов частично связано с тем, что в качестве точек, в которых накладывались ГУ, Слэтер выбирал центры гексагональных граней. Исследование, проведенное в настоящей работе, показывает, что эти точки далеко отстоят от «средних» и приво-

дят к особенно плохим результатам в случае «пустой решетки» (см. примечание на стр 313).

В точке $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$ низшее собственное значение принадлежит типу γ ($E_\gamma = -0,036$ ридберга) и лежит значительно ниже низшего собственного значения типа α ($E_\alpha = +0,094$ ридберга). Волновые функции типа Δ_1 (в обозначениях [5]) с волновыми векторами, лежащими на оси (001), совместны с типом α в центре зоны Бриллюэна и с типом γ вблизи ее границы. Таким образом, при движении в направлении (001) в \mathbf{k} -пространстве собственные значения в первой зоне Бриллюэна начинаются в центре зоны с основного состояния типа α и переходят в состояние типа γ в точке $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/a)$. Поскольку тип γ двукратно вырожден, состояние типа γ будет одновременно и низшим собственным значением во второй зоне. Если мы будем теперь снова двигаться вдоль направления (001), то из собственных значений типа γ у границы зоны получатся состояния типа Δ_2 и в точке $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ мы придем к низко лежащему состоянию типа γ . Таким образом, вследствие эффекта «слияния» зон [5] в направлении (001) отсутствует щель между первой и второй зонами Бриллюэна. Это, разумеется, не противоречит возможности изменения плотности состояний вблизи края зоны, а также, по-видимому, наличию щелей для других направлений в \mathbf{k} -пространстве. Однако на границе первой зоны Бриллюэна кривые зависимости энергии от приведенного волнового вектора непрерывны.

В настоящее время отсутствуют достаточно точные экспериментальные данные, которые могли бы подтвердить справедливость нашего расчета. В работе [7] было исследовано с большой точностью поглощение рентгеновских лучей в калии, для которого можно ожидать больших отклонений от модели свободных электронов. Исследованная в [7] форма края K -полосы хорошо согласуется с результатами расчета, выполненного в той же работе на основе модели свободных электронов. Ничто не указывает на наличие энергетической щели. Разумеется, в лучшем случае это служит лишь дополнительным указанием на отсутствие щели в калии, поскольку могут иметься щели, существование которых совершенно не проявляется из-за зависимости собственных значений от направления волнового вектора.

Литература

1. Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, М. — Л., 1938.
Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
N. F. Mott, H. Jones, Theory of Properties of Metals and Alloys, New York, 1936.

2. E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
3. J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794 (1934).
4. W. Shockley, Phys. Rev. **52**, 866 (1937).
5. L. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
6. H. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 (1929).
7. J. B. Platt, Phys. Rev. **69**, 337 (1946).
8. W. Bowers, Диссертация, Корнельский университет, 1943.
9. W. Prokofjew, Z. Physik **58**, 255 (1929).
10. J. Bardeen, J. Chem. Phys. **6**, 367 (1938).

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ОПЕРАТОРЫ, СВЯЗАННЫЕ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

(Proc. Phys. Soc., London, A 65, 209, 1952).

Описаны методы, используемые для определения матричных элементов потенциала кристаллического поля, в частности в применении к ионам редких земель. Подчеркнута роль коэффициентов Вигнера в задачах такого типа; развита идея об использовании эквивалентных операторов момента количества движения. Для удобства приложений приведены таблицы матричных элементов.

1. Введение

В ходе некоторых недавних исследований, касающихся поведения редкоземельных ионов в кристаллах, оказалось необходимым вычислять матричные элементы некоторых потенциалов в представлении собственных функций полного момента количества движения. В известной мере аналогичные задачи возникают и в связи с магнитными свойствами ионов группы железа в кристаллах, с тем отличием, что в последнем случае обычно используется представление собственных функций полного орбитального момента количества движения, а спиновые переменные рассматривать не обязательно. В случае редкоземельных ионов возмущения, обусловленные кристаллическим полем, обычно малы по сравнению с энергией спин-орбитального взаимодействия, тогда как в случае группы железа справедливо обратное неравенство. Это отличие приводит к тому, что вычисление соответствующих матричных элементов в первом случае, вообще говоря, сложнее, чем во втором. Цель настоящей работы состоит в описании метода, позволяющего выразить названные величины через интегралы от радиальных одноэлектронных функций.

2. Потенциалы возмущения и волновые функции электронов

Мы подробно рассматриваем потенциалы следующего вида:

$$V_2^0 = \sum (3z^2 - r^2),$$

$$V_4^0 = \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4),$$

$$V_6^0 = \sum (231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6),$$

$$V_6^6 = \sum (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6).$$

Здесь суммирование проводится по координатам всех электронов. Отметим, что все эти выражения можно записать в виде $f(r)P_n^m(\theta, \varphi)$, так что при поворотах они преобразуются согласно неприводимым представлениям группы вращений. Это свойство чрезвычайно полезно при определении матричных элементов: так, отсюда сразу же следует, что матричные элементы для V_6^6 можно получить из матричных элементов для V_6^0 с помощью одних только соображений симметрии. Обратно, зная матричные элементы V_2^0 , V_4^0 и V_6^0 , можно найти матричные элементы всех четных потенциалов вплоть до шестого порядка. Ниже этот вопрос рассматривается более полно.

Интересующие нас волновые функции системы представляют собой линейные комбинации детерминантов, построенных из одноэлектронных $4f$ -функций. Для редкоземельных ионов характерна связь Рэссела — Саундерса. Поэтому сначала строятся произведения одноэлектронных функций, для которых \mathbf{L} и \mathbf{S} суть интегралы движения; затем уже из таких произведений образуются собственные функции оператора \mathbf{J} . Последние удобно записывать в виде $|4f^n; \mathbf{LSJJ}_z\rangle$, где n — число электронов вне заполненных оболочек. Матричные элементы потенциалов получились бы сразу, если бы мы знали, как выражаются все функции вида $|4f^n; \mathbf{LSJJ}_z\rangle$ через исходные мультипликативные функции. Обычно, однако, это неизвестно, и вместо того чтобы проделывать утомительную работу, пытаюсь получить подобные выражения, выгоднее определить матричные элементы с помощью методов, для которых указанная информация не требуется.

3. Эквивалентные операторы

Используемые ниже методы в значительной мере основаны на том факте, что в пределах пространства функций, отвечающих заданному значению \mathbf{J} , существуют простые соотношения между матричными элементами операторов потенциала и

подходящих операторов момента количества движения. Например, ограничиваясь состояниями с $J = \text{const}$, мы имеем

$$\begin{aligned} \sum xy &\equiv \alpha [J_x J_y + J_y J_x], \\ \sum (35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4) &\equiv \\ &\equiv \beta [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2], \end{aligned}$$

где α и β — численные множители. В справедливости подобных операторных тождеств можно убедиться, вычисляя матричные элементы потенциалов с помощью коэффициентов Вигнера. Последние даются следующими выражениями [1]:

$$c_{m, m'}^J = \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu} [(j+m)! (j-m)! (j'+m')! (j'-m')! (j+M)! (j-M)!]^{1/2}}{(j-m-\nu)! (j+m-\lambda-\nu)! (j'+m'-\nu)! (j'-m'-\lambda+\nu)! \nu! (\lambda-\nu)!}.$$

Здесь, в обозначениях [1], $M = m + m'$, $J = j + j' - \lambda$ ($\lambda = 0, 1, 2, \dots$). С точностью до множителя α матричный элемент $\langle J, J_z | V_4^0 | J, J_z \rangle$ получается из коэффициента $c_{m, m'}^J$ при $j = J$, $m = J_z$, $j' = 4$, $m' = 0$ и $\lambda = 4$. Действительно, выражение V_4^0 можно рассматривать как компоненту вектора в пространстве представления D_4 с $m' = 0$. Этот метод можно использовать для проверки тождеств, коль скоро они уже получены, но он не очень удобен для отыскания их. С точностью до множителя коэффициенты Вигнера дают нам матричные элементы, но от них не всегда легко перейти к операторам момента количества движения с теми же элементами. Имеется, однако, другой метод, изложенный ниже.

Каждый потенциал преобразуется при поворотах согласно неприводимому представлению группы вращений. Для того чтобы было справедливым операторное тождество, эквивалентный оператор должен преобразовываться точно таким же образом, и задача сводится к разысканию выражения для момента количества движения, обладающего указанным свойством. Это нетрудно сделать, приняв во внимание некоммутативность J_x , J_y и J_z .

Например, оба набора (операторных) функций

$$x^2 - y^2, 3z^2 - r^2, xy, yz, zx$$

и

$$J_x^2 - J_y^2, 3J_z^2 - J(J+1), \frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x), \frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y), \frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$$

преобразуются согласно представлению D_2 , и ясно, что им от-

вечают одинаковые матрицы преобразования. Поэтому в пределах пространства функций с $J = \text{const}$

$$x^2 - y^2 \equiv \alpha(J_x^2 - J_y^2), \quad xy \equiv \frac{1}{2} \alpha (J_x J_y + J_y J_x)$$

и т. д.

Этот прием легко распространить и на случай более сложных выражений. Пусть требуется найти оператор, эквивалентный

$$x^4 - 6x^2y^2 + y^4.$$

Последнее выражение можно записать как

$$\frac{1}{2} [(x + iy)^4 + (x - iy)^4],$$

и эквивалентный оператор есть

$$\frac{1}{2} \alpha [(J_x + iJ_y)^4 + (J_x - iJ_y)^4].$$

С другой стороны, оператор, эквивалентный функции

$$35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4,$$

не равен

$$\alpha [35J_z^4 - 30J_z^2J(J+1) + 3J^2(J+1)^2],$$

так как, например, было бы неправильно заменить x^2z^2 (что входит слагаемым в r^2z^2) на $J_x^2J_z^2$. Такой член должен быть заменен выражением, составленным из всех возможных различных комбинаций операторов J_x , J_y и J_z .

Некоторые эквивалентные операторы приведены в табл. 1.

4. Численные множители

Нам осталась лишь задача об отыскании численных множителей. Ее можно решить, используя то обстоятельство, что потенциалы вовсе не зависят от спиновых переменных, так что аналогичные операторные тождества справедливы и в пространстве функций, отвечающих заданному значению L . Выберем подходящую волновую функцию в представлении операторов L , S , J , J_z и преобразуем ее к представлению L , S , L_z , S_z ; искомое соотношение получим, приравнявая средние значения какого-нибудь оператора в двух представлениях. Затем выберем другую волновую функцию в представлении L , S , L_z , S_z , выразим ее через произведения одноэлектронных функций и снова приравняем средние значения. Таким путем можно получить столько соотношений, сколько нужно, чтобы выразить численные

Таблица 1

Операторы, эквивалентные в пространстве функций с заданным J

$$\begin{aligned} \sum (3z^2 - r^2) &\equiv \overline{ar^2} [3J_z^2 - J(J+1)] \\ \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) &\equiv \\ &\equiv \beta r^4 [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \\ \sum (231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) &\equiv \\ &\equiv \gamma r^6 \left[\begin{array}{l} 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - \\ - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \end{array} \right] \end{aligned}$$

Значения α , β и γ для основных состояний ионов редких земель.

Ион	α	β	γ
Ce ⁺⁺⁺ 4f ¹ 2F _{5/2}	$-\frac{2}{35}$	$\frac{2}{7 \cdot 45}$	0
Pr ⁺⁺⁺ 4f ² 3H ₄	$-\frac{52}{11 \cdot (15)^2}$	$-\frac{4}{55 \cdot 33 \cdot 3}$	$\frac{17 \cdot 16}{7 \cdot (11)^2 \cdot 13 \cdot 5 \cdot (3)^4}$
Nd ⁺⁺⁺ 4f ³ 4I _{9/2}	$-\frac{7}{(33)^2}$	$-\frac{8 \cdot 17}{(11)^2 \cdot 13 \cdot 297}$	$-\frac{17 \cdot 19 \cdot 5}{(13)^2 \cdot (11)^3 \cdot (3)^3 \cdot 7}$
Pm ⁺⁺⁺ 4f ⁴ 5I ₄	$\frac{14}{(11)^2 \cdot 15}$	$\frac{952}{13 \cdot (3)^3 \cdot (11)^3 \cdot 5}$	$\frac{2584}{(11)^2 \cdot (13)^2 \cdot 3 \cdot 63}$
Sm ⁺⁺⁺ 4f ⁵ 6H _{5/2}	$\frac{13}{7 \cdot 45}$	$\frac{26}{33 \cdot 7 \cdot 45}$	0
Eu ⁺⁺⁺ 4f ⁶ 7F ₀	0	0	0
Gd ⁺⁺⁺ 4f ⁷ 8S	0	0	0
Tb ⁺⁺⁺ 4f ⁸ 7F ₆	$-\frac{1}{99}$	$\frac{2}{11 \cdot 1485}$	$-\frac{1}{13 \cdot 33 \cdot 2079}$
Dy ⁺⁺⁺ 4f ⁹ 6H _{15/2}	$-\frac{2}{9 \cdot 35}$	$-\frac{8}{11 \cdot 45 \cdot 273}$	$\frac{4}{(11)^2 \cdot (13)^2 \cdot (3)^3 \cdot 7}$
Ho ⁺⁺⁺ 4f ¹⁰ 5I ₈	$-\frac{1}{30 \cdot 15}$	$-\frac{1}{11 \cdot 2730}$	$-\frac{5}{13 \cdot 33 \cdot 9009}$
Er ⁺⁺⁺ 4f ¹¹ 4I _{15/2}	$\frac{4}{45 \cdot 35}$	$\frac{2}{11 \cdot 15 \cdot 273}$	$\frac{8}{(13)^2 \cdot (11)^2 \cdot (3)^3 \cdot 7}$
Tm ⁺⁺⁺ 4f ¹² 3H ₆	$\frac{1}{99}$	$\frac{8}{3 \cdot 11 \cdot 1485}$	$-\frac{5}{13 \cdot 33 \cdot 2079}$
Yb ⁺⁺⁺ 4f ¹³ 2F _{7/2}	$\frac{2}{63}$	$-\frac{2}{77 \cdot 15}$	$\frac{4}{13 \cdot 33 \cdot 63}$

Для одного 4f-электрона $\alpha = -\frac{2}{45}$; $\beta = \frac{2}{45 \cdot 11}$; $\gamma = -\frac{4}{9 \cdot 13 \cdot 33}$.

множители через радиальные интегралы от $4f$ -волновых функций. Лучше всего продемонстрировать это на конкретном примере.

Основное состояние иона Sm^{+++} есть $4f^5$; ${}^6H_{5/2}$. Рассмотрим задачу об определении матричных элементов потенциала

$$V_4^0 = \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$$

в пространстве функций с $J = 5/2$. Из операторного тождества следует, что искомые элементы совпадают с матричными элементами эквивалентного оператора

$$\alpha \left[35J_z^4 - 30 \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} J_z^2 + 25J_z^2 - 6 \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} + 3 \left(\frac{5}{2} \right)^2 \left(\frac{7}{2} \right)^2 \right].$$

Наиболее общее выражение для волновой функции

$$\left| L=5, S=\frac{5}{2}, J=\frac{5}{2}, J_z=\frac{5}{2} \right\rangle$$

в представлении L, S, L_z, S_z есть

$$\begin{aligned} \left| J=\frac{5}{2}, J_z=\frac{5}{2} \right\rangle \equiv & a \left| L_z=5, S_z=-\frac{5}{2} \right\rangle + b \left| L_z=4, S_z=-\frac{3}{2} \right\rangle + \\ & + c \left| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle + d \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle + e \left| 1, \frac{3}{2} \right\rangle + f \left| 0, \frac{5}{2} \right\rangle, \quad (1) \end{aligned}$$

где $a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + e^2 + f^2 = 1$ и во всех состояниях $L=5$ и $S=5/2$. Воспользуемся теперь таблицей 3, замечая, что численные множители даются в ее столбце F (см. замечание ниже, в последнем абзаце статьи). Получим

$$\begin{aligned} 60\alpha &= \left\langle J=\frac{5}{2}, J_z=\frac{5}{2} \left| V_4^0 \right| J=\frac{5}{2}, J_z=\frac{5}{2} \right\rangle = \\ &= a^2 \left\langle L_z=5, S_z=-\frac{5}{2} \left| V_4^0 \right| L_z=5, S_z=-\frac{5}{2} \right\rangle + \\ &+ b^2 \left\langle 4, -\frac{3}{2} \left| V_4^0 \right| 4, -\frac{3}{2} \right\rangle + \dots = \\ &= a^2 \langle 5 | V_4^0 | 5 \rangle + b^2 \langle 4 | V_4^0 | 4 \rangle + \dots + f^2 \langle 0 | V_4^0 | 0 \rangle. \end{aligned}$$

Значения S_z в последней строке опущены, ибо потенциал V_4^0 не содержит спиновых переменных. В пределах пространства функций с $L=5$

$$V_4^0 \equiv \beta [35L_z^4 - 30 \cdot 5 \cdot 6L_z^2 + 25L_z^2 - 6 \cdot 5 \cdot 6 + 3 \cdot (5)^2 \cdot (6)^2],$$

Таблица 2. Значения $3J_2^2 - J(J+1)$

$J_2 =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
	$1/2$	0	0							
	$3/2$	3	-1	1						
	$5/2$	2	-4	-1	5					
	$7/2$	3	-5	-3	1	7				
	$9/2$	6	-4	-3	-1	2	6			
	$11/2$	1	-35	-29	-17	1	25	45		
	$13/2$	6	-8	-7	-5	-2	2	7	13	
	$15/2$	3	-21	-19	-15	-9	-1	9	21	35

$J_2 =$	J	F	0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	± 6	± 7	± 8
	0	0	0								
	1	1	-2	1							
	2	3	-2	-1	2						
	3	3	-4	-3	0	5					
	4	1	-20	-17	-8	7	28				
	5	3	-10	-9	-6	-1	6	15			
	6	3	-14	-13	-10	-5	2	11	22		
	7	1	-56	-53	-44	-29	-8	19	52	91	
	8	3	-24	-23	-20	-15	-8	1	12	25	40

Таблица 3. Значения $35J_2^4 - 30J(J+1)J_2^2 + 25J_2^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$

$J_2 =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
	$1/2$	0	0							
	$3/2$	0	0	0						
	$5/2$	60	2	-3	1					
	$7/2$	60	9	-3	-13	7				
	$9/2$	84	18	3	-17	-22	18			
	$11/2$	120	28	12	-13	-33	-27	33		
	$13/2$	60	108	63	-13	-92	-132	-77	143	
	$15/2$	60	189	129	23	-101	-201	-221	-91	273

$J_2 =$	J	F	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	0	0	0								
	1	0	0	0							
	2	12	6	-4	1						
	3	60	6	1	-7	3					
	4	60	18	9	-11	-21	14				
	5	420	6	4	-1	-6	-6	6			
	6	60	84	64	11	-54	-96	-66	99		
	7	12	756	621	251	-249	-704	-869	-429	1001	
	8	420	36	31	17	-3	-24	-39	-39	-13	52

откуда, используя значения из табл. 3, соответствующие $L = 5$, находим

$$60\alpha = 420\beta [6a^2 - 6b^2 - 6c^2 - d^2 + 4e^2 + 6f^2].$$

Функция $|L_z = 5, S_z = \frac{5}{2}\rangle$ эквивалентна $\{3210 - 1\}^{\dagger\dagger\dagger\dagger\dagger}$ в обычной форме записи детерминантных функций; отсюда

$$\begin{aligned} \langle 5, \frac{5}{2} | V_4^0 | 5, \frac{5}{2} \rangle &= 2520\beta = \{3210 - 1\}^{\dagger\dagger\dagger\dagger\dagger} V_4^0 \{3210 - 1\}^{\dagger\dagger\dagger\dagger\dagger} = \\ &= \gamma [180 - 420 + 60 + 360 + 60] = 240\gamma. \end{aligned}$$

Действительно, в пределах пространства функций с $l = 3$ (f -электроны) справедливо соотношение

$$\begin{aligned} 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4 &= \\ &= \gamma [35l_z^4 - 30 \cdot 3 \cdot 4 \cdot l_z^2 + 25l_z^2 - 6 \cdot 3 \cdot 4 + 3 \cdot (3)^2 \cdot (4)^2]. \end{aligned}$$

Кроме того, мы имеем

$$\gamma \cdot 180 = \langle l = 3, l_z = 3 | 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4 | l = 3, l_z = 3 \rangle = \frac{8}{11} r^4,$$

где (ненормированная) волновая функция $|l = 3, l_z = 3\rangle$ есть $f(r) P_3(\cos \theta) \exp 3i\phi$. Поэтому

$$\beta = \frac{240}{2520} \gamma = \frac{240 \cdot 8}{2520 \cdot 11 \cdot 180} r^4 = \frac{4}{21 \cdot 45 \cdot 11} r^4.$$

Остается определить коэффициенты a, b, c и т. д. в соотношении (1). Чтобы сделать это, удобно подействовать на обе части (1) оператором $2L \cdot S$. Последний коммутирует с J , и в пространстве функций с заданными значениями L, S и J он эквивалентен величине $[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]$. В рассматриваемом случае $2L \cdot S = -30$. Отсюда следует, например, что

$$\begin{aligned} -30a &= \langle L_z = 5, S_z = -\frac{5}{2} | -30 | \{ a | 5, -\frac{5}{2} \rangle + b | 4, -\frac{3}{2} \rangle + \dots \rangle = \\ &= \langle L_z = 5, S_z = -\frac{5}{2} | 2L \cdot S | \{ a | 5, -\frac{5}{2} \rangle + b | 4, -\frac{3}{2} \rangle + \dots \rangle = \\ &= -25a + \sqrt{50} b. \end{aligned}$$

Таким способом можно получить столько уравнений, сколько нужно для определения чисел a, b, c и т. д. Окончательный результат таков:

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{6}{11}\right)^{1/2}, \quad b = -\left(\frac{3}{11}\right)^{1/2}, \quad c = \left(\frac{4}{33}\right)^{1/2}, \quad d = -\left(\frac{1}{22}\right)^{1/2}, \\ e &= \left(\frac{1}{77}\right)^{1/2}, \quad f = \left(\frac{1}{6 \cdot 77}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Подставляя эти значения, находим

$$60\alpha = \frac{4}{21 \cdot 45 \cdot 11} \bar{r}^4 \cdot 420 \left[6 \cdot \frac{6}{11} - 6 \cdot \frac{3}{11} - 6 \cdot \frac{4}{33} - \frac{1}{22} + 4 \cdot \frac{1}{77} + 6 \cdot \frac{1}{6 \cdot 77} \right],$$

или

$$\alpha = \frac{26}{45 \cdot 33 \cdot 7} \bar{r}^4.$$

Таким путем можно выразить матричные элементы V_4^0 в пространстве функций с $J = 5/2$ для Sm^{+++} через среднее значение величины \bar{r}^4 , вычисленное с помощью радиальной части одноэлектронной $4f$ -функции. Аналогичная процедура, очевидно, применима и в случаях V_2^0 и V_6^0 .

Здесь удобно сделать несколько замечаний общего характера. В разобранном примере переход от представления L_z, S_z к представлению l_z, s_z с помощью соотношения

$$\left| L_z = 5, S_z = \frac{5}{2} \right\rangle \equiv \{3210 - 1\}$$

осуществляется без труда, ибо указанная детерминантная функция — единственная, для которой $L_z = 5, S_z = 5/2$. Так обстоит дело для основных состояний всех ионов, подчиняющихся правилу Хунда, согласно которому основное состояние отвечает максимальным значениям S и L . При этом волновая функция с наибольшими числами S_z и L_z всегда особенно просто выражается в представлении l_z, s_z . В тех случаях, когда, как для возбужденных состояний, никакого простого соотношения подобного типа нет, переход от представления операторов L_z, S_z к представлению l_z, s_z оказывается более трудным; он до некоторой степени аналогичен рассмотренному переходу от J_z к L_z, S_z . По-видимому, при этом можно использовать оператор $\sum l_i \cdot l_j$, подобно тому как выше был использован оператор $L \cdot S$.

Мы рассмотрели задачу об определении матричных элементов в пространстве функций, отвечающих одному и тому же значению J . Следующий шаг состоит в вычислении матричных элементов, связывающих различные такие пространства. При этом уже нельзя использовать операторные тождества; обычно удобнее всего пользоваться непосредственно коэффициентами Вигнера. Зависимость матричных элементов от J_z легко находится, после чего вновь остается задача об определении численных множителей.

Пусть, например, нужно вычислить элемент $\langle J, J_z | V_6^0 | J + 2, J_z \rangle$. Рассматривая V_6^0 как компоненту вектора в представлении D_6 с $m' = 0$, мы должны взять коэффициент при $|J, J_z\rangle$ в разло-

Таблица 4. Значения $231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$

$J_z =$	J	F									
			$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$	
$1/2$		0	0								
$3/2$		0	0	0							
$5/2$		0	0	0	0						
$7/2$	1	260	-5	9	-5	1					
$9/2$	5	040	-8	6	10	-11	3				
$11/2$	7	560	-20	4	25	11	-31	11			
$13/2$	2	160	-200	-25	185	227	-11	-319	143		
$15/2$	13	860	-75	-25	45	87	59	-39	-117	65	

$J_z =$	J	F								
			0	1	2	3	4	5	6	7
0		0	0							
1		0	0	0						
2		0	0	0	0					
3	180	-20	15	-6	1					
4	1 260	-20	1	22	-17	4				
5	2 520	-40	-12	36	29	-48	15			
6	7 560	-40	-20	22	43	8	-55	22		
7	3 780	-200	-125	50	197	176	-55	-286	143	
8	13 860	-120	-85	2	93	128	65	-78	-169	104

жении $V_6^0 |J+2, J_z\rangle$. Он равен, с точностью до численного множителя, величине $c_{J_z^0}^J$ при $j' = 6$, $m' = 0$, $j = J+2$, $m = J_z$ и $\lambda = 8$. Множитель можно найти, как и раньше, вычисляя матричный элемент, связывающий данную пару функций.

Таким образом, нам в принципе удалось свести к радиальному интегрированию задачу о вычислении матричного элемента любого потенциала, преобразующегося как компонента вектора с $m' = 0$ в пространстве неприводимого представления. Компоненты с $m' = 0$ часто удобно использовать, но наше рассуждение легко обобщить и на случай потенциалов иного типа. Действительно, зная численный множитель, мы можем найти зависимость от J_z прямо из соответствующего коэффициента Вигнера. Эта зависимость выражается следующим образом. Пусть V^0 и V^k суть две компоненты вектора в пространстве представления D_s . Тогда

$$\langle J, J_z | V^0 | J', J_z \rangle = \alpha c_{m, m'}^J$$

при

$$j' = s, \quad m' = 0, \quad j = J', \quad m = J_z, \quad \lambda = s + J' - J$$

и

$$\langle J, J_z + k | V^k | J', J_z \rangle = \alpha c_{m, m'}^J$$

при

$$j' = s, \quad m' = k, \quad j = J', \quad m = J_z, \quad \lambda = s + J' - J,$$

причем множитель α в обоих соотношениях один и тот же и он зависит от J и J' , но не от J_z . Следует отметить, что V^k имеет отличные от нуля матричные элементы только для состояний с $\Delta J_z = k$. Нетрудно установить, образует ли потенциал, скажем, компоненту V^k вектора в представлении D_s . Действительно, при этом он должен преобразовываться при вращениях как присоединенный полином Лежандра $P_s^k(\theta, \varphi)$, обладающий тем свойством, что при повороте на угол ψ относительно оси Oz он умножается на $\exp(ik\psi)$.

В приведенных в настоящей работе таблицах указаны операторы, эквивалентные некоторым функциям, а также соответствующие матричные элементы. Элементы с заданным значением J имеют общие множители, указанные в столбцах F таблиц. Окончательные значения матричных элементов получаются путем умножения элементов, приведенных в таблицах, на соответствующие множители в столбцах F . Таблица 1 содержит значения множителей, отвечающих потенциалам V_2^0 , V_4^0 и V_6^0 . Последние соответствуют основным состояниям всех ионов редких земель.

Литература

1. Б. Л. Ван-дер-Варден, Метод теории групп в квантовой механике, Харьков, 1938.

ТЕОРИЯ ГРУПП И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ

(Rev. Mod. Phys. 26, 311, 1954)

Рассмотрен метод, позволяющий находить угловые части одноэлектронных волновых функций для произвольных кристаллических решеток. Показано, что волновые функции образуют базисы неприводимых представлений группы вращений. Приведены таблицы этих функций, относящихся к случаям кубических решеток и к гексагональной решетке с плотной упаковкой. Обсуждается также вид угловых частей волновых функций в многоатомных кристаллах.

1. Введение

Вопрос о влиянии свойств симметрии кристаллов на волновые функции рассматривался в литературе [1—9]*), и были составлены таблицы [6] функций — кубических гармоник, — преобразующихся подобно элементам полной кубической группы. Расчеты зонной структуры твердых тел в значительной степени упрощаются при использовании этих и других подобных им функций, и стало ясно, что опубликование их окажется весьма полезным для всех, кто участвует в работе такого рода. Приведенные нами функции можно использовать для всех кубических решеток и для гексагональной решетки с плотной упаковкой; кроме того, описан общий метод получения таких функций, который можно применить к любым решеткам.

В качестве введения мы даем систематическое изложение теоретических соображений, относящихся к предмету, большую часть из которых можно найти в разбросанном виде в литературе.

2. Симметрия кристалла

Одноэлектронные волновые функции в кристалле являются решениями уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (1)$$

*) См. также литературу, указанную в [5].

где гамильтониан \mathcal{H} есть функция координат электрона, а \mathcal{E} — его энергия.

В идеальном случае бесконечной решетки существует группа трансляций \mathcal{T} , элементы которой определяются уравнением

$$T_j \mathbf{r} = \mathbf{r} + n_{ij} \mathbf{a}_i.$$

Здесь векторы \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) — базисные векторы — представляют собой три наименьших по модулю вектора, обладающих тем свойством, что при наблюдении из точек $\mathbf{r} + \mathbf{a}_i$ и \mathbf{r} решетка выглядит совершенно одинаково. Это означает, что кристаллический потенциал $V(\mathbf{r})$ инвариантен относительно преобразований группы \mathcal{T} . Тройка векторов \mathbf{a}_i определяет элементарную ячейку кристалла.

Группа \mathcal{T} представляет собой бесконечную абелеву группу, коммутирующую с \mathcal{H} в уравнении (1), и можно показать, что волновые функции имеют вид

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

где

$$T_j u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2)$$

Таким образом, необходимо определить волновые функции только в элементарной ячейке, ибо в произвольной точке кристалла их можно найти, используя волновой вектор \mathbf{k} .

Если решетка в \mathbf{k} -пространстве (обратная решетка) задана тремя векторами \mathbf{b}_j , где $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, то добавление вектора $\mathbf{K} = n_j \mathbf{b}_j$ к волновому вектору приводит к появлению множителя $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$ в волновой функции. Этот множитель обладает периодичностью решетки и поэтому может быть включен в функцию $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Итак, трансляционную симметрию решетки можно полностью описать, считая волновые функции многозначными функциями \mathbf{k} , находящихся в элементарной ячейке обратного пространства — в первой зоне Бриллюэна.

Поскольку волновые функции следует рассматривать как функции \mathbf{k} , очевидно, что собственное значение энергии также должно быть функцией волнового вектора, так что уравнение (1) можно записать в виде

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (3)$$

Для заданных значений \mathbf{k} и $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ это уравнение имеет в общем случае n линейно независимых вырожденных решений $\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, $s = 1, 2, \dots, n$.

Относительно каждой точки решетки можно определить группу вращений \mathcal{R} , элементами которой являются повороты на

угол $2\pi/n$ и инверсия (т. е. превращение \mathbf{r} в $-\mathbf{r}$), обладающие свойством

$$R_j V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}).$$

В Приложении I показано, что если R_j есть такой элемент группы \mathcal{R} , что

$$R_j \mathbf{k} = \mathbf{k} + n_{ji} \mathbf{b}_i$$

(здесь считается, что преобразование R_j производится относительно центра первой зоны Бриллюэна), то можно найти неприводимое представление группы этих элементов, составленное из n -мерных матриц $[J_{ts}]$, причем

$$R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] \equiv [\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})] = [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] [J_{ts}]. \quad (4)$$

Поэтому, для того чтобы выяснить, какое влияние оказывает на волновые функции симметрия кристаллической решетки относительно вращений, необходимо знать:

а) группу вращений \mathcal{R} , которую следует сопоставить точке, в которой исследуются волновые функции;

б) подгруппу $\mathcal{R}(\mathbf{k})$ группы \mathcal{R} , элементы которой оставляют инвариантным волновой вектор \mathbf{k} или приводят к изменению его на величину, равную сумме векторов обратной решетки.

3. Применение теории групп

Для применения теории групп к задаче об электронах в кристаллической решетке разложим волновые функции по полной ортонормированной системе функций, центрированных вблизи атомных ядер элементарной ячейки:

$$\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_l \sum_m A_{slm} Y_l^m(\theta, \varphi) S_l[\mathcal{E}(\mathbf{k}), \mathbf{r}].$$

Здесь Y_l^m — сферическая гармоника, S — функция расстояния r от ядра и A_{slm} — постоянные коэффициенты, подлежащие определению из граничных условий. Это разложение можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \sum_L B_{sL} \sum_m C_{sLm} Y_L^m(\theta, \varphi) S_L[\mathcal{E}(\mathbf{k}), \mathbf{r}] = \\ &= \sum_L B_{sL} X_{sL} S_L[\mathcal{E}(\mathbf{k}), \mathbf{r}], \end{aligned}$$

причем то или иное отдельное значение L может появляться в сумме более одного раза. Линейные комбинации сферических гармоник X_{sL} — кристаллические гармоники — можно полностью определить с помощью теории групп, так как только эти

функции могут изменяться при вращениях. Формула (4) дает, таким образом:

$$R_j [X_s] = [X_t][J_{ts}]$$

(мы опустили для краткости индекс L в обеих частях равенства).

Пусть группа $\mathcal{R}(\mathbf{k}_a)$ полностью определена, т. е. известны матрицы $[{}^a J_{ts}^m]$, осуществляющие ее m -е неприводимое представление ${}^a \Gamma^m$, и соответствующие им кристаллические гармоники ${}^a X_s^m$. Для каждой подгруппы $\mathcal{R}(\mathbf{k}_b)$ группы $\mathcal{R}(\mathbf{k}_a)$ можно найти такую матрицу M , что совокупность матриц $M^{-1} [{}^a J_{ts}^m] M$ включает набор матриц $[{}^b J_{ts}^n]$, диагональных для каждого элемента R_j подгруппы $\mathcal{R}(\mathbf{k}_b)$. Другими словами, представления ${}^a \Gamma^m$ можно привести, получив неприводимые представления ${}^b \Gamma^n$ группы $\mathcal{R}(\mathbf{k}_b)$. Кристаллические гармоники, соответствующие неприводимым представлениям $\mathcal{R}(\mathbf{k}_b)$, имеют вид $[{}^a X_s^m] M$. Используя группу $\mathcal{R}(\mathbf{k}_b)$, можно затем определить и следующую группу $\mathcal{R}(\mathbf{k}_c)$.

Можно было бы начать и с рассмотрения полной группы вращений, когда функции ${}^a X_s^m$ представляют собой просто сферические гармоники Y_l^m . Однако, имея в виду результаты, относящиеся к кубическим решеткам (см. конец настоящей статьи), мы исходили из полной кубической группы, определенной фон дер Лаге и Бете [6].

4. Определение собственных функций

Используя кристаллические гармоники, соответствующие группе вращений $\mathcal{R}(\mathbf{k})$, можно найти волновые функции ψ , локализованные вблизи каждого из ядер элементарной ячейки кристалла. Выражения для этих функций будут содержать бесконечное число произвольных постоянных B_L , которые следует определить из условия гладкости собственной функции везде в кристалле. Для этой цели элементарную ячейку обычно делят на подъячейки, по одной вокруг каждого ядра, и сшивают волновые функции на поверхностях подъячеек [9—16].

При сшивании волновых функций следует иметь в виду, что все они локализованы вблизи различных точек решетки — каждая центрирована относительно своего атомного ядра. В Приложении II показано, что из этого вытекают два важных следствия. Именно, рассмотрим различные ядра в точках A_p и A_q на расстоянии S_{pq} друг от друга. Тогда

а) функция ψ_p должна гладко переходить в $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_{qp}) \psi_q$;

б) функцию Ψ_p^n надо рассматривать совместно с Ψ_q^m , причем

$$[J_{is}^m] = \exp \{ ik \cdot (E - {}_p R_j^{-1}) S_{pq} \} [J_{is}^n].$$

5. Приложение I

Для любой точки прямой решетки можно определить группу вращений \mathcal{R} , оставляющую решетку инвариантной. В обратном пространстве каждому вектору \mathbf{k} также можно сопоставить группу вращений $\mathcal{P}(\mathbf{k})$. Ее элементы S_i представляют собой повороты относительно центра первой зоны Бриллюэна и удовлетворяют условию

$$S_i \mathbf{k} = \mathbf{k} + n_{ij} \mathbf{b}_j \equiv \mathbf{k}.$$

Определим $\mathcal{R}(\mathbf{k})$ как подгруппу, состоящую из общих элементов групп \mathcal{R} и $\mathcal{P}(\mathbf{k})$.

В этом приложении показывается, что можно найти такое неприводимое представление группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$, составленное из матриц $[J_{is}]$, что

$$R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] \equiv [\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})] = [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] [J_{ts}]. \quad (4)$$

Здесь R_j — произвольный элемент подгруппы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$.

Действие оператора поворота R_j на функцию $f(\mathbf{r})$ можно определить равенствами

$$R_j f(\mathbf{r}) = f(M_j \mathbf{r}) = [f(\mathbf{s})]_{\mathbf{s}=M_j \mathbf{r}}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} R_k R_j f(\mathbf{r}) &= R_k \{ R_j f(\mathbf{r}) \} = [R_j f(\mathbf{t})]_{\mathbf{t}=M_k \mathbf{r}} = \\ &= \{ [f(\mathbf{s})]_{\mathbf{s}=M_j \mathbf{t}} \}_{\mathbf{t}=M_k \mathbf{r}} = [f(\mathbf{s})]_{\mathbf{s}=M_j M_k \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Если $R_l = R_k R_j$, то $M_l = M_j M_k$, и будет логично и последовательно положить $M_j = R_j^{-1}$, так что $R_j f(\mathbf{r}) = f(R_j^{-1} \mathbf{r})$ и, в частности, $R_j \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})$.

Уравнение Шредингера для типичной одноэлектронной волновой функции имеет вид

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (3)$$

Легко показать, что

$$а) R_j \nabla_r = \nabla_{R_j \mathbf{r}},$$

б) $\mathbf{A} \cdot (R_j \mathbf{B}) = (R_j^{-1} \mathbf{A}) \cdot \mathbf{B}$ (где \mathbf{A} и \mathbf{B} — произвольные векторы); следовательно,

$$\nabla_{R_j \mathbf{r}}^2 \equiv \nabla_r^2.$$

По определению $R_j V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$. Следовательно, оператор R_j коммутирует с гамильтонианом $\mathcal{H}(\mathbf{r})$. Поэтому применение R_j к обеим частям уравнения (3) дает

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r}). \quad (3a)$$

При заданных значениях \mathbf{k} и $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ уравнение (3) имеет, вообще говоря, n вырожденных решений

$$\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (s = 1, 2, \dots, n).$$

Следовательно, уравнение (3a) имеет n решений

$$\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot R_j^{-1} \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r}) = \exp(iR_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r}).$$

Последние, однако, представляют собой волновые функции с волновым вектором $R_j \mathbf{k}$. Следовательно, мы можем определить систему n вырожденных волновых функций

$$\psi_t(R_j \mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(iR_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) v_t(R_j \mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (t = 1, 2, \dots, n),$$

также удовлетворяющих уравнению (3a). Функции $\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})$ должны быть их линейными комбинациями; таким образом,

$$[\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})] = [\psi_t(R_t \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})][J_{ts}].$$

Но $R_j \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}$; следовательно, можно найти набор таких матриц $[J_{ts}]$, что

$$R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] = [\psi_s(\mathbf{k}, R_j^{-1} \mathbf{r})] = [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})][J_{ts}]. \quad (4)$$

Эти матрицы дают представление группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$. В справедливости сказанного можно убедиться, составляя произведение любых двух элементов:

$$\begin{aligned} R_j [\psi_s] &= [\psi_u][J_{us}], \\ R_k R_j [\psi_s] &= R_k \{[\psi_u][J_{us}]\} = \{R_k [\psi_u]\}[J_{us}] = \\ &= \{[\psi_t][K_{tu}]\}[J_{us}] = [\psi_t]\{[K_{tu}][J_{us}]\}. \end{aligned}$$

Если $R_l = R_k R_j$, то

$$R_l [\psi_s] = [\psi_t][L_{ts}], \quad \text{где} \quad [L_{ts}] = [K_{tu}][J_{us}].$$

Таким образом, рассматриваемые матрицы подчиняются тем же правилам умножения, что и элементы группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$, и потому образуют представление названной группы.

Матрица с одной строкой $[\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})]$ сама по себе составляет базис представления группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$.

Само n -мерное представление Γ , образованное матрицами $[J_{ts}]$, может уже оказаться неприводимым. В общем случае, однако, его можно привести и получить ряд неприводимых представлений Γ^m группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$, т. е. можно найти такую матрицу Q , что для всех элементов R_j группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$

$$\{Q^{-1} [J_{ts}] Q = \text{диаг.} \{ [J_{ts}^{(1)}], [J_{ts}^{(2)}] \dots \}.$$

Матрица $[J_{ts}^{(m)}]$, входящая в неприводимое представление Γ^m , может появляться в этом выражении больше одного раза, скажем, c_m раз. Тогда Γ можно записать как прямую сумму

$$\Gamma = c_m \Gamma^m.$$

Равенство (4) можно представить в виде

$$R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] Q = [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] Q Q^{-1} [J_{ts}] Q,$$

а матрицу $[\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] Q$ можно разбить на несколько матриц $[\psi_s^m(\mathbf{k}, \mathbf{r})]$, число членов в каждой из которых равно размерности представления Γ^m . Таким образом, для каждого неприводимого представления получается соотношение

$$R_j [\psi_s^m(\mathbf{k}, \mathbf{r})] = [\psi_t^m(\mathbf{k}, \mathbf{r})] [J_{ts}^m].$$

Это соотношение справедливо для всех элементов R_j группы $\mathcal{R}(\mathbf{k})$. При этом $[\psi_s^m(\mathbf{k}, \mathbf{r})]$ будет базисом представления Γ^m .

6. Приложение II

Можно построить волновые функции, центрированные около каждого из атомных ядер решетки. Собственная функция, однако, должна быть гладкой всюду в кристалле. Следовательно, надо рассмотреть соотношения между индивидуальными атомными функциями, которые обеспечивали бы выполнение этого условия. В настоящем приложении показано, что поставленное условие удовлетворяется, если

а) функция ψ_p непрерывно переходит в $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_{pq}) \psi_q$;

б) функция ψ_p^n рассматривается совместно с ψ_q^m . Здесь ψ_p — волновая функция, центрированная около ядра, находящегося в точке A_p , \mathbf{S}_{pq} — вектор, идущий от p -го ядра к q -му, и

$$[J_{ts}^m] = \exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{E} - {}_p R_j^{-1}) \mathbf{S}_{pq} \} [J_{ts}^n].$$

а) Собственная функция, центрированная относительно начала координат O , есть

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Рассмотрим различные ядра, расположенные в точках A_p . Пусть каждое из них окружено подъячейкой и пусть r_{pq} есть произвольная точка на границе между p -й и q -й подъячейками. Вектор $S_{pq} = OA_q - OA_p$, вообще говоря, не будет одним из векторов решетки. Волновую функцию, центрированную около точки A_p , можно записать в виде

$$\psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - OA_p)] v_p(\mathbf{k}, \mathbf{r} - OA_p).$$

Можно определить константу P таким образом, чтобы внутри p -й подъячейки выполнялось равенство

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = P\psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

т. е.

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = P \exp[-i(\mathbf{k} \cdot OA_p)] v_p(\mathbf{k}, \mathbf{r} - OA_p).$$

Без потери общности можно взять $P = \exp(i\mathbf{k} \cdot OA_p)$, так что в p -й подъячейке будем иметь $u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = v_p(\mathbf{k}, \mathbf{r} - OA_p)$. Отсюда следует условие

$$v_p(\mathbf{k}, r_{pq} - OA_p) = v_q(\mathbf{k}, r_{pq} - OA_q).$$

Это означает, что функция $\psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ должна быть непрерывно сшита с $\exp(i\mathbf{k} \cdot S_{pq})\psi_q(\mathbf{k}, \mathbf{r})$.

Вообще говоря, в определении константы P имеется некоторый произвол. Очевидно, однако, что принятый нами способ дает наиболее элегантную формулировку искомого условия гладкости. Для одноатомного кристалла вектор S_{pq} есть один из основных векторов решетки, так что

$$v_p(\mathbf{k}, r_{pq} - OA_p) \equiv v_p(\mathbf{k}, \mathbf{r} - OA_q),$$

и условие непрерывного перехода функции $\psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ в $\exp(i\mathbf{k} \cdot S_{pq})\psi_q(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ не содержит уже никакого произвола.

б) Рассмотрим некоторый элемент R_j группы преобразований, допустимых относительно обеих точек A_p и A_q . Будем записывать его как ${}_pR_j$ или ${}_qR_j$ в зависимости от того, совершается ли преобразование относительно той или другой точки. Нетрудно доказать, что если E есть тождественное преобразование, то

$$\{{}_qR_j - {}_pR_j\} \mathbf{r} = \{E - {}_pR_j\} S_{pq}.$$

Здесь вектор \mathbf{r} отсчитывается от произвольного начала координат O .

Действительно, пусть

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - S_{pq}.$$

Тогда

$${}_q R_j r = {}_p R_j r' + S_{pq} = {}_p R_j r - {}_p R_j S_{pq} + S_{pq}$$

и

$$\{ {}_q R_j - {}_p R_j \} r = \{ E - {}_p R_j \} S_{pq}.$$

Решетка не меняется под действием оператора, стоящего в левой части этого равенства, поэтому в правой части может стоять только оператор трансляции на некоторую сумму векторов решетки.

Если $\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ есть функция, построенная относительно точки O , то

$$\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

$${}_p R_j \psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot {}_p R_j^{-1} \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, {}_p R_j^{-1} \mathbf{r});$$

следовательно,

$$\begin{aligned} {}_q R_j \psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot {}_q R_j^{-1} \mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}, {}_q R_j^{-1} \mathbf{r}) = \\ &= \exp\{i\mathbf{k} \cdot (E - {}_p R_j^{-1}) S_{pq}\} {}_p R_j \psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Однако в Приложении I было показано, что

$${}_p R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] = [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] [{}_p J_{ts}].$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} {}_q R_j [\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r})] &= [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] [{}_q J_{ts}] = \\ &= [\psi_t(\mathbf{k}, \mathbf{r})] \exp\{i\mathbf{k} \cdot (E - {}_p R_j^{-1}) S_{pq}\} [{}_p J_{ts}]; \end{aligned}$$

отсюда

$$[{}_q J_{ts}] = \exp\{i\mathbf{k} \cdot (E - {}_p R_j^{-1}) S_{pq}\} [{}_p J_{ts}].$$

Итак, если волновая функция, центрированная около точки A_p , дает базис представления Γ^n , то она же, будучи центрирована около A_q , должна быть базисной для представления Γ^m . При этом

$$[J_{ts}^m] = \exp\{i\mathbf{k} \cdot (E - {}_p R_j^{-1}) S_{pq}\} [J_{ts}^n].$$

7. Кристаллические гармоники

Мы приводим здесь кристаллические гармоники для полной кубической группы (согласно [6]) и для гексагональной группы с плотной упаковкой. При этом мы ограничиваемся функциями с квантовым числом момента количества движения, не превышающим шести. Функции нормированы на 4π . Для сокращения таблиц направляющие косинусы x/r , y/r , z/r заменены на x , y и z . Ненормированные функции из той же системы обозначены буквами в скобках [например, в выражении для $A_p(x)$]

$(f) \equiv x^3 - 3(p)/5 \equiv x^3 - 3x/5$. Указывается только по одной из трех трехкратно вырожденных функций, другие получаются циклической перестановкой координат. Для удобства функции ортогонализированы на сфере.

Гармоники, составляющие базисы групп более низкого порядка, выражены через гармоники подходящих групп высшего порядка. Легко явно получить нужные функции. Например, G_p выражается через $(1/2)^{1/2} [C_{p'}(1) + C_{p'}(2)]$, но $C_{p'}(1)$ происходит из $A_p(y)$ и $A_{p'}(y)$, а $C_{p'}(2)$ происходит из $A_p(z)$ и $-A_{p'}(z)$; поэтому $G_{p'}$ получается из $(1/2)^{1/2} [A_p(y) + A_p(z)]$ и $(1/2)^{1/2} [A_{p'}(y) - A_{p'}(z)]$.

Таким образом, кристаллические гармоники, образующие базис представления $G_{p'}$, в явном виде таковы:

p	$(3/2)^{1/2} [y + z]$;
f_1	$(175/8)^{1/2} [y^3 + z^3 - 3(p)/5]$;
f_2	$(105/8)^{1/2} [(z^2 - x^2)y - (x^2 - y^2)z]$;
h_1	$(43\ 659/128)^{1/2} [y^5 + z^5 - 10(f_1)/9 - 3(p)/7]$;
h_2	$(3465/128)^{1/2} [(z^4 + x^4 - 6z^2x^2)y + (x^4 + y^4 - 6x^2y^2)z]$;
h_3	$(10\ 395/32)^{1/2} [(z^2 - x^2)y^3 - (x^2 - y^2)z^3 - (f_2)/3]$.

Дабы облегчить сравнение с таблицами характеров, имеющимися в литературе, мы указываем и обозначения Шенфлиса для различных кристаллографических точечных групп. Порядок перечисления гармоник соответствует принятому в опубликованных таблицах.

Связь между обозначениями, использованными в настоящей работе, и обозначениями, введенными Баукартом, Смолуховским и Вигнером [4], указана в табл. I.

Таблица I. Связь между обозначениями, использованными в настоящей работе, и обозначениями Баукарта, Смолуховского и Вигнера [6]

БСВ	Наст. работа	БСВ	Наст. работа	БСВ	Наст. работа
Γ, R, H	A	W	F	Σ, S	L
P	B	N	G	G	M
X	C	Λ	I	Z	N
L, M	D	F	K	D	O
Δ, T	E				

Кубические симметрии

 \mathcal{A} — группа O_h

A_g	s	1
	g	$(525/16)^{1/2} [x^4 + y^4 + z^4 - 3/5]$
	i	$(693693/32)^{1/2} [x^2 y^2 z^2 + (g)/22 - 1/105]$
A_i	i	$(15015/32)^{1/2} [x^4 (y^2 - z^2) + y^4 (z^2 - x^2) + z^4 (x^2 - y^2)]$
A_d	(двукратное вырождение)	
$A_d(1)$	$\left\{ \begin{array}{l} d \\ g \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (5/4)^{1/2} [2x^2 - y^2 - z^2] \\ (735/16)^{1/2} [2x^4 - y^4 - z^4 - 6(d)/7] \\ (11011/32)^{1/2} [2x^6 - y^6 - z^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7] \end{array} \right.$
$A_d(2)$	$\left\{ \begin{array}{l} d \\ g \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (15/4)^{1/2} [y^2 - z^2] \\ (2205/16)^{1/2} [y^4 - z^4 - 6(d)/7] \\ (33033/32)^{1/2} [y^6 - z^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7] \end{array} \right.$
$A_{d'}$	(трехкратное вырождение)	
$A_{d'}(x)$	$\left\{ \begin{array}{l} d \\ g \\ i_1 \\ i_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (15)^{1/2} yz \\ (2205/4)^{1/2} [x^2 yz - (d)/7] \\ (1486485/128)^{1/2} [x^4 yz - 6(g)/11 - (d)/21] \\ (27027/128)^{1/2} [y^4 + z^4 - 10y^2 z^2/3] yz \end{array} \right.$
A_g	(трехкратное вырождение)	
$A_g(x)$	$\left\{ \begin{array}{l} g \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (315/4)^{1/2} [y^2 - z^2] yz \\ (99099/16)^{1/2} [x^2 yz (y^2 - z^2) - (g)/11] \end{array} \right.$
A_i	Представления порядка ниже девятого отсутствуют	
A_f	f	$(105)^{1/2} xyz$
A_h	(двукратное вырождение)	
$A_h(1)$	h	$(1155/4)^{1/2} [2x^2 - y^2 - z^2] xyz$
$A_h(2)$	h	$(3465/4)^{1/2} [y^2 - z^2] xyz$
A_f	(трехкратное вырождение)	
$A_f(x)$	$\left\{ \begin{array}{l} f \\ h \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (105/4)^{1/2} [y^2 - z^2] x \\ (10395/16)^{1/2} [(y^2 - z^2) x^3 - (f)/3] \end{array} \right.$
A_p	(трехкратное вырождение)	
$A_p(x)$	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ f \\ h_1 \\ h_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3^{1/2} x \\ (175/4)^{1/2} [x^3 - 3(p)/5] \\ (43659/64)^{1/2} [x^5 - 10(f)/9 - 3(p)/7] \\ (3465/64)^{1/2} [y^4 + z^4 - 6y^2 z^2] x \end{array} \right.$

\mathcal{B} - группа T_d

B_s	A_s и A_f
B_l	A_l и A_i
B_d	(двукратное вырождение) A_d и A_h
B_p	(трехкратное вырождение) A_p и $A_{d'}$
B_f	(трехкратное вырождение) A_f и A_g

 \mathcal{C} - группа D_{4h}

C_s	A_s и A_d (1)
C_g	$A_g(x)$
$C_{d'}$	A_d (2) и A_l
C_d	$A_{d'}(x)$
$C_{d''}$	(двукратное вырождение)
$C_{d''}$ (1)	$\begin{cases} A_{d'}(y) \\ A_g(y) \end{cases}$
$C_{d''}$ (2)	$\begin{cases} A_{d'}(z) \\ -A_g(z) \end{cases}$
C_h	A_h (2) и A_l
C_p	$A_p(x)$
$C_{p'}$	A_f и A_h (1)
C_f	$A_f(x)$
$C_{p''}$	(двукратное вырождение)
$C_{p''}$ (1)	$\begin{cases} A_p(y) \\ A_f(y) \end{cases}$
$C_{p''}$ (2)	$\begin{cases} A_p(z) \\ -A_f(z) \end{cases}$

 \mathcal{D} - группа D_{3d}

D_s	A_s и $(1/3)^{1/2} [A_{d'}(x) + A_{d'}(y) + A_{d'}(z)]$
D_g	A_l и $(1/3)^{1/2} [A_g(x) + A_g(y) + A_g(z)]$
D_d	(двукратное вырождение)
D_d (1)	$\begin{cases} A_d(1) \\ (1/6)^{1/2} [2A_{d'}(x) - A_{d'}(y) - A_{d'}(z)] \\ (1/2)^{1/2} [A_g(z) - A_g(y)] \end{cases}$
D_d (2)	$\begin{cases} A_d(2) \\ (1/2)^{1/2} [A_{d'}(y) - A_{d'}(z)] \\ (1/6)^{1/2} [2A_g(x) - A_g(y) - A_g(z)] \end{cases}$

D_f	A_l и $(1/3)^{1/2} [A_{f'}(x) + A_{f'}(y) + A_{f'}(z)]$
D_p	A_f и $(1/3)^{1/2} [A_p(x) + A_p(y) + A_p(z)]$
$D_{p'}$	(двукратное вырождение)
$D_{p'}(1)$	$\begin{cases} A_h(1) \\ (1/6)^{1/2} [2A_p(x) - A_p(y) - A_p(z)] \\ (1/2)^{1/2} [A_{f'}(z) - A_{f'}(y)] \end{cases}$
$D_{p'}(2)$	$\begin{cases} A_h(2) \\ (1/2)^{1/2} [A_p(y) - A_p(z)] \\ (1/6)^{1/2} [2A_{f'}(x) - A_{f'}(y) - A_{f'}(z)] \end{cases}$

\mathcal{G} — группа C_{4v}

E_s	C_s и C_p
E_g	C_g и C_h
$E_{d'}$	$C_{d'}$ и C_f
E_d	C_d и $C_{f'}$
E_p	(двукратное вырождение)
$E_p(1)$	$\begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d''}(2) \end{cases}$
$E_p(2)$	$\begin{cases} C_{p'}(2) \\ C_{d''}(1) \end{cases}$

\mathcal{F} — группа D_{2d}

F_s	C_s и C_f
F_f	$C_{f'}$ и C_g
F_d	C_d и C_h
F_p	C_p и C_d
$F_{p'}$	(двукратное вырождение)
$F_{p'}(1)$	$\begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d''}(2) \end{cases}$
$F_{p'}(2)$	$\begin{cases} C_{p'}(2) \\ -C_{d''}(1) \end{cases}$

\mathcal{G} — группа D_{2h}

G_s	C_s и C_d
G_d	$C_{d'}$ и C_g
$G_{d'}$	$(1/2)^{1/2} [C_{d''}(1) - C_{d''}(2)]$
$G_{d''}$	$(1/2)^{1/2} [C_{d''}(1) + C_{d''}(2)]$
G_f	C_f и C_h
G_p	C_p и $C_{f'}$
$G_{p'}$	$(1/2)^{1/2} [C_{p'}(1) + C_{p'}(2)]$
$G_{p''}$	$(1/2)^{1/2} [C_{p'}(1) - C_{p'}(2)]$

\mathcal{H} — группа D_{2d}

H_s	C_s и $C_{f'}$
H_f	C_f и C_g
H_d	$C_{d'}$ и C_h
H_p	C_p и C_d
$H_{p'}$	(двукратное вырождение)
$H_{p'}(1)$	$\begin{cases} C_{p'}(1) \\ C_{d''}(1) \end{cases}$
$H_{p'}(2)$	$\begin{cases} C_{p'}(2) \\ C_{d''}(2) \end{cases}$

\mathcal{E} – группа C_{3v}

I_s	D_s и D_p
I_f	D_f и D_g
I_p (двукратное вырождение)	
$I_p(1)$	$\begin{cases} D_{p'}(1) \\ D_d(1) \end{cases}$
$I_p(2)$	$\begin{cases} D_{p'}(2) \\ D_d(2) \end{cases}$

 \mathcal{K} – группа C_3

K_s	B_s и $(1/3)^{1/2} [B_p(x) - B_p(y) - B_p(z)]$
K_f	B_f и $(1/3)^{1/2} [B_f(x) - B_f(y) - B_f(z)]$
K_p (двукратное вырождение)	
$K_p(1)$	$\begin{cases} (1/6)^{1/2} [2B_p(x) + B_p(y) + B_p(z)] \\ B_d(1) \end{cases}$
$K_p(2)$	$\begin{cases} (1/2)^{1/2} [B_f(y) - B_f(z)] \\ (1/2)^{1/2} [B_p(z) - B_p(y)] \\ B_d(2) \end{cases}$
	$\begin{cases} (1/6)^{1/2} [2B_f(x) + B_f(y) + B_f(z)] \end{cases}$

 \mathcal{L} – группа C_{2v}

L_s	G_s и $G_{p'}$
$L_{p'}$	G_p и $G_{d''}$
L_d	$G_{d'}$ и G_f
L_p	$G_{p''}$ и G_d

 \mathcal{M} – группа C_{2v}

M_s	G_s и $G_{p''}$
$M_{p'}$	G_p и $G_{d'}$
M_d	$G_{d''}$ и G_f
M_p	$G_{p'}$ и G_d

\mathcal{N} — группа C_{2v}

N_s	F_s и F_p
$N_{p'}$	$F_{p'}(1)$
N_d	F_d и F_f
N_p	$F_{p'}(2)$

\mathcal{O} — группа C_{2v}

O_s	G_s и G_p
$O_{p'}$	$G_{p'}$ и $G_{d''}$
O_d	G_d и G_f
O_p	$G_{p''}$ и $G_{d'}$

\mathcal{P} — группа S_4

P_s	F_s и F_f
P_p	F_p и F_d
$P_{p'}$	$(1/2)^{1/2} [F_{p'}(1) + iF_{p'}(2)]$
$P_{p''}$	$(1/2)^{1/2} [F_{p'}(2) + iF_{p'}(1)]$

\mathcal{Q} — группа C_{1h}

Q_s	M_s и M_p
Q_p	$M_{p'}$ и M_d

\mathcal{R} — группа C_{1h}

R_s	L_s и $L_{p'}$
R_p	L_p и L_d

\mathcal{S} — группа C_{1h}

S_s	M_s и $M_{p'}$
S_p	M_p и M_d

\mathcal{T} — группа C_2

T_s	M_s и M_d
T_p	M_p и $M_{p'}$

\mathcal{U} — группа C_2

U_s	N_s и N_d
U_p	N_p и $N_{p'}$

\mathcal{V} — группа C_1

V_s	U_s и U_p
-------	---------------

Гексагональные симметрии с плотной упаковкой

 a — группа D_{3h}

$$\begin{array}{ll}
 a_s & s \quad 1 \\
 & d \quad (45/4)^{1/2} [x^2 - 1/3] \\
 & f \quad (35/8)^{1/2} [3y^2 - z^2] z \\
 & g \quad (11025/64)^{1/2} [x^2 - 6(d)/7 - 1/5] \\
 & h \quad (31185/128)^{1/2} [(3y^2 - z^2)zx^2 - (f)/9] \\
 & i_1 \quad (693693/256)^{1/2} [x^6 - 15(g)/11 - 5(d)/7 - 1/7] \\
 & i_2 \quad (3003/1024)^{1/2} [y^6 - 15y^4z^2 + 15y^2z^4 - z^6]
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 a_f & f \quad (35/8)^{1/2} [(y^2 - 3z^2)y \\
 & h \quad (31185/128)^{1/2} [(y^2 - 3z^2)x^2y - (f)/9] \\
 & i \quad (27027/128)^{1/2} [y^4 + z^4 - 10y^2z^2/3] yz
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 a_g & g \quad (315/8)^{1/2} [y^2 - 3z^2] xy \\
 & i \quad (165165/128)^{1/2} [x^3y(y^2 - 3z^2) - 3(g)/11]
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 a_p & p \quad 3^{1/2} x \\
 & f \quad (175/4)^{1/2} [x^3 - 3(p)/5] \\
 & g \quad (315/8)^{1/2} [3y^2 - z^2] zx \\
 & h \quad (43659/64)^{1/2} [x^5 - 10(f)/9 - 3(p)/7] \\
 & i \quad (165165/128)^{1/2} [zx^3(3y^2 - z^2) - 3(g)/11]
 \end{array}$$

 $a_{p'}$ (двукратное вырождение)

$$a_{p'}(1) \left\{ \begin{array}{l}
 p \quad 3^{1/2}y \\
 d \quad (15)^{1/2} yz \\
 f \quad (525/8)^{1/2} [x^2y - (p)/5] \\
 g_1 \quad (2205/4)^{1/2} [x^2yz - (d)/7] \\
 g_2 \quad (315/4)^{1/2} [z^2 - y^2] yz \\
 h_1 \quad (72765/64)^{1/2} [x^4y - 2(f)/3 - 3(p)/35] \\
 h_2 \quad (693/128)^{1/2} [y^4 - 10y^2z^2 + 5z^4] y \\
 i_1 \quad (1486485/128)^{1/2} [x^4y^2 - 6(g_1)/11 - (d)/21] \\
 i_2 \quad (99099/16)^{1/2} [x^2yz(z^2 - y^2) - (g_2)/11]
 \end{array} \right.$$

$$a_{p'}(2) \left\{ \begin{array}{l} p \quad 3^{1/2} z \\ d \quad (15/4)^{1/2} [y^2 - z^2] \\ f \quad (525/8)^{1/2} [zx^2 - (p)/5] \\ g_1 \quad (2205/16)^{1/2} [x^2 (y^2 - z^2) - (d)/7] \\ g_2 \quad (315/64)^{1/2} [y^4 - 6y^2z^2 + z^4] \\ h_1 \quad (72765/64)^{1/2} [zx^4 - 2 (f)/3 - 3 (p)/35] \\ h_2 \quad (693/128)^{1/2} [-5y^4 + 10y^2z^2 - z^4] z \\ i_1 \quad (1486485/512)^{1/2} [x^4 (y^2 - z^2) - 6 (g_1)/11 - (d)/21] \\ i_2 \quad (99099/256)^{1/2} [x^2 (y^4 - 6y^2z^2 + z^4) - (g_2)/11] \end{array} \right.$$

a_d (двукратное вырождение)

$$a_d(1) \left\{ \begin{array}{l} d \quad (15)^{1/2} xy \\ f \quad (105)^{1/2} xyz \\ g \quad (2205/8)^{1/2} [x^3y - 3 (d)/7] \\ h_1 \quad (10395/4)^{1/2} [x^3yz - (f)/3] \\ h_2 \quad (3465/4)^{1/2} [y^2 - z^2] xyz \\ i_1 \quad (297297/64)^{1/2} [x^5y - 10 (g)/11 - 5 (d)/21] \\ i_2 \quad (9009/128)^{1/2} [y^4 - 10y^2z^2 + 5z^4] xy \end{array} \right.$$

$$a_d(2) \left\{ \begin{array}{l} d \quad (15)^{1/2} zx \\ f \quad (105/4)^{1/2} [y^2 - z^2] x \\ g \quad (2205/8)^{1/2} [zx^3 - 3 (d)/7] \\ h_1 \quad (10395/16)^{1/2} [(y^2 - z^2) x^3 - (f)/3] \\ h_2 \quad (3465/64)^{1/2} [-y^4 + 6y^2z^2 - z^4] x \\ i_1 \quad (297297/64)^{1/2} [zx^5 - 10 (g)/11 - 5 (d)/21] \\ i_2 \quad (9009/128)^{1/2} [5y^4 - 10y^2z^2 + z^4] zx \end{array} \right.$$

b - группа C_{3h}

b_s	a_s и a_f
b_p	$1/\sqrt{2} [a_{p'}(1) - ia_{p'}(2)]$
$b_{p'}$	$1/\sqrt{2} [a_{p'}(2) - ia_{p'}(1)]$
$b_{p''}$	a_p и a_g
b_d	$1/\sqrt{2} [a_d(1) - ia_d(2)]$
$b_{d'}$	$1/\sqrt{2} [a_d(2) - ia_d(1)]$

c — группа C_{3v}

c_s	a_s и a_p
c_f	a_f и a_g
c_p	(двукратное вырождение)
$c_p(1)$	$\begin{cases} a_{p'}(1) \\ a_d(1) \end{cases}$
$c_p(2)$	$\begin{cases} a_{p'}(2) \\ a_d(2) \end{cases}$

d — группа C_{2v}

d_s	a_s и $a_{p'}(2)$
d_d	a_g и $a_d(1)$
d_p	a_p и $a_d(2)$
$d_{p'}$	a_f и $a_{p'}(1)$

e — группа C_3

e_s	b_s и $b_{p''}$
e_p	b_p и b_d
$e_{p'}$	$b_{p'}$ и $b_{d'}$

f — группа C_{1h}

m_s	d_s и $d_{p'}$
m_p	d_p и d_d

g — группа C_{1h}

g_s	d_s и d_p
g_p	$d_{p'}$ и d_d

h — группа C_1

h_s	g_s и g_p
-------	---------------

8. Различные конкретные решетки

Одноэлектронная волновая функция, определенная относительно того или иного ядра в решетке, содержит угловую часть. Последняя представляет собой базисную функцию для представления группы симметрии, заданного волновым вектором и условиями вращательной симметрии около данного ядра. В этом разделе перечисляются различные группы симметрии, соответствующие волновым векторам в первой зоне Бриллюэна. Рассматриваются простая кубическая, гранецентрированная и объемноцентрированная кубические решетки, а также гексагональная решетка с плотной упаковкой. Указана связь между различными представлениями для некоторых простых многоатомных кристаллов.

«Многоатомными» кристаллами мы здесь называем кристаллы с более чем одним атомом в элементарной ячейке. Например, натрий образует моноатомную объемноцентрированную

Таблица III. Гранецентрированная кубическая решетка. Типы симметрии для различных точек обратной решетки при условии, что потенциал обладает полной симметрией куба или полной симметрией тетраэдра.

k	Полная симметрия куба	Полная симметрия тетраэдра
$(0, 0, 0)$	<i>A</i>	<i>B</i>
$\pi/a (1, 0, 0)$	<i>C</i>	<i>H</i>
$\pi/2a (1, 1, 1)$	<i>D</i>	<i>I</i>
$\pi/a (\alpha, 0, 0)$ $0 < \alpha < 1$	<i>E</i>	<i>O</i>
$\pi/2a (1, 2, 0)$	<i>F</i>	<i>P</i>
$\pi/2a (\alpha, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	<i>I</i>	<i>I</i>
$3\pi/4a (0, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha \leq 1$	<i>L</i>	<i>R</i>
$\pi/a (1, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha \leq \frac{1}{4}$	<i>L</i>	<i>R</i>
$\pi/a (\alpha, 0, 1)$ $0 < \alpha < \frac{1}{2}$	<i>N</i>	<i>U</i>
$\pi/a (0, \alpha, \beta)$	<i>Q</i>	<i>V</i>
$\pi/a (1, \alpha, \beta)$	<i>Q</i>	<i>V</i>
$\pi/a (\alpha, \beta, \beta)$	<i>R</i>	<i>R</i>
$\pi/2a (1, 2 - \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	<i>T</i>	<i>V</i>
$\pi/a (\alpha, \beta, \gamma)$	<i>V</i>	<i>V</i>

Таблица IIIб. Простая кубическая решетка. Типы симметрии для различных точек обратной решетки при условии, что потенциал обладает полной симметрией куба или полной симметрией тетраэдра.

k	Полная симметрия куба	Полная симметрия тетраэдра
$(0, 0, 0)$	<i>A</i>	<i>B</i>
$\pi/a (1, 1, 1)$	<i>A</i>	<i>B</i>
$\pi/a (0, 1, 1)$	<i>C</i>	<i>H</i>
$\pi/a (1, 0, 0)$	<i>C</i>	<i>H</i>
$\pi/a (\alpha, 0, 0)$ $0 < \alpha < 1$	<i>E</i>	<i>O</i>
$\pi/a (\alpha, 1, 1)$ $0 < \alpha < 1$	<i>E</i>	<i>O</i>
$\pi/a (\alpha, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	<i>I</i>	<i>I</i>
$\pi/a (0, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	<i>L</i>	<i>R</i>
$\pi/a (1, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	<i>L</i>	<i>R</i>
$\pi/a (\alpha, 0, 1)$ $0 < \alpha < 1$	<i>N</i>	<i>U</i>
$\pi/a (1, \alpha, \beta)$ $0 < \alpha, \beta < 1$	<i>Q</i>	<i>V</i>
$\pi/a (0, \alpha, \beta)$ $0 < \alpha, \beta < 1$	<i>Q</i>	<i>V</i>
$\pi/a (\alpha, \beta, \beta)$ $0 < \alpha, \beta < 1$	<i>R</i>	<i>R</i>
$\pi/a (\alpha, \beta, \gamma)$ $0 < \alpha, \beta, \gamma < 1$	<i>V</i>	<i>V</i>

Таблица II. Объемноцентрированная кубическая решетка. Типы симметрии для различных точек обратной решетки при условии, что потенциал обладает полной симметрией куба или полной симметрией тетраэдра.

k	Полная симметрия куба	Полная симметрия тетраэдра
$(0, 0, 0)$	A	B
$\pi/a (1, 0, 0)$	A	B
$\pi/2a (1, 1, 1)$	B	B
$\pi/a (\alpha, 0, 0)$ $0 < \alpha < 1$	E	O
$\pi/2a (0, 1, 1)$	G	O
$\pi/2a (\alpha, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	I	I
$\pi/2a (2 - \alpha, \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < 1$	K	K
$\pi/2a (0, \alpha, 2)$ $0 < \alpha < 1$	L	R
$\pi/a (0, 1 - \alpha, \alpha)$ $0 < \alpha < \frac{1}{2}$	M	S
$\pi/2a (\alpha, 1, 1)$ $0 < \alpha < 1$	O	O
$\pi/2a (\alpha, 2 - \beta, \beta)$ $0 < \alpha < \beta < 1$	S	S
$\pi/2a (0, \alpha, \beta)$ $0 < \alpha, \beta < 1$	Q	V
$\pi/2a (\alpha, \beta, \beta)$ $0 < \alpha < \beta < 1$	R	R
$\pi/2a (\alpha, \beta, \alpha)$	V	V

Таблица III. Гексагональная решетка с плотной упаковкой. Типы симметрии для различных точек обратной решетки.

k	Тип симметрии
$(0, 0, 0)$	a
$\pi (1/c, 0, 0)$	a
$2\pi (1/2c, 2/3a, 0)$	b
$2\pi (\alpha, 0, 0)$ $0 < \alpha < c/2$	c
$2\pi (1/2c, 0, \gamma)$ $0 < \gamma \leq 1/a \sqrt{3}$	d
$2\pi (\alpha, 2/3a, 0)$ $0 < \alpha < c/2$	e
$2\pi (1/2c, \beta, \gamma)$ $0 < \beta < 2/3a, 0 \leq \gamma \leq 1/a \sqrt{3}$	f
$2\pi (\alpha, 0, \gamma)$ $0 < \alpha < c/2, 0 < \gamma \leq 1/a \sqrt{3}$	g
$2\pi (\alpha, \beta, \gamma)$	h

ную решетку, но решетка кремния — двухатомная гранецентрированная*), и его следует рассматривать так же, как и цинковую обманку.

Гранецентрированная кубическая решетка

Базисные векторы прямой решетки \mathbf{a}_i и обратной решетки \mathbf{b}_j таковы:

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 1, 0); \quad \mathbf{b}_1 = \pi/a(1, 1, -1);$$

$$\mathbf{a}_2 = a(1, 0, 1); \quad \mathbf{b}_2 = \pi/a(1, -1, 1);$$

$$\mathbf{a}_3 = a(0, 1, 1); \quad \mathbf{b}_3 = \pi/a(-1, 1, 1).$$

Таким образом, элементарная ячейка здесь представляет собой ромбододекаэдр, ограниченный плоскостями

$$\pm x \pm y = a, \quad \pm y \pm z = a \quad \text{и} \quad \pm z \pm x = a;$$

первая зона Бриллюэна есть усеченный октаэдр, квадратные грани которого лежат в плоскостях $k_x, k_y, k_z = \pm \pi/a$, а шестиугольные грани — в плоскостях $\pm k_x \pm k_y \pm k_z = 3\pi/2a$.

В табл. IIa указаны типы симметрии для различных точек обратной решетки при условии, что потенциал обладает полной симметрией куба или полной симметрией тетраэдра.

1. В моноатомных гранецентрированных решетках, таких как Ca, Si и Pb, потенциал обладает полной кубической симметрией и волновая функция принадлежит одному и тому же представлению для каждого ядра решетки.

2. Решетка типа NaCl составлена из двух взаимопроникающих гранецентрированных решеток — решетки Na, «прикрепленной» к узлу $(0, 0, 0)$, и решетки Cl, «прикрепленной» к узлу $a(1, 0, 0)$. В этом случае потенциал по-прежнему обладает полной симметрией куба относительно каждого ядра, но волновые функции в различных точках \mathbf{k} -пространства должны принадлежать своим представлениям для ядер каждого типа (см. Приложение II).

3. Кристаллы со структурой типа цинковой обманки также построены из двух взаимопроникающих решеток; одна из них, решетка ядер Zn, «прикреплена» к узлу $(0, 0, 0)$, а другая, решетка ядер S, «прикреплена» к узлу $a/2(1, 1, 1)$. Потенциал,

*) Точнее следовало бы сказать, что кремний обладает решеткой типа алмаза. Однако при рассмотрении одних только вращений эта разница несущественна — *Прим. ред.*

Таблица III

$$k = \pi/2a (1, 1, 1)$$

Представление для Na*)	для	D_s	D_g	$D_d (1)$	$D_d (2)$	D_f	D_p	$D_{p'} (1)$	$D_{p'} (2)$
Представление для Cl	для	D_p	D_f	$D_{p'} (1)$	$D_{p'} (2)$	D_g	D_s	$D_d (1)$	$D_d (2)$

$$k = \pi/2a (1, 2, 0)$$

Представление для Na	для	F_s	F_p	F_d	F_f	$F_{p'} (1)$	$F_{p'} (2)$
Представление для Cl	для	F_p	F_s	F_f	F_d	$F_{p'} (1)$	$-F_{p'} (2)$

$$k = \pi/2a (1, 2 - \alpha, \alpha)$$

Представление для Na	для		T_s		T_p
Представление для Cl	для		T_p		T_s

*) Термины типа «представление для Na» в таблицах сокращенно обозначают: «представление группы преобразований относительно узлов, занимаемых ядрами Na». — Прим. перев.

Таблица IV

$$k = \pi/a (1, 0, 0)$$

Представление для Zn	для	H_s	H_f	H_d	H_p	$H_{p'} (1)$	$H_{p'} (2)$
Представление для S	для	H_p	H_d	H_f	H_s	$H_{p'} (2)$	$H_{p'} (1)$

$$k = \pi/2a (1, 2, 0)$$

Представление для Zn	для		P_s	P_p	$P_{p'}$	$P_{p''}$
Представление для S	для		$P_{p''}$	$P_{p'}$	P_s	P_p

следовательно, обладает полной симметрией тетраэдра относительно каждого ядра. Как и прежде, в определенных точках k -пространства волновая функция должна принадлежать представлениям, различным для двух типов ядер.

4. В качестве примера более сложного кристалла взят флюорит кальция. Его решетка составлена из трех взаимопроницающих гранецентрированных решеток; решетка ядер кальция «прикреплена» к узлу $(0, 0, 0)$, одна из решеток фтора, $F^{(1)}$, «прикреплена» к узлу $a/2(1, 1, 1)$, и другая, $F^{(2)}$, — к узлу $a/2(1, 1, -1)$. Потенциал решетки, следовательно, обладает полной симметрией куба относительно ядер кальция, но лишь симметрией тетраэдра относительно ядер фтора. Поэтому около ядер различных типов волновая функция будет, вообще говоря, базисной для неприводимых представлений различных групп.

Во всех прочих точках k -пространства существует простая и очевидная связь между различными представлениями.

Простая кубическая решетка

Базисные векторы прямой решетки a_i и обратной решетки b_j таковы:

$$\begin{aligned} a_1 &= a(1, 0, 0); & b_1 &= 2\pi/a(1, 0, 0); \\ a_2 &= a(0, 1, 0); & b_2 &= 2\pi/a(0, 1, 0); \\ a_3 &= a(0, 0, 1); & b_3 &= 2\pi/a(0, 0, 1). \end{aligned}$$

Таким образом, элементарная ячейка решетки есть куб с ребром a , а первая зона Бриллюэна — куб с ребром $2\pi/a$. В табл. IIб указаны типы симметрии для различных точек обратной решетки, когда потенциал обладает полной симметрией куба или полной симметрией тетраэдра.

Простых монокристаллических кубических кристаллов в природе не существует. Простейшими оказываются двухатомные кристаллы, построенные из двух взаимопроницающих кубических решеток различных атомов, «прикрепленных» к узлам $(0, 0, 0)$ и $a/2(1, 1, 1)$. При этом потенциал обладает полной симметрией куба относительно любого ядра. К числу таких кристаллов относятся, например, CsCl и CuZn.

При значениях k , лежащих на границе первой зоны Бриллюэна, волновая функция около ядер различного типа должна быть базисной для различных представлений. Связь между этими представлениями указана в табл. VI.

Таблица V

$k = (0, 0, 0)$												
Представление для S_a	A_s	A_t	A_d	$A_{d'}$	A_g	A_l	A_f	A_h	$A_{h'}$	$A_{p'}$	A_p	
Представление для $F^{(1)}$	B_s	B_t	B_d	B_p	B_f	B_l	B_s	B_d	B_f	$B_{p'}$	B_p	
Представление для $F^{(2)}$	B_s	B_t	B_d	B_p	B_f	B_l	B_s	B_d	B_f	$B_{p'}$	B_p	
$k = \pi/a(1, 0, 0)$												
Представление для S_a	C_s	$C_{d'}$	C_d	$C_{d''(1)}$	$C_{d''(2)}$	C_h	C_p	$C_{p'}$	C_f	$C_{p''(1)}$	$C_{p''(2)}$	$C_{p''(1)}$
Представление для F	H_p	H_f	H_s	$H_{p'(2)}$	$H_{p'(1)}$	H_f	H_s	H_p	H_d	$H_{p''(2)}$	$H_{p''(1)}$	
$k = \pi/2a(1, 1, 1)$												
Представление для S_a	D_s	D_g	$D_d(1)$	$D_d(2)$	D_f	D_p	D_p	$D_{d'(1)}$	$D_{d'(2)}$			
Представление для F	I_s	I_f	$I_p(1)$	$I_p(2)$	I_f	I_s	I_s	$I_p(1)$	$I_p(2)$			
$k = \pi/a(\alpha, 0, 0)$												
Представление для S_a	E_s	E_g	$E_{d'}$	E_d	$E_p(1)$	$E_p(2)$						
Представление для F	O_s	O_d	O_d	O_s	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(O_p - O_p)$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(O_p + O_{p'})$						
$k = \pi/2a(1, 2, 0)$												
Представление для S_a	F_s	F_f	F_d	F_p	$F_{p'(1)}$	$F_{p'(2)}$						
Представление для $F^{(1)}$	$P_{p''}$	$P_{p''}$	$P_{p''}$	$P_{p''}$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(P_s + iP_p)$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(P_{p'} - iP_s)$						
Представление для $F^{(2)}$	P_p	$P_{p'}$	$P_{p''}$	$P_{p''}$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(P_s - iP_p)$	$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(P_{p'} - iP_s)$						

Таблица VI

$k = \pi/a(1, 1, 1)$	A_s	A_i	A_d	$A_{a'}$	A_g	A_l	A_f	A_h	$A_{f'}$	A_p
Представление для Cs	A_f	A_i	A_h	A_p	$A_{f'}$	A_i	A_s	A_d	A_g	A_p
Представление для Cl										$A_{d'}$
$k = \pi/a(0, 1, 1)$	C_s	C_g	$C_{d'}$	C_d	$C_{d''(1)}$	$C_{d''(2)}$	C_h	C_p	$C_{f'}$	C_f
Представление для Cs	C_d	$C_{d'}$	C_g	C_s	$C_{d''(2)}$	$C_{d''(1)}$	C_f	$C_{f'}$	C_p	C_h
Представление для Cl										$C_{p'(1)}$ $C_{p''(2)}$
$k = \pi/a(1, 0, 0)$	C_s	C_g	$C_{d'}$	C_d	$C_{d''(1)}$	$C_{d''(2)}$	C_h	C_p	$C_{f'}$	C_f
Представление для Cs	C_p	C_h	C_f	$C_{f'}$	$C_{p'(2)}$	$C_{p'(1)}$	C_g	C_s	C_d	$C_{d''}$
Представление для Cl										$C_{p'(1)}$ $C_{p''(2)}$
$k = \pi/a(\alpha, 1, 1)$	E_s	E_g	$E_{d'}$	E_d	$E_p(1)$	$E_p(2)$				
Представление для Cs	E_d	$E_{d'}$	E_g	E_s	$E_p(1)$	$E_p(2)$				
Представление для Cl										
$k = \pi/a(1, \alpha, \alpha)$	L_s	$L_{p'}$	L_d	L_p						
Представление для Cs	$L_{p'}$	L_s	L_p	L_d						
Представление для Cl										
$k = \pi/a(\alpha, 0, 1)$	N_s	$N_{p'}$	N_d	N_p						
Представление для Cs	N_p	N_d	$N_{p'}$	N_s						
Представление для Cl										
$k = \pi/a(1, \alpha, \beta)$	Q_s	Q_p								
Представление для Cs	Q_p	Q_s								
Представление для Cl										

Объемноцентрированная решетка

Базисные векторы решетки таковы:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 1, -1); & \mathbf{b}_1 &= \pi/a(1, 1, 0); \\ \mathbf{a}_2 &= a(1, -1, 1); & \mathbf{b}_2 &= \pi/a(1, 0, 1); \\ \mathbf{a}_3 &= a(-1, 1, 1); & \mathbf{b}_3 &= \pi/a(0, 1, 1). \end{aligned}$$

Элементарная ячейка решетки представляет собой усеченный октаэдр, ограниченный плоскостями $x, y, z = \pm a$ и $\pm x \pm y \pm z = 3a/2$. Первая зона Бриллюэна есть ромбододекаэдр, ограниченный плоскостями $\pm k_x \pm k_y = \pi/a, \pm k_y \pm k_z = \pi/a$ и $\pm k_z \pm k_x = \pi/a$. Типы симметрии перечислены в табл. IIв.

Чаще всего встречаются моноатомные решетки этого типа, например Na, Cs, Ba. Волновая функция электрона в них должна принадлежать одному и тому же представлению во всем кристалле.

Гексагональная решетка с плотной упаковкой

Базисные векторы решетки таковы:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (c, 0, 0); & \mathbf{b}_1 &= 2\pi/c(1, 0, 0); \\ \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0); & \mathbf{b}_2 &= 2\pi/a(0, 1, -1/\sqrt{3}); \\ \mathbf{a}_3 &= (0, a/2, \sqrt{3}a/2); & \mathbf{b}_3 &= 2\pi/a(0, 0, 2/\sqrt{3}). \end{aligned}$$

Элементарная ячейка решетки здесь представляет собой шестиугольную призму, ограниченную плоскостями

$$x = \pm c/2, y = \pm a/2, y + \sqrt{3}z = \pm a/2 \text{ и } \sqrt{3}y + z = \pm a/2.$$

Первая зона Бриллюэна также есть шестиугольная призма, грани которой лежат в плоскостях

$$k_x = \pm \pi/c, k_z = \pm 2\pi/a\sqrt{3}, k_y + \sqrt{3}k_z = \pm 4\pi/a\sqrt{3}$$

и

$$\sqrt{3}k_y + k_z = \pm 4\pi/a\sqrt{3}.$$

Все гексагональные решетки с плотной упаковкой — двухатомные. Они составлены из двух взаимопроникающих решеток, «прикрепленных» к узлам $(0, 0, 0)$ и $(c/2, 0, a/\sqrt{3})$. В табл. IIг перечислены типы симметрии для различных точек в обратной решетке.

В ряде точек на границе первой зоны Бриллюэна волновая функция должна быть базисной для различных представлений относительно ядер каждого типа. Связь между представлениями в таких точках указана в табл. VII.

Таблица VII

$$\mathbf{k} = \pi (1/c, 0, 0)$$

Представление для (1)	a_s	a_f	a_g	a_p	$a_{p'}(1)$	$a_{p'}(2)$	$a_d(1)$	$a_d(2)$
Представление для (2)	a_p	a_g	a_f	a_s	$a_d(1)$	$a_d(2)$	$a_{p'}(1)$	$a_{p'}(2)$

$$\mathbf{k} = 2\pi (1/2c, 2/3a, 0)$$

Представление для (1)	b_s	b_p	$b_{p'}$	$b_{p''}$	b_d	$b_{d'}$
Представление для (2)	$b_{d'}$	$b_{p''}$	b_d	$b_{p'}$	b_s	b_p

$$\mathbf{k} = 2\pi (1/2c, 0, 1/a\sqrt{3})$$

Представление для (1)	d_s	d_d	d_p	$d_{p'}$
Представление для (2)	d_p	$d_{p'}$	d_s	d_d

$$\mathbf{k} = 2\pi (\alpha, 2/3a, 0)$$

Представление для (1)	e_s	e_p	$e_{p'}$
Представление для (2)	$e_{p'}$	e_s	e_p

$$\mathbf{k} = 2\pi (1/2c, \beta, 0)$$

Представление для (1)	f_s	f_p
Представление для (2)	f_p	f_s

Литература

1. Н. А. Ветте, *Ann. Physik* 3, 133 (1929).
2. С. Ескарт, *Rev. Mod. Phys.* 2, 344 (1930).
3. D. H. Ewing, F. Seitz, *Phys. Rev.* 43, 804 (1933).
4. L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.* 50, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
5. Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела*, Гостехиздат, 1949.
6. F. C. von der Lage, H. A. Bethe, *Phys. Rev.* 71, 612 (1947). (См. перевод в этом сборнике, статья № 11.)
7. C. Herring, *J. Franklin Inst.* 233, 525 (1942). (См. перевод в этом сборнике, статья № 10.)
8. W. Doring, V. Zehler, *Ann. Physik* 13, 214 (1953).
9. D. G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciamma, P. M. Woodward, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 217, 17 (1953).
10. E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* 43, 804 (1933).
11. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 45, 794 (1934).
12. W. Shockley, *Phys. Rev.* 52, 866 (1937).
13. W. Kohn, *Phys. Rev.* 87, 472 (1952).
14. D. J. Howarth, H. Jones, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 65, 355 (1952).
15. D. P. Jenkins, L. Pincherle, *Phil. Mag.*, Ser. 7, 45, 93 (1954).
16. L. I. Schiff, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 67, 1 (1954).

СВОЙСТВА СИММЕТРИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

(Phys. Rev. 100, 573, 1955)

С помощью теории групп изучаются свойства симметрии одноэлектронных энергетических зон в кристаллах со структурой типа цинковой обманки. Рассмотрение проведено как с учетом, так и без учета спин-орбитальной связи. Получены таблицы характеров и условия совместности для различных неприводимых представлений пространственной группы T_d^2 , связанной с рассматриваемой структурой. Исследуется вырождение различных возможных энергетических зон и градиенты энергии вдоль линий и в точках симметрии зоны Бриллюэна. Проведено сравнение с результатами, полученными для соответствующих энергетических зон в кристаллах со структурой типа алмаза.

1. Введение

Важность соединений со структурой типа цинковой обманки и интерес к их изучению в настоящее время постоянно возрастают. Так, широко изучаются полупроводниковые свойства соединений типа $A^{III}B^V$ (например, InSb [1]), а соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (ZnS и другие) используются и как фотосопротивления, и в качестве фосфоров [2]. Большой интерес представляет исследование структуры одноэлектронных энергетических зон в названных соединениях. Значительную информацию (в основном качественного характера) о максимумах и минимумах энергетических зон в этих соединениях можно получить, комбинируя соображения симметрии, теорию возмущений и экспериментальные данные [3]. Ниже мы попытаемся определить, что можно сказать относительно энергетических зон таких соединений только на основании соображений симметрии. С этой целью мы построим вначале теоретико-групповые таблицы характеров, связанные со структурой типа цинковой обманки. Все свойства симметрии будут далее получены на основании этих таблиц, играющих основную роль. В работах [4] и [5] было впервые подчеркнута, что одноэлектронные энергетические уровни в полу-

проводниках могут существенно меняться при учете энергии спин-орбитальной связи

$$\frac{\hbar}{4m^2c^2} ([\nabla V \times \mathbf{p}] \sigma) \quad (1)$$

(здесь V — потенциальная энергия электрона в кристалле, \mathbf{p} и σ — операторы импульса и спина электрона). В соответствии с этим мы вначале рассмотрим свойства симметрии без учета спина, а затем включим в рассмотрение спин. Поскольку структуру алмаза можно рассматривать как частный случай структуры типа цинковой обманки (а именно, как соединение $A^{IV}B^{IV}$), мы сопоставим друг с другом некоторые свойства симметрии энергетических зон в кристаллах двух указанных типов. Таблицы характеров для структуры типа алмаза были получены ранее с учетом [6] *) и без учета спина [7] **).

2. Таблицы характеров

Пространственные группы многих более простых кристаллических структур называются *точечными* пространственными группами [8]. Каждый элемент точечной пространственной группы можно представить в виде произведения элемента группы трансляций на элемент точечной группы, причем последний представляет собой либо поворот, либо произведение поворота и инверсии. Например, структура типа цинковой обманки обладает точечной пространственной группой T_d^2 , с которой связаны группа трансляций гранецентрированной кубической решетки и тетраэдрическая точечная группа T_d . Аналогично, гранецентрированная кубическая решетка обладает точечной пространственной группой O_h^5 , с которой связаны группа трансляций гранецентрированной кубической решетки и полная кубическая точечная группа O_h (для структуры типа алмаза пространственная группа O_h^7 , однако, не есть точечная пространственная группа).

Без учета спина волновая функция электрона есть скалярная функция координат, которая всегда переходит сама в себя при повороте на 360° ; если же учитывать спин, то волновая функция представляет собой спинор, меняющий знак при указанном

*) Таблица характеров дополнительных представлений Λ и F , полученная Эллиотом, ошибочна. Исправленная таблица совпадает с таблицей III настоящей работы, т. е. таблицы характеров Λ и F совпадают для простой кубической, объемноцентрированной кубической, гранецентрированной кубической решеток, решеток типа алмаза и цинковой обманки.

**) Табл. XI работы [7] содержит ошибку. Правильная таблица содержится в работе [6] (табл. VIII).

повороте (см., например, [9]). Таким образом, если в отсутствие спина кристаллографическая точечная группа содержит n элементов C_i , то с учетом спина точечная группа будет содержать $2n$ элементов, n элементов C_i и n элементов \bar{C}_i , определяемых соотношением

$$\bar{C}_i \equiv \bar{E}C_i, \quad (2)$$

где \bar{E} вводится для обозначения какого-нибудь поворота на 360° (E — единичный элемент). Разумеется, действие элементов C_i и \bar{C}_i на любую точку пространства одинаково. Кристаллографические группы без учета и с учетом спина называются, соответственно, простыми и двойными группами.

Как известно, гамильтониан H в уравнении Шредингера таков, что операторы H и H^* описывают эквивалентные физические ситуации, т. е. оператор H^* получается из оператора H при помощи какого-нибудь унитарного преобразования U ,

$$H^* = U^{-1}HU. \quad (3)$$

По этой причине из уравнения Шредингера непосредственно следует [10], что любая собственная функция оператора H , скажем $\Psi(r, t)$, вырождена с функцией $U\Psi^*(r, -t)$ (последняя также есть собственная функция H , отвечающая тому же собственному значению). Без учета спина в гамильтониане $U = 1$. При учете спина $U = \sigma_y$, где σ_y есть y -компонента спинового оператора Паули. Этот результат отражает так называемую симметрию уравнения Шредингера относительно инверсии времени [6, 11, 12], в дополнение к имеющейся кристаллографической симметрии. Из симметрии относительно инверсии времени сразу же вытекает наличие центра инверсии для энергетических зон в k -пространстве. Поскольку свойства симметрии, связанные с инверсией времени и с пространственной группой, различны, мы рассмотрим влияние симметрии первого типа после того, как будут построены таблицы характеров для пространственной группы T_d^2 .

В качестве зоны Бриллюэна для решетки типа цинковой обманки возьмем в k -пространстве ту же фигуру, что и для решетки типа алмаза [7] и гранецентрированной кубической решетки [13], т. е. будем, как обычно, считать, что поверхность зоны Бриллюэна представляет собой усеченный октаэдр. Сама зона Бриллюэна, направления и точки симметрии изображены на рис. 1. Следует подчеркнуть, однако, что можно было бы выбрать и зону Бриллюэна другой формы. Действительно, требованиями симметрии однозначно определяются только направления Z и точки L , лежащие в центрах гексагональных граней. Для пространственной группы T_d^2 симметрия точки L не выше,

чем симметрия направления Λ , так что при составлении таблиц характеров мы не будем рассматривать эту точку. Дополнительная симметрия L связана с инверсией времени.

Рассмотрим заданную точечную пространственную группу. Выберем некоторый волновой вектор k , связанный с какой-нибудь точкой симметрии в k -пространстве, и найдем те преобразования точечной группы, связанной с данной пространственной группой, которые переводят вектор k в сумму его самого и какого-нибудь вектора обратной решетки. Эта совокупность преобразований носит название группы волнового вектора k . Для каждого типа точек и направлений симметрии в зоне Бриллюэна будет существовать своя группа волнового вектора. Все группы волновых векторов суть подгруппы точечной группы, связанной с данной пространственной группой. Найдем теперь элементы групп волновых векторов для всех типов симметричных точек в решетке типа цинковой обманки и сравним эти группы с соответствующими группами волновых векторов в гранецентрированной кубической решетке, найденными в работе [13] (без учета спина) и в работе [6] (с учетом спина). (Будем при этом пользоваться обозначениями [13] для преобразований групп и для направлений и точек симметрии.)

В точке Λ группы волновых векторов в решетках типа цинковой обманки и гранецентрированной оказываются одинаковыми, совпадают и таблицы характеров (ср. замечание на стр. 361 относительно соответствующей таблицы работы [6]). В точках Γ и X группа волнового вектора гранецентрированной кубической решетки совпадает с прямым произведением соответствующей группы волнового вектора решетки типа цинковой обманки и группы второго порядка C_2 , включающей единичный элемент E и инверсию J^*). Как известно из теории групп, таблицы характеров можно рассматривать как матрицы**); при

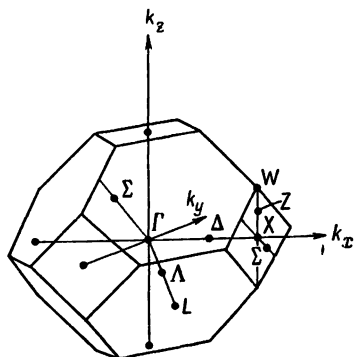


Рис. 1. Линии и точки симметрии в зоне Бриллюэна для структуры типа цинковой обманки.

*) Рассмотрим группу \mathcal{A} с элементами a_i и группу \mathcal{B} с элементами b_j , где $a_i b_j = b_j a_i$. Прямое произведение групп \mathcal{A} и \mathcal{B} есть группа $\mathcal{C} = \mathcal{A} \times \mathcal{B}$ с элементами $c_{ij} = a_i b_j$.

***) Таблицу характеров можно рассматривать как квадратную матрицу, строки которой соответствуют классам элементов, а столбцы — неприводимым представлениям.

Таблица I. Характеристики представлений простой группы Γ

24	Γ	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	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 II. Характеристики представлений простой группы Δ . (Два различных преобразования IC_2 связаны с двумя осями второго порядка, перпендикулярными к Δ .) Δ_3 и Δ_4 сливаются.

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_4^2	1	1	-1	-1

Таблица III. Характеристики представлений простой группы 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 IV. Характеристики представлений простых групп Σ и Z

2	Σ	Z	Σ_1	Σ_2
1	E	E	1	1
1	IC_2	$C_{4\perp}^2$	1	-1

этом таблица характеристик прямого произведения групп сама есть прямое произведение матриц*), представляющих таблицы

*) Прямое произведение $(m \times ni)$ -матрицы с элементами α_{ij} на $(n \times n)$ -матрицу с элементами $\beta_{i'j'}$ равно $(mn \times mn)$ -матрице с элементами $\alpha_{ij}\beta_{i'j'}$, где i и i' обозначают строку, а j и j' — столбец.

Таблица V. Характеры представлений простой группы X

8	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	$JC_{4\parallel}$	1	-1	-1	1	0
2	JC_2	1	-1	1	-1	0

Таблица VI. Характеры представлений простой группы W . (Два различных преобразования JC_4 связаны с осью четвертого порядка, параллельной диагонали грани, проходящей через точку W .) Представления W_3 и W_4 вырождены в силу симметрии относительно инверсии времени.

4	W	W_1	W_2	W_3	W_4
1	E	1	1	1	1
1	JC_4	1	-1	i	$-i$
1	JC_4	1	-1	$-i$	i
1	C_4^2	1	1	-1	-1

Таблица VII. Характеры дополнительных представлений двойной группы Γ

48	Γ	Γ_6	Γ_7	Γ_8
1	E	2	2	4
1	\bar{E}	-2	-2	-4
6	C_4^2, \bar{C}_4^2	0	0	0
8	C_3	1	1	-1
8	\bar{C}_3	-1	-1	1
6	JC_4	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
6	$\bar{J}C_4$	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
12	$JC_2, \bar{J}C_2$	0	0	0

Таблица VIII. Характеристики дополнительных представлений двойной группы Δ

8	Δ	Δ_5
1	E	2
1	\bar{E}	-2
2	$IC_2, \bar{I}\bar{C}_2$	0
2	$IC_2, \bar{I}\bar{C}_2$	0
2	$C_{4\parallel}^2, \bar{C}_{4\parallel}^2$	0

Таблица IX. Характеристики дополнительных представлений двойной группы Λ . Представления Λ_4 и Λ_5 вырождены в силу симметрии относительно инверсии времени.

12	Λ	Λ_4	Λ_5	Λ_6
1	E	1	1	2
1	\bar{E}	-1	-1	-2
2	C_3	-1	-1	1
2	\bar{C}_3	1	1	-1
3	IC_2	i	$-i$	0
3	$\bar{I}\bar{C}_2$	$-i$	i	0

Таблица X. Характеристики дополнительных представлений двойных групп Σ и Z . Представления Σ_3 и Σ_4 , Z_3 и Z_4 вырождены в силу симметрии относительно инверсии времени.

4	Σ	Z	Σ_3	Σ_4
1	E	E	1	1
1	\bar{E}	\bar{E}	-1	-1
1	IC_2	$C_{4\perp}^2$	i	$-i$
1	$\bar{I}\bar{C}_2$	$\bar{C}_{4\perp}^2$	$-i$	i

Таблица XI. Характеры дополнительных представлений двойной группы X

16	X	X_6	X_7
1	E	2	2
1	\bar{E}	-2	-2
4	$C_{4\perp}^2, \bar{C}_{4\perp}^2$	0	0
2	$C_{4\parallel}^2, \bar{C}_{4\parallel}^2$	0	0
2	$IC_{4\parallel}$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
2	$J\bar{C}_{4\parallel}$	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
4	$IC_2, J\bar{C}_2$	$\bar{0}$	0

Таблица XII. Характеры дополнительных представлений двойной группы W . Представления W_5 и W_7 , а также W_6 и W_8 вырождены в силу симметрии относительно инверсии времени.
 $\varepsilon = (1+i)/\sqrt{2}$

8	W	W_5	W_6	W_7	W_8
1	E	1	1	1	1
1	\bar{E}	-1	-1	-1	-1
1	IC_4	ε	$-\varepsilon$	ε^*	$-\varepsilon^*$
1	$J\bar{C}_4$	$-\varepsilon$	ε	$-\varepsilon^*$	ε^*
1	IC_4	ε^*	$-\varepsilon^*$	ε	$-\varepsilon$
1	$J\bar{C}_4$	$-\varepsilon^*$	ε^*	$-\varepsilon$	ε
1	C_4^2	i	i	$-i$	$-i$
1	\bar{C}_4^2	$-i$	$-i$	i	i

характеров групп-сомножителей [16]. С помощью таблицы характеров группы C_2 (эквивалентной таблице IV) легко получить и таблицы характеров для решетки типа цинковой обманки в точках Γ и X , используя соответствующие таблицы характеров для гранецентрированной кубической решетки.

Очевидно, что для каждого из направлений Σ и Z в решетке типа цинковой обманки (без учета спина) группы волновых векторов содержат только по два элемента; соответственно, они изоморфны группе C_2 . Ясно также, что с учетом спина эти две группы изоморфны циклической группе четвертого порядка. Таким образом, характеры каждой из групп равны соответствующим

шим степеням корня четвертой степени из единицы*). Для точки W (без учета спина) группа волнового вектора также есть циклическая группа четвертого порядка, элементы которой равны различным степеням элемента IC_4 — произведения инверсии и поворота на угол 90° относительно оси четвертого порядка, параллельной диагонали грани, проходящей через точку W . Аналогично при учете спина группа волнового вектора представляет собой циклическую группу восьмого порядка, так что характеры ее равны соответствующим степеням корня восьмой степени из единицы.

Для оси четвертого порядка, Δ , без учета спина группа волнового вектора содержит единичный элемент E , два коммутирующих элемента IC_2 (отражения в плоскостях, перпендикулярных к осям второго порядка, которые перпендикулярны к направлению Δ) и элемент $C_{4\parallel}^2$ (поворот на 180° относительно оси Δ), представляющий собой произведение двух отражений. Таким образом, эту группу можно рассматривать как произведение двух групп второго порядка, C_2 , и таблица характеров получается непосредственно. Группа волнового вектора для направления Δ с учетом спина изоморфна группе в точке X без учета спина, и таблицы их характеров эквивалентны.

Таким образом, мы без труда получили таблицы характеров простых и двойных групп для структуры типа цинковой обманки. Характеры представлений простых групп без учета спина приведены в таблицах I—VI. Внимательное рассмотрение наших результатов показывает, что сохраняет силу общее правило [15], согласно которому неприводимые представления простой группы входят без изменения в двойную группу, причем характеры для элементов C_i и \bar{C}_i совпадают. По этой причине мы не приводим повторно эти представления двойных групп, а ограничиваемся характерами дополнительных представлений, которые даны в таблицах VII—XII. В противоположность другим представлениям, дополнительные представления всегда таковы, что характеры элементов C_i и \bar{C}_i имеют противоположные знаки. (Так, когда элементы C_i и \bar{C}_i принадлежат одному классу, соответствующие характеры дополнительных представлений всегда обращаются в нуль.)

*) Циклическая группа порядка n содержит элементы $C, C^2, C^3, \dots, C^n = E$. Поскольку любые два элемента коммутируют, каждый из них сам по себе образует отдельный класс; n классам соответствуют n представлений, каждое из которых одномерно. Характер одномерного представления совпадает с ним самим, поэтому все характеры должны преобразовываться так же, как и соответствующие элементы группы. Таким образом, все характеры должны быть равны соответствующим степеням корня n -й степени из единицы.

3. Результаты

Пусть мы совершаем в k -пространстве непрерывный переход от точки с более высокой симметрией к точке с более низкой симметрией. Интересно посмотреть, как различные неприводимые представления, связанные с начальной точкой, переходят в неприводимые представления, связанные с конечной точкой. Для этого составим так называемые таблицы совместности [13]. Представим характеры представлений в точке с более высокой симметрией в виде суммы соответствующих характеров для точки с более низкой симметрией (это надо сделать одновременно для каждого из групповых элементов, общих для обеих точек). Именно эти «низкосимметричные» представления и комбинируются в точке высокой симметрии, образуя соответствующие ей представления. Условия совместности для простых групп без учета спина приведены в табл. XIII, а условия совместности для двойных групп при учете спина (дополнительные представления) — в табл. XIV.

Физически структуру типа цинковой обманки можно рассматривать как результат деформации либо гранецентрированной

Таблица XIII. Условия совместности для представлений простых групп, связывающие точки симметрии и линии симметрии

Γ	Δ	Λ	Σ
Γ_1	Δ_1	Λ_1	Σ_1
Γ_2	Δ_2	Λ_2	Σ_2
Γ_{12}	$\Delta_1 + \Delta_2$	Λ_3	$\Sigma_1 + \Sigma_2$
Γ_{15}	$\Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$2\Sigma_1 + \Sigma_2$
Γ_{25}	$\Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_2 + \Lambda_3$	$\Sigma_1 + 2\Sigma_2$
X	Δ	Σ	Z
X_1	Δ_1	Σ_1	Z_1
X_2	Δ_2	Σ_2	Z_1
X_3	Δ_1	Σ_1	Z_2
X_4	Δ_2	Σ_2	Z_2
X_5	$\Delta_3 + \Delta_4$	$\Sigma_1 + \Sigma_2$	$Z_1 + Z_2$
W	Z		
W_1	Z_1		
W_2	Z_1		
W_3	Z_2		
W_4	Z_2		

Таблица XIV. Условия совместности для дополнительных представлений двойных групп, связывающие точки симметрии и линии симметрии

Γ	Δ	Λ	Σ
Γ_6	Δ_5	Λ_6	$\Sigma_3 + \Sigma_4$
Γ_7	Δ_5	Λ_6	$\Sigma_3 + \Sigma_4$
Γ_8	$2\Delta_5$	$\Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6$	$2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$
X	Δ	Σ	Z
X_6	Δ_5	$\Sigma_3 + \Sigma_4$	$Z_3 + Z_4$
X_7	Δ_5	$\Sigma_3 + \Sigma_4$	$Z_3 + Z_4$
W	Z		
W_5	Z_3		
W_6	Z_3		
W_7	Z_4		
W_8	Z_4		

кубической решетки O_h^5 , либо решетки типа алмаза O_h^7 . Мы можем, следовательно, найти условия совместности второго типа — между группами T_d^2 и O_h^5 и между группами T_d^2 и O_h^7 . Эти условия будут показывать, как изменяются различные неприводимые представления для структур O_h^5 и O_h^7 при деформации, переводящей их в T_d^2 . Табл. XV и XVI получены с помощью техники, описанной в предыдущем разделе. Эти таблицы особенно полезны, если рассматривать какую-либо структуру типа цинковой обманки как возмущенную структуру типа алмаза [3] (например, структуру GaAs считать возмущенной структурой Ge).

Для того чтобы показать, каким образом различные неприводимые представления для структуры типа цинковой обманки, полученные без учета спина, преобразуются при введении спина, нужно получить условия совместности третьего типа. Последние приведены в табл. XVII, из которой видно, что, в соответствии с общим правилом, в нее входят только дополнительные неприводимые представления [6]. Табл. XVII получена следующим образом. Если взять точечную группу и заменить в ней элементы IC_1 (поворот на угол 90° относительно оси четвертого порядка с последующей инверсией) и IC_2 (поворот на угол 180° вокруг оси второго порядка с последующей инверсией) на элементы C_4 и C_2 , соответственно, то мы получим точечную

Таблица XV. Условия совместности для представлений простых групп, связывающие структуру типа цинковой обманки (T_d^2) с гранецентрированной кубической (O_h^5) и структурой типа алмаза (O_h^7)

T_d^2	O_h^5	T_d^2	O_h^7
Γ_1 Γ_2 Γ_{12} Γ_{15} Γ_{25}	Γ_1 или $\Gamma_{2'}$ Γ_2 или $\Gamma_{1'}$ Γ_{12} или $\Gamma_{12'}$ Γ_{15} или $\Gamma_{25'}$ Γ_{25} или $\Gamma_{15'}$	Γ_1 Γ_2 Γ_{12} Γ_{15} Γ_{25}	Γ_1 или $\Gamma_{2'}$ Γ_2 или $\Gamma_{1'}$ Γ_{12} или $\Gamma_{12'}$ Γ_{15} или $\Gamma_{25'}$ Γ_{25} или $\Gamma_{15'}$
Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4 }	Δ_1 или $\Delta_{2'}$ Δ_2 или $\Delta_{1'}$ Δ_5	Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4 }	Δ_1 или $\Delta_{2'}$ Δ_2 или $\Delta_{1'}$ Δ_5
Λ_1 Λ_2 Λ_3	Λ_1 Λ_2 Λ_3	Λ_1 Λ_2 Λ_3	Λ_1 Λ_2 Λ_3
Σ_1 Σ_2	Σ_1 или Σ_3 Σ_2 или Σ_4	Σ_1 Σ_2	Σ_1 или Σ_3 Σ_2 или Σ_4
Z_1 Z_2	Z_1 или Z_2 Z_3 или Z_4	Z_1 } Z_2 }	Z_1
X_1 X_2 X_3 X_4 X_5	X_1 или $X_{2'}$ X_2 или $X_{1'}$ X_3 или $X_{4'}$ X_4 или $X_{3'}$ X_5 или $X_{5'}$	X_1 } X_3 } X_2 } X_4 } X_5	X_1 X_2 X_3 или X_4
W_1 W_2 W_3 W_4 }	W_1 или W_2 $W_{1'}$ или $W_{2'}$ W_3	W_1 } W_3 } W_2 } W_4 }	W_1 W_2

Таблица XVI. Условия совместности для дополнительных представлений двойных групп, связывающие структуру типа цинковой обманки (T_d^2) с гранецентрированной кубической (O_h^5) и структурой типа алмаза (O_h^7)

T_d^2	O_h^5	T_d^2	O_h^7
Γ_6	Γ_6^+ или Γ_7^-	Γ_6	Γ_6^+ или Γ_7^-
Γ_7	Γ_6^- или Γ_7^+	Γ_7	Γ_6^- или Γ_7^+
Γ_8	Γ_8^+ или Γ_8^-	Γ_8	Γ_8^+ или Γ_8^-
Δ_5	Δ_6 или Δ_7	Δ_5	Δ_6 или Δ_7
Λ_4	Λ_4	Λ_4	Λ_4
Λ_5	Λ_5	Λ_5	Λ_5
Λ_6	Λ_6	Λ_6	Λ_6
Σ_3 } Σ_4 }	Σ_5	Σ_3 } Σ_4 }	Σ_5
Z_3 } Z_4 }	Z_5	Z_3 } Z_4 }	Z_5
X_6	X_6^+ или X_7^-	X_6 }	X_5
X_7	X_6^- или X_7^+	X_7 }	
W_5 } W_7 }	W_6	W_5	W_3 или W_5 или } W_4 или W_6 или } W_7
W_6 } W_8 }		W_6	

Таблица XVII. Условия совместности, связывающие представления простых групп с дополнительными представлениями двойных групп

Ξ_i	$\Xi_i \times \Gamma_6$	Ξ_i	$\Xi_i \times \Gamma_6$
Γ_1	Γ_6	Σ_1 Σ_2	$\Sigma_3 + \Sigma_4$
Γ_2	Γ_7		$\Sigma_3 + \Sigma_4$
Γ_{12}	Γ_8		
Γ_{15}	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	Z_1 Z_2	$Z_3 + Z_4$
Γ_{25}	$\Gamma_6 + \Gamma_8$		$Z_3 + Z_4$
Δ_1	Δ_5	X_1 X_2 X_3 X_4 X_5	X_6
Δ_2	Δ_5		X_7
Δ_3	Δ_5		X_7
Δ_4	Δ_5		X_6
			$X_6 + X_7$
Λ_1	Λ_6	W_1 W_2 W_3 W_4	$W_5 + W_7$
Λ_2	Λ_6		$W_6 + W_8$
Λ_3	$\Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6$		$W_5 + W_8$
			$W_6 + W_7$

группу O . Последняя, как можно показать, изоморфна группе T_d . Поскольку O есть подгруппа группы вращений δ_3 , можно составить обычные условия совместности, связывающие представления групп δ_3 и T_d . Спиновая часть волновой функции принадлежит представлению $D_{1/2}$ группы δ_3 . Поскольку явный вид матриц представления $D_{1/2}$ известен из литературы [6, 15], можно вычислить характеры; при этом выясняется, что представление $D_{1/2}$ соответствует представлению Γ_6 точечной группы T_d . Собственная функция нашего гамильтониана с учетом спина будет равна сумме произведений спиновых функций (принадлежащих представлению $D_{1/2}$) на координатные (принадлежащие какому-либо представлению Ξ_i простой пространственной группы T_d^2). Следовательно, эта функция будет принадлежать одному из неприводимых представлений, содержащихся в прямом произведении $\Xi_i \times \Gamma_6$. Таблицу XVII можно получить теперь, замечая, что характер прямого произведения двух представлений (равный произведению соответствующих характеров этих представлений) можно представить в виде суммы соответствующих характеров всех неприводимых представлений, образующих прямое произведение.

Мы можем теперь исследовать, как влияют условия симметрии на структуру энергетических зон в цинковой обманке. Рассмотрим сначала возможность слияния двух зон, связанных с различными представлениями, т. е. возможность того, что две волновые функции с заданным волновым вектором \mathbf{k} , принадлежащие двум различным представлениям, вырождены. При последовательном применении преобразования класса $IC_{4\parallel}$ (поворот на угол 90° вокруг оси Δ с последующей инверсией) и инверсии времени (замена \mathbf{k} на $-\mathbf{k}$) волновая функция, принадлежащая представлению Δ_3 , переходит в функцию, принадлежащую представлению Δ_4 , в то время как вектор \mathbf{k} и гамильтониан остаются неизменными. Таким образом, зоны типа Δ_3 и Δ_4 сливаются. Аналогично, в точке L инверсия времени переводит волновую функцию представления Λ_4 в функцию представления Λ_5 , оставляя неизменными вектор \mathbf{k} и гамильтониан. Таким образом, зоны типа Λ_4 и Λ_5 сливаются в точке L . Этим исчерпываются все случаи слияния зон вследствие симметрии относительно инверсии времени. Поскольку, однако, характеры представлений Z_3 и Z_4 комплексно сопряжены, из симметрии относительно инверсии времени следует, что каждой волновой функции с данным волновым вектором \mathbf{k} , принадлежащей представлению Z_3 , отвечает вырожденная с ней волновая функция с волновым вектором $-\mathbf{k}$, принадлежащая представлению Z_4 . Аналогичные рассуждения справедливы, соответственно, и для

представлений Λ_4 и Λ_5 , Σ_3 и Σ_4 , W_3 и W_4 , W_5 и W_7 , W_8 и W_8^*).

Как было подчеркнуто Эллиотом [16], в кристаллах с центром симметрии дополнительные представления в общей точке k -пространства (не обладающей какой-либо специальной симметрией) всегда двукратно вырождены. В структуре типа цинковой обманки центра симметрии нет, и, соответственно, высказанное утверждение неверно.

Исследуем теперь, заставляют ли условия симметрии обращаться в нуль градиент энергии в данной энергетической зоне (в данном направлении в данной точке k -пространства). Поскольку названный градиент, $\nabla_k E(k)$, пропорционален среднему значению импульса, необходимо исследовать, обращаются ли в нуль матричные элементы оператора $(\hbar/i)\nabla$, вычисленные с волновыми функциями, принадлежащими неприводимому представлению группы волнового вектора в данной точке. При рассмотрении составляющей градиента вдоль направления, характеризующегося единичным вектором u , нужно найти лишь матричные элементы оператора $(\hbar/i)u \cdot \nabla$, представляющие собой интегралы в обычном пространстве **). Подинтегральные выражения в этих интегралах преобразуются друг в друга под действием тех преобразований данной группы волнового вектора, которые либо не изменяют оператора $u \cdot \nabla$, либо меняют его знак (преобразованию подвергается ∇ , но не u). Такие преобразования образуют группу, которую мы будем называть градиентной группой волнового вектора.

Если бы были известны таблицы характеров градиентных групп, легко было бы определить, обращается ли данный матричный элемент в нуль или нет. Действительно, в этом случае мы могли бы, поступая точно так же, как при построении таблицы XVII, разложить представление, по которому преобразуется подинтегральное выражение (это есть прямое произведение трех представлений, соответствующих двум волновым функциям и оператору $u \cdot \nabla$), на сумму неприводимых представлений градиентной группы волнового вектора. Далее остается лишь воспользоваться тем, что интеграл обращается в

*) Автор благодарен Г. Дрессельхаузу, который независимо изучал свойства симметрии структур типа цинковой обманки, за указание ошибок в первоначальной трактовке влияния инверсии времени на точки Λ и Σ для двойных групп.

***) В случае, когда учитывается спин, оператор ∇ следует заменить оператором $\nabla + \frac{i}{4mc^2} [\sigma \times \nabla V]$. Последний обладает, однако, теми же трансформационными свойствами, что и ∇ , и нет необходимости отдельно рассматривать его в дальнейшем.

нуль, если сумма неприводимых представлений не содержит полностью симметричного представления (т. е. представления, все характеры которого равны единице) (см., например, [17])^{*}). Фактически, однако, таблицы характеров градиентных групп волнового вектора уже известны, поскольку каждая градиентная группа волнового вектора изоморфна какой-нибудь группе волнового вектора^{**}).

Наконец, отметим два обстоятельства, которые полезно иметь в виду при изучении энергетических зон. Во-первых, полная совокупность энергетических зон должна обладать полной симметрией зоны Бриллюэна. Во-вторых, любой непрерывной (с непрерывными производными) кривой в k -пространстве отвечает непрерывная (с непрерывными производными) кривая зависимости собственных значений энергии от вектора k .

С помощью изложенных выше соображений можно теперь исследовать структуру энергетических зон в окрестности точек симметрии. Рассмотрим сначала простые группы в отсутствие спина. В этом случае свойства симметрии энергетических зон — такие же, как и в решетке типа алмаза, всюду, кроме осей симметрии Σ и Z . Как и в алмазе, в точке Γ наклон в направлении трех осей симметрии Δ , Λ и Σ равен нулю, в точке L наклон равен нулю в направлении Λ , в точке Δ наклон равен нулю в направлениях (100) и (110), перпендикулярных к данной оси Δ , а в точке Λ наклон в направлениях, перпендикулярных к оси Λ , может быть как отличен от нуля, так и равен нулю (для Λ_1 и Λ_2 наклон равен нулю, а для Λ_3 отличен от нуля). Хотя точка Σ , как и в алмазе, не вырождена, в отличие от алмаза наклон в ней в направлении (100), перпендикулярном к данной оси Σ , отличен от нуля (хотя наклон в направлении (110), перпендикулярном к данной оси Σ , равен нулю). Рассмотрим теперь диагонали квадратных граней. В отличие от

^{*}) В некоторых случаях, когда градиент не обязан обращаться в нуль в силу только что изложенных соображений, он все же равен нулю вследствие симметрии относительно инверсии времени.

^{**}) Градиентные группы волнового вектора в точке Γ для векторов u , направленных вдоль осей Δ , Λ и Σ , изоморфны, соответственно, группам волновых векторов в точках X , Λ и Δ . Градиентные группы волнового вектора в точке X для векторов u , направленных вдоль осей Δ , Σ и Z , изоморфны, соответственно, группам волновых векторов в X , Δ и Δ . Градиентные группы волнового вектора в точке W для векторов u , направленных вдоль Z и вдоль любого из двух направлений (100), перпендикулярных к Z , изоморфны, соответственно, группам волновых векторов в W и Σ . Градиентные группы волнового вектора на оси Δ для векторов u , направленных вдоль направлений (100) и (110) (каждое из которых перпендикулярно к оси Δ), изоморфны, соответственно, группам волновых векторов в Σ и Δ . Градиентные группы волнового вектора в точках Λ , Σ и Z все изоморфны группе волнового вектора в точке Σ .

алмаза в точке X наклон всегда равен нулю в направлениях Δ , Σ и Z , а точки Z и W не вырождены. В точке W наклон равен нулю во всех направлениях, а в точке Z наклон равен нулю в направлениях, перпендикулярных к данной оси Z .

Рассмотрим теперь двойные группы с учетом спина. В этом случае энергетические зоны в структурах типа цинковой обманки и типа алмаза оказываются существенно различными.

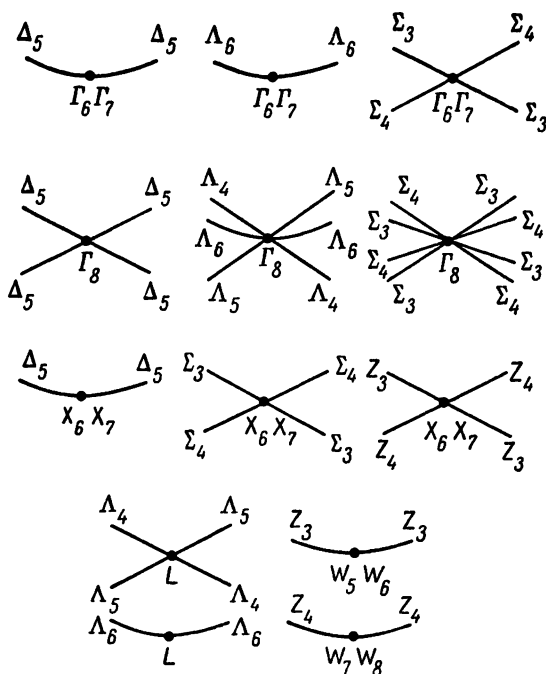


Рис. 2. Возможный вид кривых зависимости E от k в окрестности точек симметрии.

Возможные типы кривых зависимости E от k в окрестности точек симметрии показаны на рис. 2. В точках Γ_6 и Γ_7 наклон равен нулю в направлениях Δ и Λ , но отличен от нуля вдоль оси Σ , тогда как в точке Γ_8 наклон может быть конечным в любом направлении (хотя наклон кривой типа Λ_6 в точке Γ_8 равен нулю), в соответствии с результатами Киттеля и Дрессельхауза *). В точке L наклоны кривых Λ_4 и Λ_5 конечны, а наклон кривой Λ_6 равен нулю. В точке X наклон равен нулю в направ-

*) Ч Киттель, частное сообщение.

лении Δ и отличен от нуля вдоль осей Σ и Z . Наклон в точке W равен нулю в любом направлении. В точке Δ наклон конечен в направлениях, перпендикулярных к данной оси Δ . В точке Λ наклон в направлениях, перпендикулярных к данной оси Λ , может быть как равным нулю, так и конечным (кривые типа Λ_4 и Λ_5 имеют нулевой наклон, а типа Λ_6 — конечный). В точках Σ и Z выводы относительно наклона кривых в направлениях, перпендикулярных к соответствующим осям, совпадают с выводами, полученными без учета спина. В отличие от алмаза во многих точках k -пространства зона может быть невырожденной. Из сказанного явствует, что единственные точки, куда по соображениям симметрии может попасть максимум или минимум энергетической зоны, суть точки W . Где-то на осях Λ или Z также может располагаться минимум или максимум, но в направлениях Δ или Z или в точках Γ , X или L наличие максимумов и минимумов зон исключается.

В заключение можно отметить, что если рассматривать структуру типа цинковой обманки как возмущенную структуру типа алмаза [3], то в отсутствие спина разность между энергетическими уровнями электронов в них в первом порядке теории возмущений обращается в нуль везде, кроме диагоналей квадратных граней. При наличии спина, однако, она обращается в нуль только на оси Δ (включая точку Γ , но исключая точку X).

Для доказательства этого утверждения заметим прежде всего, что потенциал возмущения, переводящий структуру типа алмаза в структуру типа цинковой обманки, будет нечетным по отношению к инверсии относительно точки, лежащей на середине отрезка, связывающего два соседних атома. Комбинируя невырожденные волновые функции, связанные с различными значениями k , мы всегда можем составить новые невозмущенные волновые функции, которые будут либо четными, либо нечетными по отношению к указанному преобразованию. Отсюда следует, что все диагональные матричные элементы потенциала возмущения, вычисленные с новыми невозмущенными волновыми функциями, будут равны нулю, равно как и след матрицы возмущения. Это означает, что в первом порядке теории возмущений вырожденный уровень энергии может расщепиться, но его «центр тяжести» (средняя энергия) останется неизменным. С другой стороны, в соответствии с таблицами XV и XVI в отсутствие спина вырождение снимается только на диагоналях квадратных граней, а при наличии спина вырожденные уровни расщепляются везде, кроме оси Δ (включающей точку Γ , но не включающей точку X). Таким образом, наше утверждение доказано.

Литература

1. H. Welker, Z. Naturforsch. **7a**, 744 (1952); **8a**, 248 (1953).
2. R. H. Bube, Phys. Rev. **83**, 393 (1951).
3. F. Herman, J. Electronics (в печати); Phys. Rev. (в печати).
4. F. N. Adams, Phys. Rev. **92**, 1063 (1953), сноска 7.
5. Dresselhaus, Kip, Kittel, Phys. Rev. **95**, 568 (1954).
6. R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 280 (1954). (См. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957, статья № 46.)
7. C. Herring, J. Franklin Inst. **233**, 525 (1942). (См. перевод в этом сборнике, статья № 10.)
8. W. H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, New York, 1945.
9. E. Feenberg, G. E. Pake, Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum, Cambridge, 1953.
10. Дж. Блатт, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, М., 1954.
11. E. Wigner, Gött. Nachricht., 546 (1932).
12. C. Herring Phys. Rev. **52**, 361 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 7.)
13. Bouckaert, Smoluchowski, Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936). (См. перевод в этом сборнике, статья № 4.)
14. F. D. Murnaghan, The Theory of Group Representations, Baltimore, 1938.
15. W. Orzechowski, Physica **7**, 552 (1940). (См. перевод в этом сборнике, статья № 9.)
16. R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 266 (1954). (См. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957, статья № 47.)
17. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1968.

НОВАЯ ФОРМУЛИРОВКА ТЕОРЕМЫ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

(J. Chem. Phys. 30, 542, 1959)

Теорема Яна — Теллера переформулирована с помощью теоремы Хеллмана — Фейнмана. Приведены примеры, иллюстрирующие методическую простоту «силового» подхода по сравнению с энергетическим. Указаны методы расчета и проведена оценка величины эффекта для молекулы борана (BH_3).

1. Введение

В 1937 г. Ян и Теллер [1] доказали теорему, ограничивающую возможные равновесные конфигурации нелинейных молекулярных систем. Ограничение состоит в том, что когда электронное состояние системы вырождено, в симметричной конфигурации сохраняются отличные от нуля силы и, таким образом, равновесие невозможно. В этом случае последующее движение ядер снимает вырождение. В первоначальном доказательстве Яна и Теллера (ЯТ) использовались теория колебаний и теория возмущений. При этом эффект рассматривался с энергетической точки зрения: исследовалась часть матрицы возмущения, линейная по смещениям ядер.

Настоящая работа преследует двоякую цель: во-первых, дать более строгое доказательство теоремы ЯТ; во-вторых, сформулировать теорему в терминах сил. По мнению авторов, такой подход методически проще и позволяет непосредственно провести расчет величины эффекта. Он основан на теореме Хеллмана — Фейнмана (ХФ) [2].

2. Примеры

Перед тем как перейти к общей формулировке теоремы, полезно рассмотреть два частных примера, для того чтобы более ясно представить себе физическую ситуацию.

(А) Рассмотрим молекулу с симметрией D_{3h} , например молекулу H_3 , изображенную на рис. 1. Согласно теореме ХФ [3], полная сила, действующая на ядро H_1 , равна

$$F_1 = F_{R1} - \int \frac{\rho}{r_1^3} r_1 d\tau. \quad (1)$$

Здесь F_{R1} — полная сила отталкивания, действующая на ядро H_1 со стороны других ядер, причем из соображений симметрии ясно, что она должна быть направлена вдоль оси второго порядка, проходящей через ядро H_1 ; ρ — электронная плотность, связанная со всеми N электронами; r_1 — радиус-вектор, направленный из ядра H_1 в произвольную точку пространства.

Если функция ρ не меняется при преобразованиях симметрии, то соображения симметрии не исключают равенства сил притяжения, действующих на каждое из ядер водорода. При этом конфигурация D_{3h} могла бы быть равновесной. Если, однако, электронное состояние вырождено, то функция ρ содержит компоненты, преобразующиеся по дважды вырожденному представлению E' группы D_{3h} . Это представление образовано просто матрицами преобразования двухкомпонентного вектора при повороте его на угол 120° в плоскости xy . В результате появляется ориентационная зависимость функции ρ для данной энергии [4], что противоречит существованию трех тождественных ядер с одинаковым электронным окружением.

Рис. 1. Полярная диаграмма угловой части электронной плотности, вычисленная из $2P$ -функции (на фоне молекулы H_3).

Предыдущее рассуждение можно пояснить следующим образом. Пусть связь между тремя ядрами осуществляется единственным электроном, описываемым водородоподобной волновой функцией P_x или P_y , узел которой расположен в центре равностороннего треугольника. Функция ρ симметрична относительно плоскости молекулы, и следовательно, достаточно рассмотреть ее поведение только в плоскости xy . Компоненты полной плотности можно записать в виде

$$\begin{aligned}\rho(A'_1) &= \frac{1}{2}(P_x^2 + P_y^2), \\ \rho(E'_y) &= P_y^2 - P_x^2, \\ \rho(E'_x) &= 2P_x P_y\end{aligned}\quad (2)$$

или, выделяя произвольный радиальный множитель R^2 ,

$$\begin{aligned}\rho(A'_1) &= \frac{1}{2} R^2 (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) = \frac{1}{2} R^2, \\ \rho(E'_y) &= R^2 (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi), \\ \rho(E'_x) &= R^2 \cdot 2 \cos \varphi \sin \varphi.\end{aligned}\quad (3)$$

Из вида этих функций ясно, что не существует комбинации, которая давала бы симметричное распределение плотности, поскольку коэффициенты при $\rho(E'_x)$ и $\rho(E'_y)$ не могут одновременно обращаться в нуль. На рис. 1 изображена также наложенная на молекулу N_3 полярная диаграмма полной плотности для произвольной комбинации функций P_x и P_y . Дополнительная степень свободы возникает еще из-за возможности произвольно выбрать ориентацию распределения плотности в пространстве.

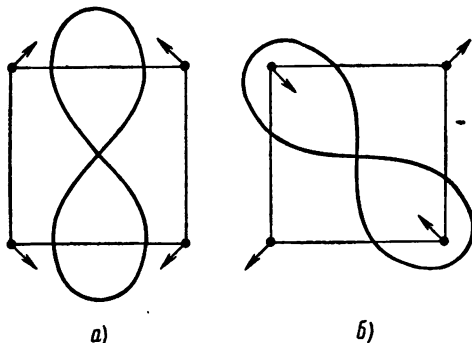


Рис. 2. Две возможные ориентации электронной плотности для квадратной плоской молекулы. В случае (а) возникают колебания типа B_{1g} , в случае (б) — типа B_{2g} .

Эту степень свободы можно исключить, требуя, чтобы ориентация функции ρ обеспечивала минимум возмущенной энергии *) (см. раздел 6, где использованы эти соображения).

Таким образом, видно, что вследствие угловой зависимости функции ρ силы притяжения, действующие на ядра в конфигурации D_{3h} , не могут быть одинаковыми. С другой стороны, из симметрии системы следует, что силы отталкивания одинаковы. Следовательно, равновесие в этой системе невозможно. Ядра будут двигаться и произойдет одно из двух: либо конфигурация D_{3h} перейдет в конфигурацию более низкой симметрии и функции P_x и P_y не будут более преобразовываться по представлению E' , либо все ядра расположатся на одной прямой и равновесие снова станет возможным (при этом одно ядро будет находиться в узле волновой функции, а два других — на равных

*) Это эквивалентно использованию правильной линейной комбинации вырожденных функций нулевого порядка.

расстояниях по обе стороны от него; соответствующая симметрия есть D_{2h}).

(Б) Случай, когда четыре ядра расположены в вершинах квадрата (симметрия D_{4h}), рассмотренный ранее Яном и Теллером в качестве примера, несколько отличается от случая (А). Во-первых, из рис. 2, а явствует, что при специальном выборе ориентации функции ρ электронные окружения для всех ядер могут быть эквивалентными. Тем не менее равновесие все же невозможно, ибо силы притяжения направлены так, что они не могут компенсировать силы отталкивания. Во-вторых, функция ρ не содержит вырожденных компонент и ее векторный характер не так очевиден, как в предыдущем примере. Однако в случае симметрии D_{4h} электронная плотность ρ имеет компоненты A_{1g} , B_{1g} и B_{2g} , и, следовательно, по-прежнему ее ориентация в пространстве произвольна.

Интересно отметить, что в этом примере движение ядер, изображенное на рис. 2, а, имеет симметрию B_{1g} ; если же плотность ориентирована вдоль диагонали квадрата, то симметрия движения есть B_{2g} (рис. 2, б). Как впервые показали Ян и Теллер и как следует из раздела 3 настоящей работы, квадратная конфигурация неустойчива относительно колебаний с симметрией B_{1g} и B_{2g} . Таким образом, при произвольной ориентации функции ρ будут существовать градиенты потенциальной энергии при движениях ядер с симметрией B_{1g} и B_{2g} .

3. Общая теорема

Рассмотрим молекулярную систему в стационарном электронном состоянии $\psi_e(x_i)$. Пусть ее гамильтониан зависит от ряда параметров q_1, \dots, q_k . Тогда

$$H(x_i, q_1, \dots, q_k)\psi_e(x_i) = W(q_1, \dots, q_k)\psi_e(x_i), \quad (4)$$

где символ x_i обозначает полный набор координат электронов. Далее, как показал Берлин [5], имеет место равенство

$$\frac{\partial W}{\partial q_k} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial q_k} \right\rangle = \int \psi_e^+ \frac{\partial V}{\partial q_k} \psi_e d\tau(x_i), \quad (5)$$

где V — полная потенциальная энергия системы. Это есть наиболее общая формулировка теоремы ХФ. Пусть q_k представляет собой набор $3N - 6(5)$ координат, описывающих колебания ядер. Их всегда можно выбрать так, чтобы градиенты $\partial V/\partial q_1, \dots, \partial V/\partial q_k$ преобразовывались по неприводимым представлениям группы симметрии системы.

Потребуем, далее, чтобы симметричная конфигурация ядер была равновесной. Тогда для всех q_k , преобразующихся по не

полностью симметричным представлениям (т. е. тех q_k , которые понижают симметрию системы), градиенты $\partial V/\partial q_k$ должны обращаться в нуль на основании одних только соображений симметрии. Для того чтобы это выполнялось, представление $\Gamma(I)$ подинтегрального выражения в соотношении (5) не должно содержать полностью симметричного представления $\Gamma(1)$, т. е.

$$\Gamma(I) = \Gamma(\psi_e^+ \psi_e) \times \Gamma\left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right) = \sum_n \Gamma(n), \quad n \neq 1. \quad (6)$$

Отсюда следует, что представление $\Gamma(\psi_e^+ \psi_e)$ не должно содержать $\Gamma(\partial V/\partial q_k)$.

Далее теорему Яна — Теллера можно получить в основном так же, как и в оригинальной работе [1]. В последней было показано, что в случае вырожденных электронных состояний для любых молекул, кроме линейных, имеется по крайней мере одно не полностью симметричное смещение ядер q_k , для которого представление $\Gamma(\psi_e^+ \psi_e)$ содержит $\Gamma(\partial V/\partial q_k)$, и, следовательно, представление $\Gamma(I)$ содержит $\Gamma(1)$. При этом градиент $\partial W/\partial q_k$ не может обращаться в нуль только вследствие свойств симметрии системы. Это означает, что градиент потенциальной энергии по отношению к какому-либо смещению, понижающему симметрию, будет всегда отличен от нуля до тех пор, пока вырождение не снимется.

Легко установить связь между нашим подходом и подходом Яна и Теллера, основанным на теории возмущений. Пусть потенциальная энергия ядер $W(q_1, \dots, q_k)$ может быть разложена в ряд Тейлора по смещениям q_k ,

$$W(q_1, \dots, q_k) = W_0 + \sum_k \left(\frac{\partial W}{\partial q_k}\right)_0 q_k + \dots \quad (7)$$

Тогда, подставляя сюда соотношения (5), получаем

$$W(q_1, \dots, q_k) = W_0 + \sum_k q_k \int \psi_e^+ \left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right)_0 \psi_e d\tau, \quad (8)$$

где градиенты $(\partial V/\partial q_k)_0$ зависят только от координат электронов. Если функция ψ_e m -кратно вырождена, т. е.

$$\psi_e = \sum_{i=1}^m a_i \psi_i,$$

то разложение (8) принимает вид

$$W(q_1, \dots, q_k) = W_0 + \sum_{k, i, l} q_k a_i^+ a_l \int \psi_i^+ \left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right)_0 \psi_l d\tau. \quad (9)$$

Величина

$$\sum_k q_k \int \psi_i^+ \left(\frac{\partial V}{\partial q_k} \right)_0 \psi_j d\tau$$

представляет собой не что иное, как линейную часть матрицы возмущения в теории Яна — Теллера, чем и завершается доказательство эквивалентности двух подходов. Таким образом, условие обращения в нуль линейной части матрицы возмущения эквивалентно требованию, чтобы исчезали все производные $(\partial W/\partial q_k)_0$.

4. Результаты

Настоящий подход ясно показывает, что единственное условие применимости теоремы ЯТ состоит в использовании адиабатического приближения Борна — Оппенгеймера [6]. Данное выше доказательство справедливо лишь тогда, когда величины q_k входят в гамильтониан параметрически; для молекулярных систем это и есть адиабатическое приближение, в котором полная волновая функция системы факторизуется. Когда адиабатическое приближение нарушается, полную энергию системы уже нельзя рассматривать как явную функцию координат ядер и, следовательно, смысл величины $(\partial W/\partial q_k)_0$ становится менее ясным.

Принятый выше подход обладает рядом преимуществ. Во-первых, он более строг, ибо не связан с использованием явного вида зависимости гамильтониана от параметров, в то время как в работе [1] допускалась возможность разложения H в ряд по степеням смещений q_k . Далее, нет необходимости прибегать к теории возмущений. Во-вторых, наш подход методически проще, поскольку из него непосредственно ясно, что эффект связан с наличием сил в симметричной конфигурации. Эти силы возникают из-за того, что пространственно эквивалентные ядра имеют разное электронное окружение, или же из-за того, что вызываемые электронами силы притяжения направлены так, что они не могут компенсировать сил отталкивания между ядрами. Наконец, в рамках нашего подхода легче рассчитывать различные следствия описанного эффекта. Первые два преимущества были проиллюстрированы в разделах 1 и 2. Рассмотрим сейчас выгоды, предоставляемые новым методом расчета.

Пусть нам известна волновая функция молекулярной системы и, следовательно, распределение электронной плотности в ней. Тогда полная сила, действующая на n -е ядро, дается вы-

ражением (1). Последнее, например, в теории молекулярных орбит принимает вид

$$F_n = Z_n \left\{ \sum_m \frac{Z_m}{r_{mn}^3} r_{mn} - \sum_i \int \frac{\Phi_i^+ \Phi_i}{r_n^3} r_n d\tau \right\}. \quad (10)$$

Здесь Φ_i — занятые молекулярные орбиты. Вычислив основные интегралы в правой части, можно выразить силу (10) через расстояния между ядрами. Полагая затем $F_n = 0$ и решая получающиеся уравнения, мы находим равновесные расстояния между ядрами. Зная их, можно вычислить и расщепление уровней при произвольных смещениях ядер, предполагая, конечно, что используемый вид функции ρ справедлив при всех рассматриваемых смещениях.

5. Дальнейшее применение теорем ХФ и ЯТ

Интересно применить теорему ХФ для расчета смещений, происходящих при электронных переходах и при ионизации. Если одно из электронных состояний, между которыми происходит переход, вырождено, то смещение будет асимметричным из-за эффекта ЯТ.

Рассмотрим электронный переход $\psi_1 \rightarrow \psi_2$. При этом сила, действующая на n -е ядро, изменяется на величину

$$\Delta F_n = F_n(\psi_2) - F_n(\psi_1) = \sum_i \int \frac{\Phi_i^+ \Phi_i}{r_n^3} r_n d\tau - \sum_j \int \frac{\Phi_j^+ \Phi_j}{r_n^3} r_n d\tau. \quad (11)$$

Суммирование проводится здесь по орбитам, занятым, соответственно, в состояниях ψ_1 и ψ_2 . При одноэлектронном переходе, $\Phi_i \rightarrow \Phi_j$, равенство (11) приводится к виду

$$\Delta F_n = \int \frac{\Phi_i^+ \Phi_i}{r_n^3} r_n d\tau - \int \frac{\Phi_j^+ \Phi_j}{r_n^3} r_n d\tau. \quad (12)$$

Здесь сделано предположение, что оба электронных состояния описываются одним и тем же набором орбит. В случае ионизации выражение для величины ΔF_n еще больше упрощается:

$$\Delta F_n = \int \frac{\Phi_i^+ \Phi_i}{r_n^3} r_n d\tau. \quad (13)$$

Здесь Φ_i — молекулярная орбита, из которой удаляется электрон. В выражениях (12) и (13) предполагалось также, что возбуждение и ионизация происходят вертикально.

Если одна из волновых функций, например ψ_1 , вычислена для равновесных расстояний между ядрами, то $\Delta F_n = F_n(\psi_2)$. Таким образом, полагая силу $F_n(\psi_2)$ равной нулю, мы можем получить новую равновесную конфигурацию. Заметим, однако, что это есть не более чем аппроксимация, справедливая, лишь если волновая функция представляет собой линейную комбинацию атомных орбит. В самом деле, рассчитанные равновесные расстояния, по-видимому, не будут совпадать с измеренными экспериментально. Если, однако, указанное расхождение имеется в обоих электронных состояниях, то выражения (12) и (13) дадут правильный порядок величины смещения, даже если использовать волновую функцию, составленную из атомных орбит *).

Простота выражений (12) и (13) позволяет немедленно определить, имеется ли эффект ЯТ. Действительно, если одна из функций ψ_1 или ψ_2 вырожденная, то и соответствующая орбита ϕ_i или ϕ_j ; также должна быть вырожденной. Следовательно, форма электронного облака, $\phi_i^+\phi_i$ или $\phi_j^+\phi_j$, укажет на асимметрию величин ΔF_n .

В заключение этого раздела посмотрим, как связана величина ΔF_n со связывающими свойствами молекулярных орбит. В теории молекулярных орбит уменьшение или увеличение расстояния между ядрами (например, при ионизации) объясняется связывающим или антисвязывающим характером соответствующих молекулярных орбит. В каждом из рассмотренных примеров этот вывод следует непосредственно из выражения (13). В частности, для двухатомной молекулы интеграл в выражении (13) будет положительным и, следовательно, ядра будут отталкиваться, если орбита ϕ_i связывающая. В этом случае расстояние между ядрами увеличится при ионизации. В противном случае, когда орбита ϕ_i антисвязывающая, названное расстояние, наоборот, уменьшается.

Аналогичные рассуждения можно провести и для многоатомных молекул, хотя, естественно, ситуация там усложняется. Тем не менее некоторые качественные выводы, сделанные Яном и Теллером, легко получить из выражений (12) и (13). Например, можно показать, что величина эффекта ЯТ будет относительно мала, коль скоро вырожденные электронные состояния сильно возбуждены. Дело в том, что в указанном случае молекулярные орбиты заметно отличны от нуля только на больших расстоя-

*) *Замечание, добавленное при корректуре:* Равенства, полученные в разделе 5, справедливы при выполнении некоторых ограничивающих условий, указанных в работе [7] в связи с вопросом об обосновании теоремы ХФ для приближенных волновых функций.

ниях r_n от ядра и, соответственно, интеграл в выражении (12) будет мал. Возникающая при возбуждении такого типа сила будет тем ближе к симметричной, чем выше энергия вырожденной молекулярной орбиты. Наконец, когда эта энергия стремится к бесконечности, асимметричная часть изменения силы ΔF_n обращается в нуль и выражение (12) принимает вид (13).

Эти рассуждения справедливы и для электронов внутренних оболочек, а также для электронов, не образующих химической связи.

6. Эффект ЯТ в молекулах BH_3 и NH_3^+

Авторы настоящей статьи отметили [8], что эффект ЯТ играет заметную роль в формировании молекулы BH_3 и последующем образовании диборана. Аналогично, эффект ЯТ в ионе NH_3^+ был рассмотрен Лиром [9]. Рассмотрим здесь более подробно характер эффекта в этих молекулах.

В работе [8] авторы предположили, что основное состояние молекулы BH_3 может быть вырожденным. Дальнейшие расчеты для случаев планарной и непланарной конфигураций ядер подтверждают это предположение. В соответствии с этим будем считать, что конфигурация ядер в основном состоянии молекулы BH_3 (до расщепления) имеет симметрию C_{3v} , а электронное состояние — симметрию E (хотя существующая теория и не может с определенностью предсказать тип основного состояния). В этом случае для молекулы BH_3 будет иметь место эффект Яна — Теллера. Смещения, получающиеся в результате приближенной оценки интегралов в выражении (10), изображены на рис. 3. Удлинение связи $\text{B}-\text{H}_1$ при этом получается от 0,1 Å до 0,2 Å, что по порядку величины согласуется с выводами работы [8].

Примерные положения центров электронных облаков, описываемых, соответственно, молекулярными орбитами $1e_y$, $1e_x$ и $3a_1$, обозначены точками на рис. 3. Эти положения, найденные из формы соответствующих молекулярных орбит, дают некоторое представление об асимметрии, приводящей в конце концов к неэквивалентности связей $\text{B}-\text{H}$. Действительно, именно эти орбиты описывают вырожденные состояния (иначе говоря, существенные для нас вырожденные состояния получаются при переходе одного электрона с орбиты $1e_y$ или $1e_x$ на орбиту $3a_1$).

При построении рис. 3 нужно правильно выбрать функцию ρ . Как указывалось в разделе 2, она должна быть такой, чтобы энергия возмущенной системы была минимальной [5]. В нашем случае оказалось, что орбита E_x дает минимальное значение электронной плотности в местах расположения атомов бора и

водорода. При этом сила отталкивания В—Н максимальна и можно ожидать максимального уменьшения энергии возмущенной системы. Это рассуждение подтверждается расчетами Хиршфельдера [10] для молекулы H_3 , для которой минимальной энергии отвечает линейная конфигурация.

Характер смещения ядер, изображенного на рис. 3, в общем согласуется с предсказаниями Лира [9], касающимися эффекта

ЯТ в ионе NH_3^+ . Однако, если по формуле (12) определить силы, действующие на ядра в ионе NH_3^+ , то оказывается, что наряду с асимметричными будут присутствовать и симметричные силы растяжения. Дело в том, что вырожденной орбите, из которой удаляется электрон, отвечает распределение плотности, содержащее как A_1 , так и E -компоненту. Таким образом, смещение, указанное Лиром, есть не полное смещение ядер при ионизации

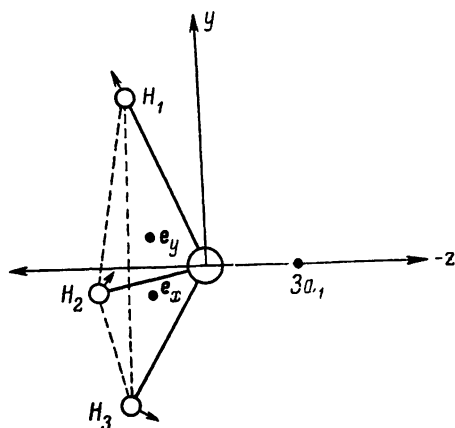


Рис. 3. Ян-теллеровские сдвиги в молекуле NH_3 (в вырожденных орбитальных состояниях $1a_1^2, 2a_1^2, 1e_x^2, 1e_y^2, 3a_1^1$).



а лишь ян-теллеровская часть его.

В заключение следует отметить, что, поскольку возмущающее колебание в молекуле NH_3 двукратно вырождено, поверхность потенциальной энергии будет иметь вид, аналогичный рассмотренному Моффитом и Лиром [11] и Лонге-Хиггинсом [12] (см. также [13]). Представляет интерес исследовать эту энергетическую поверхность в рамках развитого выше подхода.

7. Выводы

Дан новый подход к эффекту Яна — Теллера, основанный на использовании теоремы Хеллмана — Фейнмана. Он более строг, чем предыдущие рассуждения, ибо не связан с какими-либо предположениями о явном виде потенциальной энергии ядер и не требует применения теории возмущений. Все результаты, полученные ранее Яном и Теллером, получаются и с помощью нашего подхода, причем некоторые из них — в более удобной форме. Наконец, как видно из примеров, эффект кажется более

простым, ибо, в отличие от энергетического подхода, наш подход основан на рассмотрении сил. Один из примеров посвящен приближенному вычислению некоторых величин, характеризующих эффект в боране BH_3 . В дальнейшем мы предполагаем провести более детальные расчеты подобного рода для некоторых простых систем.

Литература

1. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937). (См. перевод в этом сборнике, статья № 5.)
2. H. Hellmann, Einführung in die Quanten Chemie, Leipzig, 1937.
R. P. Feynman, Phys Rev. **56**, 340 (1939)
3. H. C. Longuet-Higgins, D. A. Brown, J. Inorg. Nuclear Chem **1**, 60 (1955).
4. J. Van Vleck, J. Chem Phys. **7**, 72 (1939).
5. T. Berlin, J. Chem Phys. **19**, 208 (1951).
6. M. Born, R. Oppenheimer, Ann Physik **84**, 457 (1927).
7. A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc. A **226**, 170 (1954).
8. W. L. Clinton, B. Rice, J. Chem Phys. **29**, 445 (1958).
9. A. D. Liehr, J. Chem Phys. **27**, 476 (1957).
10. J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys **6**, 795 (1938)
11. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev. **106**, 1195 (1957).
12. Longuet-Higgins, Öpik, Pryce, Sack, Proc. Roy. Soc. A **244**, 1 (1958)
13. U. Öpik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A **238**, 425 (1957).

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СВЯЗЫВАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ТОЧКИ В ЗОНЕ БРИЛЛЮЭНА

(Phys. Rev. 124, 115, 1961)

Исследуются правила отбора для непрямых оптических переходов и для междолинного рассеяния. Сравнение с экспериментальными результатами Хейнса и Бенуа а ла Гийома подтверждает: 1) сложившееся к настоящему времени представление о зонной структуре Ge (минимумы зоны проводимости расположены на границе зоны Бриллюэна); 2) указания на то, что фононы типа LA на границе зоны Бриллюэна в направлении [111] имеют симметрию L_2 . В опытах Хейнса не обнаружено излучение с участием фононов этого типа. Этот факт пока остается необъясненным.

Для нахождения правил отбора составлялось произведение двух неприводимых представлений i и j , принадлежащих различным векторам k и k' . Результирующее произведение характеров представлено в виде, отвечающем третьей группе, $G_{k''}$, волнового вектора $k'' = k + k'$. Пусть в результате действия элементов группы $G_{k''}$ на вектор k получается звезда и пусть $N(C)$ есть число точек звезды, инвариантных (или эквивалентных) относительно любых операций симметрии R класса C (из группы $G_{k''}$). Тогда произведение характеров равно $N(C) \langle \chi^i(R) \chi^j(R) \rangle$. Это есть число $N(C)$, умноженное на произведение характеров, усредненное по элементам R класса C , принадлежащим обеим группам $G_{k'}$ и $G_{k''}$ (их характеры можно найти в таблицах неприводимых представлений групп волновых векторов k' и k'').

Постановка задачи

Междолинное рассеяние электронов и непрямые переходы электронов с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости в Ge и Si представляют собой примеры процессов, в которых начальные и конечные состояния принадлежат различным точкам зоны Бриллюэна, причем переходы между этими состояниями вызваны каким-либо взаимодействием (в указанных веществах — электрон-фононным). Правила отбора определяют, равен нулю или нет интеграл вида

$$\int \psi_{\lambda}^i(k, r) \psi_{\mu}^j(k', r) \psi_{\nu}^m(k'', r)^* dr. \quad (1)$$

Здесь $\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — функция Блоха, принадлежащая λ -й строке i -го неприводимого представления группы $G_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} , и т. д.

Предположим, что в интеграле (1) $\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ есть волновая функция начального электронного состояния, $\psi_{\nu}^m(\mathbf{k}'', \mathbf{r})$ — волновая функция конечного электронного состояния, а $\psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ — та часть гамильтониана взаимодействия электронов со светом, фононами и т. д., которая преобразуется как μ -я часть j -го неприводимого представления группы волнового вектора \mathbf{k}' .

Экспериментальные результаты связаны не с отдельным матричным элементом (1), а с вероятностью перехода. Последняя пропорциональна квадрату модуля матричного элемента (1), просуммированному по всем конечным состояниям с одной и той же энергией (т. е. по ν и по звезде вектора \mathbf{k}'') и усредненному с равными весами по всем начальным состояниям системы. Последнее означает, что с точностью до постоянного множителя надо просуммировать еще по λ и по звезде вектора \mathbf{k} . Можно показать, что результат суммирования не зависит от μ и от выбора точки звезды \mathbf{k}' . Другими словами, экспериментальные результаты отвечают правилам отбора, связывающим *полные представления*, а не более жестким правилам, связывающим отдельные элементы представления.

В литературе имеются таблицы характеров для фактор-групп $G_{\mathbf{k}}/T_{\mathbf{k}}$, $G_{\mathbf{k}'}/T_{\mathbf{k}'}$ и $G_{\mathbf{k}''}/T_{\mathbf{k}''}$. [Здесь $T_{\mathbf{k}}$ есть инвариантная подгруппа чистых трансляций ($\mathbf{e}|\mathbf{t}$), таких, что $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}) = 1$.] Обычные методы определения правил отбора, связанные с составлением произведений характеров, зависят от трех волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям одной и той же группы. Поскольку работать с полной пространственной группой неудобно, Эллиот и Лудон [1] предложили рассматривать группу элементов G_s , общих для $G_{\mathbf{k}}$, $G_{\mathbf{k}'}$ и $G_{\mathbf{k}''}$. Названные авторы полагают, что если подгруппа T_s есть соответствующее пересечение подгрупп $T_{\mathbf{k}}$, $T_{\mathbf{k}'}$, $T_{\mathbf{k}''}$, то можно применять обычный аппарат теории групп, пользуясь неприводимыми представлениями (вообще говоря) новой фактор-группы G_s/T_s . Эта процедура, будучи корректной, может, однако, потребовать построения новой группы и новой таблицы характеров. Действительно, Эллиот, строя такие таблицы характеров, указывает, что при вычислениях удобнее пользоваться полной таблицей характеров, включая и те, для которых характер элемента ($\mathbf{e}|\mathbf{t}'$), например, группы $G_{\mathbf{k}}$; равен размерности представления, умноженной на $\exp(i\mathbf{n}\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}')$, причем индекс n не равен единице.

В нашей статье мы покажем, что правила отбора можно получить, пользуясь *только существующими* таблицами характеров и представлениями, *уже найденными* в этих таблицах.

Новый метод

Примем без доказательства правило отбора

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' \doteq \mathbf{k}'', \quad (2)$$

вытекающее из условия трансляционной инвариантности. Здесь символ \doteq означает, что две части уравнения (2) либо равны, либо эквивалентны друг другу (т. е. отличаются на вектор обратной решетки).

Стандартный метод определения правил отбора для интеграла (1) состоит из следующих операций. Сначала, пользуясь любыми двумя множителями [скажем, $\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}')$] как базисом, находят представление произведения $\Gamma^{(i \times j)}$. Затем разлагают это представление на неприводимые, дабы выяснить, содержит ли оно Γ^m . Эта процедура основана на предположении, что индексами i, j и m обозначены представления *одной и той же* группы. Мы же предпочитаем относить их к трем разным группам

$$G_{\mathbf{k}}/T_{\mathbf{k}}, \quad G_{\mathbf{k}'}/T_{\mathbf{k}'}, \quad G_{\mathbf{k}''}/T_{\mathbf{k}''}.$$

В данном случае обычная процедура недостаточна. Дело в следующем: совокупность волновых функций $\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}')$ для всех значений λ и μ может не охватывать полного представления фактор-группы $G_{\mathbf{k}''}/T_{\mathbf{k}''}$ в том смысле, что какой-либо из элементов S этой группы может вывести нас за пределы исходного множества волновых функций. Поэтому надо увеличить число базисных функций, добавив к ним еще функции

$$S\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}'). \quad (3)$$

Здесь индексы λ и μ принимают свои обычные значения, а S обозначает все возможные элементы фактор-группы $G_{\mathbf{k}''}/T_{\mathbf{k}''}$.

Это утверждение может показаться таинственным, если вспомнить, что элементы S фактор-группы $G_{\mathbf{k}''}/T_{\mathbf{k}''}$ суть смежные классы. Однако последние имеют вид $(\alpha|\tau)T_{\mathbf{k}''}$, и для любого элемента группы трансляций $T_{\mathbf{k}''}$ можно написать

$$T_{\mathbf{k}''}\psi(\mathbf{k}'', \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}'', \mathbf{r}).$$

Это есть по существу определение группы $T_{\mathbf{k}''}$. Поэтому все элементы любого смежного класса одинаковым образом действуют на волновую функцию $\psi(\mathbf{k}'', \mathbf{r})$. Тогда вычисления можно проводить по обычной схеме, а именно, использовать в качестве элемента S не смежный класс, а любой «репрезентативный элемент» его. Поскольку произведение $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi(\mathbf{k}', \mathbf{r}')$ имеет те же трансляционные свойства, что и $\psi(\mathbf{k}'', \mathbf{r})$, есть все основания

рассматривать S в выражении (3) как такой репрезентативный элемент.

Конечно, не все элементы S приводят к появлению новых волновых функций (см. (3)). Принимая во внимание эту возможную избыточность, мы можем вычислить характер элемента R класса C фактор-группы $G_{k''}/T_{k''}$. Именно,

$$\begin{aligned} \chi^{i \times j}(C) &= \\ &= \frac{1}{r} \sum_{s, \lambda, \mu} \iint [S\psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, r) \psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', r')]^* R S \psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, r) \psi_{\mu}^j(\mathbf{k}', r') dr dr'. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь r — целое число; на него мы делим, чтобы исключить избыточность. Однако матричный элемент

$$\int \psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, r)^* S^{-1} R S \psi_{\lambda}^i(\mathbf{k}, r) dr \quad (5)$$

равен нулю, если элемент $S^{-1}RS$ не принадлежит группе волнового вектора \mathbf{k} . В противном случае оператор $S^{-1}RS$ либо оставляет волновой вектор \mathbf{k} неизменным, либо изменяет его на вектор обратной решетки. Выполним в (4) суммирование по λ и μ . Получим

$$\chi^{i \times j}(C) = \frac{1}{r} \sum_S \chi^i(S^{-1}RS) \chi^j(S^{-1}RS) J(S^{-1}RS). \quad (6)$$

Здесь $J(U) = 1$, если элемент U — общий для групп волновых векторов \mathbf{k} , \mathbf{k}' и \mathbf{k}'' (т. е. принадлежит фактор-группе G_s/T_s); в противном случае $J(U) = 0$. Заметим, что элемент $S^{-1}RS$ автоматически принадлежит группе волнового вектора \mathbf{k}'' , поскольку этим свойством обладает каждый из множителей, т. е.

$$S^{-1}RS\mathbf{k}'' \doteq \mathbf{k}'', \quad (7)$$

Если к тому же

$$S^{-1}RS\mathbf{k} \doteq \mathbf{k}, \quad (8)$$

то это соотношение справедливо и для вектора \mathbf{k}' (для доказательства достаточно из уравнения (7) вычесть уравнение (8)). Таким образом, практически величина $J(U)$ нужна только для выполнения «проектирования» на одну из групп волновых векторов, \mathbf{k} или \mathbf{k}' , но не на обе.

Поскольку элементы $S^{-1}RS$ при суммировании по S пробегают весь класс C (целое число раз), уравнение (6) автоматически дает результат, не зависящий от выбора элемента R класса C . Уравнение (6) можно переписать в более привычной форме:

$$\chi^{i \times j}(C) = \langle \chi^i(C) \chi^j(C) \rangle K, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \chi^i(C) \chi^j(C) \rangle &= \sum_S \chi^i(S^{-1}RS) \chi^j(S^{-1}RS) J(S^{-1}RS) / \sum_S J(S^{-1}RS) = \\ &= \sum_{R \in C} \chi^i(R) \chi^j(R) J(R) / \sum_{R \in C} J(R) \quad (10) \end{aligned}$$

есть произведение характеров, усредненное по элементам R класса C группы волнового вектора \mathbf{k}'' , которые принадлежат общей группе.

Выражению

$$K = \frac{1}{r} \sum_S J(S^{-1}RS) \quad (11)$$

можно дать простую геометрическую интерпретацию. Обозначим через $|\mathbf{k}\rangle$ точку в зоне Бриллюэна. Тогда множество $S|\mathbf{k}\rangle$ содержит *неэквивалентные* точки $|\mathbf{k}_j\rangle$, повторяющиеся с избыточностью r . Назовем множество точек $|\mathbf{k}_j\rangle$ \mathbf{k}'' -звездой вектора \mathbf{k} (или подзвездой, поскольку она получается из вектора $|\mathbf{k}\rangle$ в результате действия элементов группы волнового вектора $\mathbf{k}'' \neq 0$). Можем написать

$$J(S^{-1}RS) = \langle \mathbf{k} | S^{-1}RS | \mathbf{k} \rangle. \quad (12)$$

Входящий сюда матричный элемент равен единице, если элемент $S^{-1}RS$ принадлежит группе волнового вектора \mathbf{k} , и нулю в противном случае. Следовательно, формулу (11) можно переписать в виде

$$K = \frac{1}{r} \sum_S \langle S\mathbf{k} | R | S\mathbf{k} \rangle = \sum_j \langle \mathbf{k}_j | R | \mathbf{k}_j \rangle. \quad (13)$$

В первой части (13) стоит след или характер элемента R в представлении этой подзвезды; избыточности здесь уже нет. Равенство (9) принимает теперь мнемонически удобную форму, а именно

$$\chi^{i \times j}(C) = \langle \chi^i(C) \chi^j(C) \rangle N_{\mathbf{k}''} \text{ звезда } \mathbf{k}(C). \quad (14)$$

Здесь $K = N_{\mathbf{k}''} \text{ звезда } \mathbf{k}(C)$ — число точек $|\mathbf{k}_j\rangle$ подзвезды, которые остаются неизменными (т. е. остаются инвариантными либо переходят в эквивалентные точки) при любых операциях R класса C . В некоторых случаях эта подзвезда упрощается. Если $\mathbf{k}'' = 0$, то подзвезда идентична обычной звезде. Если \mathbf{k} или $\mathbf{k}' = 0$, то подзвезда имеет только один луч. В этом случае $K = 1$ или 0 и последний множитель в (14) можно опустить, приняв лишь условие, что результат усреднения объявляется равным нулю, если соответствующий член в сумме отсутствует.

Обсуждение групповых результатов

Рассмотрим те элементы R класса C группы волнового вектора k'' , для которых слагаемые в правой части (10) отличны от нуля. Эти элементы, очевидно, принадлежат группам волновых векторов k и k' . Пусть они входят все в один класс группы волнового вектора k и в один класс группы волнового вектора k' . Тогда *типичное произведение характеров совпадает со средним* и процедуру усреднения, указанную в (14), можно опустить. Это получается тривиально, если только один из элементов R класса C дает вклад в (10). Часто это получается случайно. Нетривиальный случай, при котором эти условия выполняются автоматически, имеет место, когда $k' = 0$. Тогда группа волнового вектора $k'' = k$ есть подгруппа группы волнового вектора $k' = 0$ и классы при $k' = 0$ содержат в себе классы при k . При этом в случае $k' = 0$ мы имеем просто

$$\chi^{i \times j}(C) = \chi^i(R) \chi^j(R),$$

где R — любой элемент класса C .

Окончательная формула (14), которой мы и будем пользоваться в конкретных задачах, не зависит от избыточности r . Однако эта избыточность известна. Если $S|k\rangle = R|k\rangle$, то элемент $S^{-1}R = U$ входит в общую группу G_s/T_s порядка h_s . Таким образом, h_s элементов смежного класса SU (U пробегает все элементы общей группы) образуют одну и ту же точку $S|k\rangle$ этой звезды. Соответственно, избыточность будет равна порядку общей группы,

$$r = h_s. \quad (15)$$

Чтобы число элементов, отвечающих трансляциям, осталось неизменным, используем фактор-группы G_k/T_s , $G_{k'}/T_s$, $G_{k''}/T_s$ и G_s/T_s . Различные элементы k'' -звезды вектора k получаются тогда в результате действия элементов фактор-группы

$$(G_{k''}/T_s)/(G_s/T_s) \equiv (G_{k''}/G_s), \quad (16)$$

если только G_s есть инвариантная подгруппа группы $G_{k''}$. Во всяком случае, пользуясь левым смежным классом SU , видим, что число элементов звезды есть

$$N_{k'' \text{ звезда } k}(\mathcal{E}|0) = h_{k''}/h_s. \quad (17)$$

Здесь $h_{k''}$ и h_k суть порядки фактор-групп волновых векторов k'' и k , из которых удалено по одному и тому же числу трансляционных элементов; $(\mathcal{E}|0)$ — тождественный элемент. Поскольку условие $k'' = 0$ определяет полную звезду вектора k ,

справедливо неравенство

$$h_{k''}/h_s \leq h_0/h_k \quad (18)$$

или

$$h_s \geq h_k h_{k''}/h_0.$$

Здесь h_0 — порядок фактор-группы волнового вектора $k'' = 0$. Это неравенство полезно для проверки того, найдены ли все элементы «общей группы» (их число равно h_s).

Мы предпочли геометрическую интерпретацию равенства (13), рассматривая k'' -звезду вектора k , поскольку ее свойства очень наглядны, а характеры вычисляются в уме. Это, однако, не более чем прием, позволяющий нам избежать обращения к общей группе G_s/T_s . Если же последняя известна, то правую часть (11) можно вычислить и другим способом, пользуясь известным соотношением

$$\sum_S J(S^{-1}RS) = \frac{h_{k''}}{n_{k''}(C)} \sum_{R \in C} J(R), \quad (19)$$

или

$$\sum_S J(S^{-1}RS) = h_{k''} n_s(C) / n_{k''}(C). \quad (20)$$

Здесь $n_{k''}(C)$ есть число элементов класса C фактор-группы $(G_{k''}/T_s)$, а $n_s(C)$ — число элементов класса C , принадлежащих общей группе (G_s/T_s) . Последние не обязаны попадать все в один и тот же класс названной группы.

Комбинируя равенства (11), (14) и (20), мы получаем

$$N_{k'' \text{ звезда } k}(C) = (h_{k''}/h_s) [n_s(C)/n_{k''}(C)]. \quad (21)$$

Значение $n_s(C)$ легче всего найти, взяв таблицу характеров группы волнового вектора k и сосчитав число элементов, принадлежащих одновременно и группе волнового вектора k'' . Равенство (21) удобно для проверки непосредственных вычислений в представлении звездах; чтобы воспользоваться им, надо знать только сами элементы общей группы, но не их распределение по классам и не таблицу характеров названной группы.

Избыточность. Сравнение с результатами Эллиота и Лудона

До сих пор молчаливо предполагалось, что избыточность, характеризующая множество волновых функций (3), та же, что и фигурирующая в формуле (13). В противном случае характеры определялись бы с точностью до постоянного множителя. Последний не повлиял бы на правила отбора, но мы не знали

бы, сколько раз, c_{ijm} , представление χ^m повторяется в представлении произведения:

$$\chi^{i \times j}(C) = \sum_m c_{ijm} \chi^m(C). \quad (22)$$

Окончательный результат расчета имеет вид

$$c_{ijm} = \frac{1}{h_{k''}} \sum_C \chi^{i \times j}(C) n_{k''}(C) \chi^m(C)^*. \quad (23)$$

Его можно получить также, пользуясь в качестве базиса представления общей группы G_s/T_s системой функций

$$\psi_\lambda^i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_\mu^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}') \psi_\nu^m(\mathbf{k}'', \mathbf{r}'')^*, \quad (24)$$

не содержащей избыточных элементов. Применять операторы S здесь уже не нужно, ибо элементы U общей группы оставляют волновые векторы \mathbf{k} , \mathbf{k}' и \mathbf{k}'' неизменными. Надо определить, таким образом, коэффициент, с которым тождественное представление входит в представление тройного произведения. Пользуясь аппаратом стандартной теории групп, составим произведение характеров; в результате получим

$$c_{ijm} = \frac{1}{h_s} \sum_{U \in h_s} \chi^i(U) \chi^j(U) \chi^m(U)^*. \quad (25)$$

Это — тоже практически довольно удобная формула. Можно показать, что этот метод эквивалентен предыдущему (см. равенство (14)). Для этой цели надо лишь распространить суммирование в (25) на все элементы R группы волнового вектора \mathbf{k}'' , введя туда еще множитель $J(R)$, выделяющий элементы U из элементов R :

$$c_{ijm} = \frac{1}{h_s} \sum_R \chi^i(R) \chi^j(R) J(R) \chi^m(R)^*. \quad (26)$$

Просуммируем сначала по всем элементам класса, а затем по всем классам. Получим

$$c_{ijm} = \frac{1}{h_{k''}} \sum_C \left[\frac{h_{k''}}{h_s} \frac{1}{n_{k''}(C)} \sum_{R \in C} \chi^i(R) \chi^j(R) J(R) \right] n_{k''}(C) \chi^m(C). \quad (27)$$

Сравнивая полученное выражение с формулой (23), видим, что выражение в квадратных скобках можно интерпретировать как характер $i \times j$ представления:

$$\chi^{i \times j}(C) = \frac{\sum \chi^i(R) \chi^j(R) J(R)}{\sum J(R)} \frac{h_{k''}}{h_s} \frac{\sum J(R)}{n_{k''}(C)}. \quad (28)$$

Сопоставляя далее равенства (10) и (21) и соотношение

$$\sum_{R \in C} J(R) = n_s(C), \quad (29)$$

видим, что формула (28) совпадает с прежним результатом (14).

Непрямые оптические переходы в Ge

Зонная схема Ge вблизи границ запрещенной зоны представлена на рис. 1. Минимум зоны проводимости лежит на границе зоны Бриллюэна в точке $L = (\pi/a) (1, 1, 1)$. Соответствующие волновые функции обладают симметрией L_1^+ . Максимум

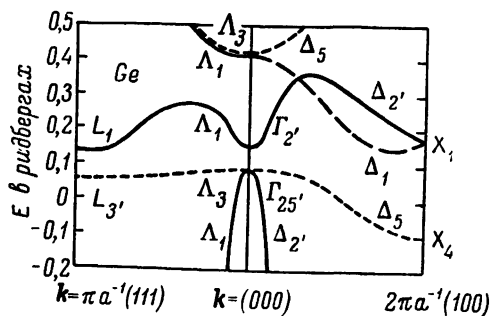


Рис. 1. Зонная схема германия вблизи границ запрещенной зоны [11].

валентной зоны лежит в точке $\Gamma = (0, 0, 0)$, симметрия волновых функций там есть Γ_{25}^+ . При прямых оптических переходах волновой вектор k сохраняется. Следовательно, между указанными состояниями такие переходы (изображаемые на диаграмме вертикальной линией) невозможны. Из точки L_1^+ (впредь для сокращения записи вместо выражения «точка с симметрией...» будем писать просто «точка...») электрон, взаимодействуя с фотонами, может перейти в точку L_3^- , а затем, рассеиваясь на фонах, в точку Γ_{25}^+ . Или наоборот, сначала электрон, рассеиваясь на фонах, переходит из точки L_1^+ в точку Γ_2^- , а потом, излучая, в точку Γ_{25}^+ .

В обоих случаях излучательная часть перехода разрешена. Симметрия фотонов есть Γ_{15}^+ [что соответствует обычному вектору (x, y, z)]. Таким образом, произведение представлений

$$\Gamma_{25}^+ \times \Gamma_{15}^- = \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^- + \Gamma_{15}^- \quad (30)$$

Таблица I. Преобразования симметрии фактор-группы пространственной группы O_h^7 (алмаз) *

Класс	Простое преобразование		Класс	Составное преобразование		Примечания
E	ϵ	XYZ	I	i	\overline{XYZ}	i — инверсия
C_2	δ_{2x} δ_{2y} δ_{2z}	\overline{XYZ} $\overline{X\overline{Y}\overline{Z}}$ $\overline{XY\overline{Z}}$	$3/C_4^2$	ρ_x ρ_y ρ_z	\overline{XYZ} $\overline{XY\overline{Z}}$ $\overline{XY\overline{Z}}$	δ_{2x} — вращение вокруг оси x на 180° ; $\rho_x = i\delta_{2x}$ — плоскость отражения (100)
$6/C_4$	σ_{4x} $(\sigma_{4x})^{-1}$ σ_{4y} $(\sigma_{4y})^{-1}$ σ_{4z} $(\sigma_{4z})^{-1}$	$\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$	$6C_4$	δ_{4x} $(\delta_{4x})^{-1}$ δ_{4y} $(\delta_{4y})^{-1}$ δ_{4z} $(\delta_{4z})^{-1}$	$\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$	δ_{4x} — вращение вокруг оси x против часовой стрелки на 90° ; $\sigma_{4x} = i\delta_{4x}$
$6/C_2$	$\rho_{\overline{yz}}$ $\rho_{\overline{zx}}$ $\rho_{\overline{xy}}$ ρ_{yz} ρ_{zx} ρ_{xy}	XZY ZYX YXZ $\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$	$6C_2$	$\delta_{2\overline{yz}}$ $\delta_{2\overline{zx}}$ $\delta_{2\overline{xy}}$ δ_{2yz} δ_{2zx} δ_{2xy}	$\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$ $\overline{XZ\overline{Y}}$ $\overline{ZY\overline{X}}$ $\overline{YX\overline{Z}}$	$\delta_{2\overline{yz}}$ — вращение на 180° вокруг оси, делящей пополам угол между осями \overline{y} и z ; $\rho_{\overline{yz}} = i\delta_{2\overline{yz}}$ — плоскость отражения (011); $\rho_{yz} = i\delta_{2yz}$ — плоскость отражения (0 $\overline{11}$)
$8C_3$	δ_{3xyz} $\delta_{3x\overline{y}\overline{z}}$ $\delta_{3\overline{x}y\overline{z}}$ $\delta_{3\overline{x}\overline{y}z}$ $(\delta_{3xyz})^{-1}$ $(\delta_{3x\overline{y}\overline{z}})^{-1}$ $(\delta_{3\overline{x}y\overline{z}})^{-1}$ $(\delta_{3\overline{x}\overline{y}z})^{-1}$	YZX $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ ZXY $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$	$8/C_3$	σ_{6xyz} $\sigma_{6x\overline{y}\overline{z}}$ $\sigma_{6\overline{x}y\overline{z}}$ $\sigma_{6\overline{x}\overline{y}z}$ $(\sigma_{6xyz})^{-1}$ $(\sigma_{6x\overline{y}\overline{z}})^{-1}$ $(\sigma_{6\overline{x}y\overline{z}})^{-1}$ $(\sigma_{6\overline{x}\overline{y}z})^{-1}$	$\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Y\overline{Z}\overline{X}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$ $\overline{Z\overline{X}\overline{Y}}$	$\delta_{3x\overline{y}\overline{z}}$ — вращение на 120° против часовой стрелки вокруг направления $[1\overline{1}\overline{1}] = \delta_{2x}\delta_{3xyz}\delta_{2x}$; $\sigma_{6x\overline{y}\overline{z}} = i\delta_{3x\overline{y}\overline{z}}$

* Начало координат совмещено с атомом. Простое преобразование α обозначается символом $(\alpha|0)$, составное преобразование — символом $(\alpha|\tau)$. Вектор $\tau = (a/4, a/4, a/4)$ проведен из атома, расположенного в начале координат, к его ближайшему соседу в первом октанте.

содержит Γ_2^- , а произведение

$$L_3^- \times \Gamma_{15}^- = L_1^+ + L_2^+ + 2L_3^+ \quad (31)$$

содержит L_1^+ . Эти произведения характеров были вычислены непосредственно по таблицам II и III. Для справок в таблице I указаны операции симметрии.

Таблица II. Характеры в точке $\Gamma \equiv (0, 0, 0)$ *)

Класс	Типичный элемент	Γ_1^\pm	Γ_2^\pm	Γ_{12}^\pm	Γ_{15}^\pm	Γ_{25}^\pm	Звезда Δ	Звезда X	Звезда Λ	Звезда L
E	($\varepsilon 0$)	1	1	2	3	3	6	3	8	4
$3C_4^2$	($\delta_{2x} 0$)	1	1	2	-1	-1	2	3	0	0
$6C_4$	($\delta_{4x} \tau$)	1	-1	0	1	-1	2	1	0	0
$6C_2$	($\delta_{2xy} \tau$)	1	-1	0	-1	1	0	1	0	2
$8C_3$	($\delta_{3xyz} 0$)	1	1	-1	0	0	0	0	2	1
I	($i \tau$)	± 1	± 1	± 2	± 3	± 3	0	1	0	4
$3JC_4^2$	($\rho_x \tau$)	± 1	± 1	± 2	∓ 1	∓ 1	4	3	0	0
$6JC_4$	($\sigma_{4x} 0$)	± 1	∓ 1	0	± 1	∓ 1	0	1	0	0
$6JC_2$	($\rho_{yz} 0$)	± 1	∓ 1	0	∓ 1	± 1	2	1	4	2
$8JC_3$	($\sigma_{6xyz} \tau$)	± 1	± 1	∓ 1	0	0	0	0	0	1

*) Отметим, что $\Gamma_1^+ = \Gamma_1$, $\Gamma_2^+ = \Gamma_2$, $\Gamma_{12}^+ = \Gamma_{12}$, $\Gamma_{15}^+ = \Gamma_{15}$, $\Gamma_{25}^+ = \Gamma_{25}$. Звездой Δ называется число точек Δ , остающихся инвариантными (или эквивалентными) в результате действия элемента группы.

Таблица III. Характеры в точке $L = (\pi/a)(1, 1, 1)$ *)

		L_1^\pm	L_2^\pm	L_3^\pm
E	($\varepsilon 0$)	1	1	2
$2C_3$	($\delta_{3xyz}, \delta_{3xy}^{-1} 0$)	1	1	-1
$3C_2$	($\delta_{2yz}, \delta_{2zx}, \delta_{2xy} \tau$)	1	-1	0
6	($i \tau$) (αt)		$\pm \chi$ (αt)	

*) Отметим, что $L_1^+ = L_1$, $L_2^+ = L_2$, $L_3^+ = L_3$, $L_1^- = L_1'$, $L_2^- = L_2'$, $L_3^- = L_3'$.

Обратимся теперь к фоновым процессам. В зоне проводимости мы имеем

$$L_1^+ \times \Gamma_2^- = L_2^- \equiv LA. \quad (32)$$

С другой стороны, в валентной зоне

$$\begin{aligned} L_3^- \times \Gamma_{25}^+ &= L_1^- + L_2^- + 2L_3^- = \\ &= \left(\begin{array}{c} \text{Ничему} \\ \text{не соответствует} \end{array} \right) + \\ &+ LA + 2TO. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь символы LA и TO отвечают продольному акустическому и поперечному оптическому фононам (на рис. 2 представлены дисперсионные кривые и указаны типы симметрии фононов). Таким образом, в рассматриваемых процессах могут участвовать фононы только двух типов: LA и TO . Однако в опытах Хейнса [2] были ясно обнаружены три пика. Пользуясь фоновым спектром, полученным в работе [3] (см. рис. 2), их следует сопоставить излучательным переходам с участием TA , LA и TO фононов. Итак, в излучательных переходах принимают участие и фононы типа TA , что запрещено правилами отбора.

По мнению Кейна*) это может быть обусловлено тем, что минимум зоны проводимости лежит не совсем на границе зоны Бриллюэна

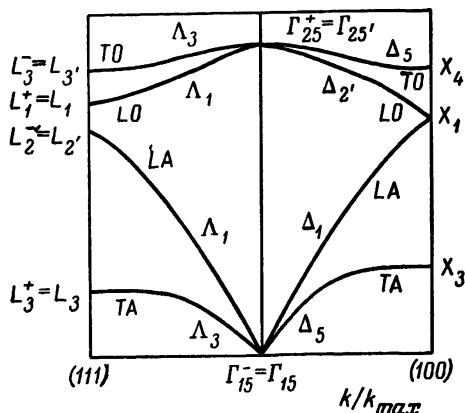


Рис. 2. Дисперсионные кривые для фононов в германии [3]. Определение типа симметрии несколько произвольно и производится следующим образом: $LO > LA$, поэтому фононам типа LO приписывают представление L_1 или L_2' в зависимости от того, какому из них отвечает дисперсионная кривая, расположенная выше. Аналогично $TO > TA$, поэтому фононам типа TO приписывают представление L_3' или L_3 (или X_4 или X_1) в зависимости от того, какому из них отвечает дисперсионная кривая, расположенная выше. В рамках модели ближайших соседей с центральными и нецентральными силами, α и β , частоты (или, точнее, величины $M\omega^2$) для каждого типа симметрии даются равенствами $X_4 = 4\alpha + 4\beta$, $X_1 = 4\alpha$, $X_3 = 4\alpha - 4\beta$; $L_3' = 6\alpha + 2\beta$, $L_1 = 2\alpha + 4\beta$, $L_2' = 6\alpha - 4\beta$, $L_3 = 2\alpha - 2\beta$. Принятая выше классификация фононов по типам симметрии согласуется с условием $\beta > \alpha/2$. Отождествление ветви L_2' с фононами типа LA подтверждается опытами Хейнса, в которых наблюдались LA фононы в условиях, когда представление L_2' допускается равенствами (32) и (33). Для всего остального требуется лишь условие $\beta > 0$; это необходимо, чтобы получить разумную аппроксимацию спектра фононов даже при учете более дальнедействующих сил [12].

*) Е. Капе, частное сообщение.

Таблица IV. Характеры в точке $\Lambda \equiv (k, k, k)$

		Λ_1	Λ_2	Λ_3
E	$(\epsilon 0)$	1	1	2
$2C_3$	$(\delta_{3xyz}, \delta_{3xyz}^{-1} 0)$	1	1	-1
$3C_2$	$(\rho_{\bar{y}z}, \rho_{\bar{z}x}, \rho_{\bar{x}y} 0)$	1	-1	0

Тогда, согласно таблицам I и IV, правила отбора (33) заменяются равенством

$$\Lambda_3 \times \Gamma_{25}^+ = \Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3, \quad (34)$$

Оно имеет по видимости ту же структуру, но, как видно из рис. 2, симметрией Λ_3 обладают как TA , так и TO фононы. (Иначе говоря, при конечных значениях k эти фононы перепутаны и четко отделяются друг от друга только на границе зоны.) Следовательно, в рассматриваемом случае правила отбора разрешают переходы с участием как TO , так и TA фононов.

Более вероятным кажется, однако, другое объяснение. Именно, пусть минимум зоны проводимости расположен все же точно на границе зоны Бриллюэна, но электроны и дырки обладают отличной от нуля кинетической энергией. Тогда они занимают в k -пространстве некоторую область *вблизи* границы зоны; ширина ее Δk определяется из условия $(\hbar^2 | 2m^*) (\Delta k)^2 \simeq \kappa T$. В этом случае правила отбора определялись бы равенством (34), но мы интересовались бы переходом, запрещенным в первом порядке теории возмущений. Матричный элемент такого перехода пропорционален Δk . Отношение интегральных интенсивностей линии, соответствующей TA фононам и любой из разрешенных линий, было бы пропорционально $\langle (\Delta k)^2 \rangle$, т. е. T . Опыты при температурах ниже $20^\circ K$, выполненные недавно в Ecole Normale [4], показали, что это действительно так. Тем самым дается *качественное* доказательство того, что минимум зоны проводимости в Ge действительно лежит на границе зоны Бриллюэна. В предыдущих исследованиях [5, 6] были выполнены *количественные* измерения плотности состояний в зоне проводимости с точностью, обеспечивающей определение множителя 2. Таким путем можно было установить, имеются ли в зоне Бриллюэна четыре минимума (на границе) или восемь (внутри зоны). Согласно [6] коэффициент поглощения, связанного с непрямыми переходами с участием TA фононов, пропорционален $(\Delta E)^{1/2}$. Тем самым еще ранее было доказано, что указанные переходы *запрещены*. Однако изложенные выше соображения существенно

основаны на теоретико-групповом утверждении о том, что данные переходы запрещены в точке L (но не в точках Λ). С другой стороны, в то время казалось, что соображения четности [7, 8] разрешают переходы с участием TA фононов. По-видимому, ошибка заключалась в предположении об одинаковой четности состояний в точках L и Γ .

Непрямые оптические переходы в кремнии

Зонная структура кремния показана на рис. 3. Минимум зоны проводимости расположен на оси $[100]$ в точке, отстоящей от центра зоны приблизительно на 85% расстояния от него до границы зоны Бриллюэна. Симметрия этой точки есть Δ_1 . Соответствующая точка в валентной зоне имеет симметрию Δ_5 . Пользуясь таблицами II и V и равенством (14), находим

$$\Delta_1 \times \Delta_5 = \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+ + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^- \quad (35)$$

Отсюда следует, что излучательные переходы разрешены, так как в правой части равенства фигурирует представление Γ_{15}^- .

Таблица V. Характеры в точке $\Delta = (k, 0, 0)$ *

		Δ_1	Δ_2	$\Delta_{2'}$	$\Delta_{1'}$	Δ_3	Δ -звезда Λ
1	$(\epsilon 0)$	1	1	1	1	2	4
1	$(\delta_{2x} 0)$	1	1	1	1	-2	0
2	$(\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1} \tau)$	λ	$-\lambda$	$-\lambda$	λ	0	0
2	$(\rho_y, \rho_z \tau)$	λ	λ	$-\lambda$	$-\lambda$	0	0
2	$(\rho_{yz}, \rho_{yz} 0)$	1	-1	1	-1	0	2
	$(\epsilon t_{xy}) (\alpha t)$					$\lambda^2 \chi$	(αt)

* Замечания. $t_{xy} = (a/2, a/2, 0)$, где $\lambda = \exp(-ik_x a/4)$. В точке X $\lambda = -i$. Δ -звездой Δ называется число точек звезды Λ , полученных в результате действия элементов группы Δ и остающихся инвариантными при действии элемента группы.

Максимум валентной зоны лежит в точке $k = 0$ с симметрией Γ_{25}^+ . Из равенства (30) следует, что разрешены переходы в точку Γ_{15}^- зоны проводимости с участием фотонов симметрии Γ_{15}^- .

На рис. 4 показаны спектральные кривые для фононов в кремнии. Рассмотрим электронный переход в валентной зоне

(между точками Γ_{25}^+ и Δ_5) с участием фононов. Для произведения представлений мы имеем

$$\Gamma_{25}^+ \times \Delta_5 = (\Delta_5) + (\Delta_1 + \Delta_2') + \Delta_1' + \Delta_2 = (TO + TA) + (LA + LO), \quad (36)$$

т. е. в таком переходе могут участвовать фононы всех типов. Если, однако, сначала происходит излучательный переход, то указанные фононные процессы могут быть маловероятны, ибо соответствующий энергетический знаменатель довольно велик.

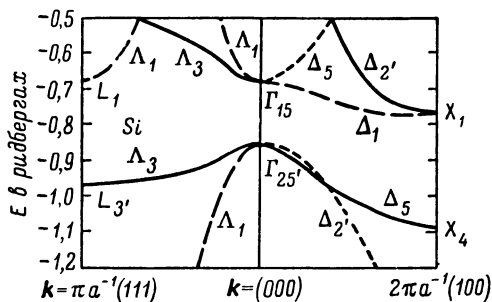


Рис. 3. Зонная схема кремния вблизи границ запрещенной зоны [11].

Более существенными оказываются фононные переходы в зоне проводимости (между точками Δ_1 и Γ_{15}^-). При этом

$$\Gamma_{15}^- \times \Delta_1 = \Delta_1 + \Delta_5 = LA + (TO + TA), \quad (37)$$

так что здесь теория групп запрещает только переходы с участием фононов типа LO . С другой стороны, в опытах Хейнса были обнаружены только пики, соответствующие переходам с участием двух поперечных фононов. Вклад LA фононов оказывается малым по причинам, по-видимому, не связанным с теорией групп. Возможная роль обращения времени будет рассмотрена в следующей статье.

Возможные подводные камни: междолинное рассеяние в Ge

В видах иллюстрации осложнений, с которыми можно столкнуться как при интуитивном, так и при формальном подходе, рассмотрим междолинное рассеяние в Ge. В этом веществе минимумы зоны проводимости k_0 лежат на границе зоны Бриллюэна в точках $k_0 = (1, 1, 1)$; $(1, -1, -1)$; $(-1, 1, -1)$ и $(-1, -1, 1)$. При этом точки $-k_0$ и k_0 эквивалентны.

В точке k_0 волновая функция электрона в зоне проводимости имеет симметрию $L_1 = L_1^+$, т. е. она не меняет знака при инверсии и принадлежит невырожденному единичному представлению, все характеры которого равны +1.

Казалось бы теперь, что электронный переход между четными состояниями L_1 в точках $(1, 1, 1)$ и $(1, -1, -1)$ требует участия четного фонона

$(2, 0, 0)$. Из таблицы характеров в точке X явствует, однако, что имеются четыре неприводимых представления X_1, X_2, X_3, X_4 . Все они двумерные и у всех характеры, соответствующие инверсии, равны нулю. Эти представления, следовательно, могут считаться наполовину четными и наполовину нечетными. Это можно было бы понимать так, что в переходе разрешено участвовать одному из двух TA фононов с симметрией X_3 , одному из двух TO фононов с симметрией X_4 и одному из двух $(LO + LA)$ фононов с симметрией X_1 . Этот вывод, однако, противоречит нашему прежнему утверждению [в связи с выражением (1)],

что правила отбора относятся к полным представлениям. Тогда, по-видимому, надо считать, что переходы с участием X_1, X_3 и X_4 фононов либо все разрешены, либо все запрещены.

Эллиот и Лудон, пользуясь формулой (25), показали, что представления X_1 и X_4 разрешены. В то же время наш расчет дает

$$L_1 \times L_{1l} = X_1 + X_3, \quad (38)$$

где L_{1l} — представление, полученное из L_1 путем перехода из точки $(1, 1, 1)$ в точку $(1, -1, -1)$. Поскольку, как мы видели, методы Эллиота — Лудона [1] и наш эквивалентны, причину расхождения следует искать в способе их применения. Ответ был найден в беседе с Эллиотом. Последний полагал, что L_{1l} есть единичное представление группы волнового вектора $(1, -1, -1)$ и все характеры его равны +1. Мы же пользовались

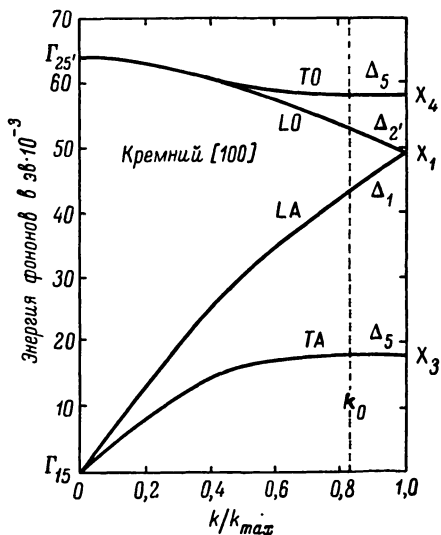


Рис. 4. Дисперсионные кривые для фононов в кремнии [13]. См. подпись к рис. 2.

характерами, приведенными в табл. VI. Они были получены с помощью следующего соотношения, связывающего волновые функции в двух точках симметрии:

$$\Psi_{L_i}(\mathbf{r}) = \delta_{2x} \Psi_L(\mathbf{r}). \quad (39)$$

Таким образом, характер представления в точке L_i выражается

Таблица VI. Характеры, необходимые для исследования междолинного рассеяния в Ge

	X-звезда L	L_1^+	L_{1t}^+	$L_1^+ \times L_{1t}^+$	X_1	X_2	X_3	X_4
$(\mathbf{e} 0)$	4	1	1	4	2	2	2	2
$(\delta_{2x} 0)$	0	0	2	2	-2	-2
$(\delta_{2\bar{y}x} \tau)$	2	1	-1	-2	0	0	-2	2
$(\rho_{\bar{y}z} 0)$	2	1	1	2	2	-2	0	0
$(i \tau)$	4	1	-1	0	0	0	0	0
$(i \tau + t_{xy})$		-1	-1					

$$X(\alpha | t + t_{xy}) = -X(\alpha | t)$$

$$\Psi_{L_i}(\mathbf{r}) = \delta_{2x} \Psi_L(\mathbf{r})$$

$$L(\alpha | t + t_{xy}) = -L(\alpha | t)$$

$$L_i(\alpha | t) = L((\delta_{2x} | 0)(\alpha | t)(\delta_{2x} | 0)) =$$

$$L_i(\alpha | t + t_{xy}) = L_i(\alpha | t)$$

$$= L(\delta_{2x} \alpha \delta_{2x} | \delta_{2x} t)$$

$$\delta_{2x} t_{xy} = 0$$

$$\delta_{2x} \tau = \delta_{2x}(\tau + t_{xy}) = \tau + t_{xy}$$

$$L_1^+ \times L_{1t}^+ = X_1 + X_3$$

X_3 запрещено инверсией времени

через характеры представления в точке L по формуле

$$L_t[(\alpha | t)] = L[(\delta_{2x} | 0)(\alpha | t)(\delta_{2x} | 0)] = L[(\delta_{2x} \alpha \delta_{2x} | \delta_{2x} t)]. \quad (40)$$

Для сокращения записи вместо привычного символа $\chi_{L_i}[(\alpha | t)]$ мы пишем просто $L_t[(\alpha | t)]$.

Соотношения

$$\delta_{2x} t_{xy} = 0; \quad \delta_{2x} \tau = \delta_{2x}(\tau + t_{xy}) = \tau + t_{xy} \quad (41)$$

облегчают вычисление искомых характеров и приводят к равенству

$$L_t(\alpha | t + t_{xy}) = L_t(\alpha | t). \quad (42)$$

В точках L и X имеем, соответственно:

$$L(\alpha | t + t_{xy}) = -L(\alpha | t), \quad (43)$$

$$X(\alpha | t + t_{xy}) = -X(\alpha | t). \quad (44)$$

Представление L_t четно относительно операции $(\mathbf{e} | t_{xy})$ и, следовательно, $L \times L_t$ нечетно. Поэтому нам нужны только нечетные представления в точке X . Это — четыре физически разрешенных представления X_1, X_2, X_3, X_4 , поскольку их трансляционные свойства определяются множителем $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ при $\mathbf{k} = (2\pi/a)(1, 0, 0)$. Остальные десять представлений (рассмотренных Эллиотом) четны относительно преобразования $(\mathbf{e} | t_{xy})$ и, следовательно, запрещены.

Равенства (42) — (44) в сущности исчерпывают всю информацию, которую можно получить, рассматривая преобразование $(\mathbf{e} | t_{xy})$. Все дополнительные сведения о правилах отбора получаются из рассмотрения элементов симметрии, не содержащих трансляций. Поэтому в табл. VI мы перестроили полученную Херрингом таблицу характеров в точке X (табл. VII) так, чтобы

Таблица VII. Характеры в точке $X = (2\pi/a)(1, 0, 0)$

32	Классы	X_1	X_2	X_3	X_4
1	$(\mathbf{e} 0)$	2	2	2	2
1	$(\delta_{2x} 0)$	2	2	-2	-2
2	$(\delta_{2yz} \tau + t_{xy}), (\delta_{2\bar{y}z} \tau)^*$	0	0	-2	2
2	$(\rho_{yz}, \rho_{\bar{y}z} 0)$	2	-2	0	0
1	$(\mathbf{e} t_{xy})$	-2	-2	-2	-2
1	$(\delta_{2x} t_{xy})$	-2	-2	2	2
2	$(\delta_{2yz} \tau), (\delta_{2\bar{y}z} \tau + t_{xy})$	0	0	2	-2
2	$(\rho_{yz}, \rho_{\bar{y}z} t_{xy})$	-2	2	0	0
2	$(i \tau, \tau + t_{xy})$	0	0	0	0
4	$(\delta_{2y}, \delta_{2z} 0, t_{xy})$	0	0	0	0
4	$(\delta_{4x}, \delta_{4x}^{-1} \tau, \tau + t_{xy})$	0	0	0	0
4	$(\rho_y, \rho_z \tau, \tau + t_{xy})$	0	0	0	0
2	$(\rho_x \tau, \tau + t_{xy})$	0	0	0	0
4	$(\sigma_{4x}, \sigma_{4x}^{-1} 0, t_{xy})$	0	0	0	0

* Величина $\tau = \frac{1}{4}(t_{xy} + t_{yz} + t_{zx})$ есть вектор, проведенный из атома, расположенного в начале координат, к его ближайшему соседу в первом октанте.

вся дополнительная информация содержалась в первых четырех классах. Если типичный элемент одного из этих классов содержит преобразование $(\alpha | t)$, то в другом классе будет (с противоположным характером) преобразование $(\alpha | t + t_{xy})$; новой

Таблица VIII. Характеры в точке $W = (2\pi/a) (1, 0, 1/2)$

32	Классы	W_1	W_2
1	$(e 0)$	2	2
2	$(\sigma_{4z} 0), (\sigma_{4z}^{-1} t_{zx})$	$1+i$	$-1-i$
1	$(e t_{yz})$	$-2i$	$-2i$
1	$(e t_{xy})$	-2	-2
1	$(e t_{zx})$	$2i$	$2i$
2	$(\sigma_{4z} t_{yz}), (\sigma_{4z}^{-1} 0)$	$1-i$	$-1+i$
2	$(\sigma_{4z} t_{xy}), (\sigma_{4z}^{-1} t_{yz})$	$-1-i$	$1+i$
2	$(\sigma_{4z} t_{zx}), (\sigma_{4z}^{-1} t_{xy})$	$-1+i$	$1-i$
2	$(\delta_{2z} 0, t_{xy})$	0	0
2	$(\delta_{2z} t_{yz}, t_{zx})$	0	0
4	$(\delta_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}), (\delta_{2xy} \tau, \tau + t_{xy})$	0	0
4	$(\delta_{2xy} \tau, \tau + t_{xy}), (\delta_{2xy} \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx})$	0	0
4	$(\rho_x \tau, \tau + t_{xy}), (\rho_y \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx})$	0	0
4	$(\rho_x \tau + t_{yz}, \tau + t_{zx}), (\rho_y \tau, \tau + t_{xy})$	0	0

Таблица IX. Характеры в точке $Z = (2\pi/a) (1, 0, q)$

8	Классы	Z_1
1	$(e 0)$	2
1	$(e t_{xy})$	-2
2	$(\delta_{2z} 0, t_{xy})$	0
2	$(\rho_x \tau, \tau + t_{xy})$	0
2	$(\rho_y \tau, \tau + t_{xy})$	0

информации при этом не получается. Так обстоит дело с восемью классами. Остальные шесть содержат пары элементов $(\alpha | t)$ и $(\alpha | t + t_{xy})$ с одинаковыми характерами. Согласно (44), однако, эти характеры должны быть противоположными по знаку. Следовательно, для физически допустимых представлений X_1, X_2, X_3, X_4 все они обращаются в нуль.

Покажем, что эти классы не дают новой информации, связанной с условиями симметрии. Для этой цели рассмотрим подробно класс, содержащий парные элементы $(i | \tau)$, $(i | \tau + t_{xy})$. Со-

гласно равенствам (42) и (43), произведения характеров $L \times L_i$ имеют для этих элементов противоположные знаки. Поэтому произведение характеров, усредненное [по образцу (10)] по всем элементам класса, равно нулю. Это согласуется с характерами всех четырех трансляционно разрешенных представлений X_1 , X_2 , X_3 и X_4 . *Следовательно, инверсия не дает здесь никаких правил отбора.* То же относится и ко всем остальным пяти классам, содержащим парные элементы.

Не случайно, таким образом, что свойства *четырёх физически возможных представлений* определяются *четырьмя соответствующими классами*. Наша сокращенная таблица VI дает при этом всю информацию, необходимую для определения правил отбора:

$$L_1^\dagger \times L_{1i}^\dagger = X_1 + X_3. \quad (45)$$

Один из нас (М. Лэкс) покажет позднее (см. статью № 17), что представление X_3 на самом деле запрещено инверсией времени.

Для полноты в табл. VIII и IX даны характеры представлений в точках $W = (2\pi/a)(1, 0, 1/2)$ и $Z = (2\pi/a)(1, 0, q)$. В первой из этих таблиц информация, не связанная с трансляциями, содержится только в двух верхних строчках. В табл. IX существует только верхняя строчка, отвечающая тождественному преобразованию. Таким образом, в точке W разрешены два представления, а в точке Z — одно. Табл. VIII составлена с учетом поправок, внесенных Херрингом *) в его работу [9]. Табл. IX взята из той же работы. О существовании двумерного представления в точке Z было известно еще Хунду [10].

Междолинное рассеяние в кремнии

В кремнии существуют два типа междолинного рассеяния. В первом случае электрон с квазиволновым вектором \mathbf{k} переходит в состояние $-\mathbf{k}$, поглощая или испуская фотон, волновой вектор которого равен $-2\mathbf{k}$. Этому переходу соответствует матричный элемент

$$\int \psi_{-\mathbf{k}}^* V(-2\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}} dr = \int \psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} V^*(2\mathbf{k}) dr. \quad (46)$$

Можем положить, таким образом, $\mathbf{k} \equiv (k, 0, 0)$, $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'' = 2\mathbf{k}$. Поскольку направления векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}'' совпадают, \mathbf{k}'' -звезда вектора \mathbf{k} есть просто вектор \mathbf{k} . Соответственно, никаких дополнительных множителей, связанных со звездой, не появляется, и мы можем просто воспользоваться группой $G_{\mathbf{k}}$,

*) С. Herring, частное сообщение.

вычисляя произведение характеров обычным способом! Таким путем получается важное правило отбора:

$$\Delta_1 \times \Delta_1 = \Delta_1. \quad (47)$$

Следовательно, в кремнии электрон, находящийся на краю зоны, может перейти из одного минимума в другой, ему противоположный, взаимодействуя только с продольными акустическими фононами. (Так же обстояло бы дело и в том случае, если бы волновая функция электрона на краю зоны обладала симметрией Δ_2 , Δ_1' или Δ_2' , т. е. для любого невырожденного состояния.)

Второй тип междолинного рассеяния связан с переходом электрона в соседний минимум. Пусть $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$; $\mathbf{k}' = (0, k, 0)$; $\mathbf{k}'' = (k, k, 0)$. Последняя точка есть точка Σ ; соответствующие характеры приведены в табл. X.

Таблица X. Характеры в точке $\Sigma = (k, k, 0)$ *)

	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4	Σ -звезда Δ	$\Delta_1 \times \Delta_1$
$(\epsilon 0)$	1	1	1	1	2	2
$(\rho_{\bar{x}y} 0)$	1	-1	+1	-1	0	0
$(\rho_z \tau)$	λ^2	$-\lambda^2$	$-\lambda^2$	λ^2	2	$2\lambda^2$
$(\delta_{2xy} \tau)$	λ^2	λ^2	$-\lambda^2$	$-\lambda^2$	0	0

*) $\lambda^2 = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \tau) = \exp(-ika/2)$, где $\mathbf{k} = (k, k, 0)$.

Волновые функции в преобразованной точке Δ , $\Delta t = (0, \mathbf{k}, 0)$, получаются из волновых функций в исходной точке с помощью соотношения

$$\psi^{\Delta t} = \rho_{\bar{x}y} \psi^{\Delta}. \quad (48)$$

Соответственно характер произвольного преобразования $(\alpha | t)$ в точке Δt будет

$$\begin{aligned} \Delta t [(\alpha | t)] &= \sum_{\mu} (\rho_{\bar{x}y} \psi_{\mu}^{\Delta}, (\alpha | t) \rho_{\bar{x}y} \psi_{\mu}^{\Delta}) = \Delta [\rho_{\bar{x}y} (\alpha | t) \rho_{\bar{x}y}] = \\ &= \Delta [(\rho_{\bar{x}y} \alpha \rho_{\bar{x}y} | \rho_{\bar{x}y} t)]. \end{aligned} \quad (49)$$

Точки Σ -звезды Δ остаются инвариантными, однако, только при преобразованиях $(\epsilon | 0)$ и $(\rho_z | \tau)$. Характеры этих преобразований в точках Δt и Δ оказываются одними и теми же. Разложение произведения характеров согласно таблице X дает

$$\Delta_1 \times \Delta_{1t} = \Sigma_1 + \Sigma_4. \quad (50)$$

Здесь Σ_4 есть симметрия поперечных акустических фононов, поляризованных перпендикулярно к оси z , т. е. $TA_{\perp z}$, Σ_1 — симметрия смеси фононов $LA + TO_{\parallel z}$, т. е. продольных акустических и поперечных оптических, поляризованных параллельно оси z . Запрещены фононы $\Sigma_2 = TO_{\perp z}$ и $\Sigma_3 = LA + TA_{z\parallel}$. В следующей статье будет показано, что инверсия времени запрещает и Σ_4 .

Дополнительные результаты

В табл. XI выписаны наиболее существенные правила отбора для веществ со структурой алмаза, полученные по формуле (14).

Таблица XI. Сводка результатов. (Представления, отсутствующие в правой части равенства, запрещены. Некоторые из фигурирующих там представлений фактически могут быть запрещены в результате инверсии времени.)

$$\begin{aligned} \Delta_1 \times \Delta_1^* &= \Delta_2 \times \Delta_2^* = \Delta_{1'} \times \Delta_{1'}^* = \Delta_{2'} \times \Delta_{2'}^* = \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15} \\ \Delta_1 \times (\Delta_{2'})^* &= \Delta_2 \times (\Delta_{1'})^* = \Gamma_{2'} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{25'} \\ \Delta_1 \times \Delta_2^* &= \Delta_{1'} \times (\Delta_{2'})^* = \Gamma_2 + \Gamma_{12} + \Gamma_{25} \\ \Delta_1 \times (\Delta_{1'})^* &= \Delta_2 \times (\Delta_{2'})^* = \Gamma_{1'} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{15'} \\ \Delta_1 \times \Delta_5^* &= \Delta_2 \times \Delta_5^* = \Delta_{2'} \times \Delta_5^* = \Delta_{1'} \times \Delta_5^* = \Gamma_{15} + \Gamma_{25} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{25'} \\ \Delta_5 \times \Delta_5^* &= \Gamma_{15} + \Gamma_{25} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{25'} + \Gamma_1 + \Gamma_{1'} + \Gamma_2 + \Gamma_{2'} + 2\Gamma_{12} + 2\Gamma_{12'} \\ \Delta_1 \times \Delta_{1f} &= \Sigma_1 + \Sigma_4 = \Delta_2 \times \Delta_{2f} = \Delta_{1'} \times \Delta_{1f'} = \Delta_{2'} \times \Delta_{2f'} \\ \Delta_5 \times \Delta_{5f} &= \Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_2 + \Sigma_4 \\ \Gamma_{2'} \times L_1 &= L_{2'} \\ L_{3'} \times \Gamma_{25'} &= L_{1'} + L_{2'} + 2L_{3'} \\ \Lambda_1 \times \Gamma_{2'} &= \Lambda_1 \\ \Lambda_3 \times \Gamma_{25'} &= \Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3 \\ L_1 \times L_{1f} &= X_1 + X_3 \\ \Lambda_1 \times \Lambda_{1f} &= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_5 \\ X_1 \times X_1 &= X_2 \times X_2 = \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{25'} + \Gamma_{2'} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{15} \\ X_1 \times X_3 &= X_1 \times X_4 = X_2 \times X_3 = X_2 \times X_4 = \Gamma_{15'} + \Gamma_{25'} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25} \\ X_3 \times X_3 &= X_4 \times X_4 = \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{25'} + \Gamma_{1'} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{25} \\ X_1 \times X_2 &= \Gamma_2 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{1'} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{25} \\ X_3 \times X_4 &= \Gamma_2 + \Gamma_{2'} + \Gamma_{12} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{15} + \Gamma_{15'} \\ \Gamma_{25'} \times \Delta_1 &= \Delta_5 + \Delta_{2'} = \Gamma_{15} \times \Delta_{2'} = \Gamma_{15'} \times \Delta_2 = \Gamma_{25} \times \Delta_{1'} \\ \Gamma_{25'} \times \Delta_{2'} &= \Delta_5 + \Delta_1 = \Gamma_{25} \times \Delta_2 = \Gamma_{15} \times \Delta_1 = \Gamma_{15'} \times \Delta_{1'} \\ \Gamma_{25'} \times \Delta_5 &= \Delta_5 + \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{2'} + \Delta_{1'} = \Gamma_{25} \times \Delta_5 = \Gamma_{15} \times \Delta_5 = \Gamma_{15'} \times \Delta_5 \\ \Gamma_{25'} \times \Delta_{1'} &= \Delta_5 + \Delta_2 = \Gamma_{25} \times \Delta_1 + \Gamma_{15'} \times \Delta_{2'} = \Gamma_{15} \times \Delta_2 \\ \Gamma_{25'} \times \Delta_2 &= \Delta_5 + \Delta_{1'} = \Gamma_{25} \times \Delta_{2'} = \Gamma_{15'} \times \Delta_1 = \Gamma_{15} \times \Delta_{1'} \end{aligned}$$

Литература

1. R. J. Elliott, R. Loudon, J. Phys. Chem. Solids **15**, 146 (1960).
2. J. R. Haynes, M. Lax, W. F. Flood, J. Phys. Chem Solids **8**, 392 (1959).
3. B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar, Phys. Rev. **111**, 747 (1958); **113**, 1696 (1959).
4. C. Benoit à la Guillaume, O. Parodi, Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960 (Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1961), p. 426.
5. D. K. Stevens, J. W. Cleland, J. H. Crawford, H. C. Schweinler, Phys. Rev. **100**, 1084 (1955);
E. M. Conwell, Phys. Rev. **99**, 1195 (1955);
M. Pollak, Phys. Rev. **111**, 798 (1958).
6. G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. F. Quarrington, V. Roberts, Phys. Rev. **108**, 1377 (1957).
7. R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
8. J. R. Haynes, M. Lax, W. F. Flood, Proceedings of the Prague Conference on Semiconductors (см. [4]), p. 423.
9. C. Herring, J. Franklin Inst. **233**, 525 (1942).
10. F. Hund, Z. Physik **99**, 119 (1936).
11. J. C. Phillips, Phys. Rev. **112**, 685 (1958).
12. F. Herman, J. Phys. Chem. Solids **8**, 405 (1959).
13. B. N. Brockhouse, Phys. Rev. Letters **2**, 256 (1959).

ВЛИЯНИЕ ИНВЕРСИИ ВРЕМЕНИ НА ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СВЯЗЫВАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ТОЧКИ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

(Международная конференция по физике полупроводников, Эксетер, 1962)

Рассматриваются правила отбора для переходов между состояниями с волновыми функциями ψ^j и φ^i , причем последняя *связана* с функцией, получающейся из первой в результате инверсии времени: $K\psi^j = \psi^i$. Учет инвариантности относительно инверсии времени делает эти правила более жесткими. Полагая $\varphi^i = QK\psi^j$, где Q — некоторый элемент пространственной группы, можно получить правила отбора для матричных элементов, связывающих точку k с произвольными точками звезды вектора $-k$. В качестве произведения характеров представлений $(Qj)^*$ и j берется симметричное или антисимметричное произведение — в зависимости от поведения возмущения при инверсии времени и эрмитовском сопряжении, а также от того, каков спин системы — целый или полуцелый. При междолинном рассеянии в германии соображения симметрии сами по себе запрещают представления X_2 и X_4 ; при учете инверсии времени запрещается также представление X_3 ; представление же X_1 остается разрешенным (оно отвечает вырожденным фононам типа LO и LA). В кремнии при переходе в соседнюю долину условия симметрии запрещают представления Σ_2 и Σ_3 , инверсия времени — представление Σ_4 . Остается представление Σ_1 — невырожденная смесь LA и TO , поляризованных перпендикулярно к плоскости долин. Рассматривается возможное влияние правил отбора, связанных с инверсией времени, на не прямые оптические переходы в кремнии.

1. Введение

В настоящей статье мы покажем с помощью элементарных прямых методов, что инверсия времени приводит к дополнительным правилам отбора при междолинном рассеянии в германии и кремнии. Далее будет развита теоретико-групповая техника, пригодная и для исследования вырожденных случаев. Применим оператор инверсии времени к обычному тройному произведению характеров, появляющемуся при нахождении правил отбора. Тогда произведение характеров начального и конечного состояний заменится на симметричное или антисимметричное

произведение *) в зависимости от знака в правой части следующего равенства:

$$a \equiv fK^2 = \pm 1. \quad (1.1)$$

Величина $f = \pm 1$ описывает поведение потенциала возмущения V при комбинированном преобразовании F , состоящем из эрмитовского сопряжения * и инверсии времени K :

$$\bar{V} \equiv FVF^{-1} \equiv KV^*K^{-1} = fV. \quad (1.2)$$

Собственные значения K^2 равны ± 1 в зависимости от того, меняется или не меняется знак волновой функции системы при вращении на 360° , $K^2 = (-1)^n$, где n — число частиц с полуцелым спином, входящих в систему.

Далее эта процедура объединяется с техникой, предложенной в работе [4]**) для рассмотрения пространственных групп и правил отбора, связывающих различные точки зоны Бриллюэна.

2. Непосредственный метод

2.1. Междолинное рассеяние в германии

Дно зоны проводимости германия лежит в точке $L = (\pi/a)(1, 1, 1)$. Волновая функция электрона там имеет симметрию L_1 (см. рис. 1 в [4]). Как можно показать, для электронных переходов между исходной L и преобразованной L_i долинами справедливо соотношение

$$L_1 \times L_{1i} = X_1 + X_3. \quad (2.1)$$

Здесь представление X_1 соответствует вырожденным продольным акустическим и продольным оптическим фононам, а представление X_3 — поперечным акустическим фононам с волновым вектором $q = (2\pi/a)(1, 0, 0)$ (см. [4], рис. 4). Покажем теперь, что последнее представление, X_3 , запрещено, т. е. что

$$\int \delta_{2x}\psi_L(\mathbf{r}) V(X_3, \mathbf{r}) \psi_L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.2)$$

Здесь $\delta_{2x}\psi_L(\mathbf{r})$ есть волновая функция электрона в долине около точки $(1, -1, -1)$. Матричный элемент (2.2) равен нулю, так как функция $[\delta_{2x}\psi(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})$ не меняет знака при двукратном повороте вокруг оси x , δ_{2x} , в то время как потенциал взаимодействия электронов с фононами симметрии X_3 , $V(X_3, \mathbf{r})$, меняет знак при таком вращении. (Характер элемента δ_{2x} в двумерном представлении X_3 равен -2 ; см. табл. 7 работы [4].)

*) Эти понятия определяются в работах [1, 2] и подробно рассматриваются в подготавливаемой к печати книге [3].

***) Мы будем пользоваться обозначениями, принятыми в [4].

2.2. Междолинное рассеяние в кремнии

Электронный переход из точки $\Delta = (k, 0, 0)$ в точку $\Delta_i^* = (0, -k, 0)$ описывается матричным элементом

$$\int \rho_{\bar{x}y} \psi_{\Delta}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\Delta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Ранее было получено следующее правило отбора:

$$\Delta_1 \times \Delta_{1i} = \Sigma_1 + \Sigma_4. \quad (2.4)$$

Выражение $[\rho_{\bar{x}y} \psi_{\Delta}(\mathbf{r})] \psi_{\Delta}(\mathbf{r})$ не меняет знака при преобразованиях $\rho_{\bar{x}y}$, в то время как представление Σ_4 — нечетное (см. [4], [3], табл. 10). Следовательно, это представление запрещено. Разрешено лишь взаимодействие с фононами типа Σ_1 (это смесь LA и $TO_{\parallel z}$ — продольных акустических и поперечных оптических, поляризованных вдоль оси z).

2.3. Непрямые оптические переходы в кремнии

В работе [5] не удалось обнаружить оптических переходов с участием продольных акустических фононов (LA). Тем не менее эти фононы (с симметрией Δ_1), по-видимому, могут принимать участие в электронных переходах из минимума в точке Δ_1 в состоянии Γ_{15}^- в точке $k = 0$ (см. [4], рис. 3). Действительно,

$$\Gamma_{15}^- \times \Delta_1 = \Delta_1 + \Delta_5 = LA + (TO + TA) \quad (2.5)$$

или

$$\Delta_1^* \times \Delta_1 = \Gamma_1^+ + \Gamma_{12} + \Gamma_{15}^- \quad (2.6)$$

(см. формулу (37) и табл. 11 в [4]).

Матричный элемент можно записать в виде

$$\int \psi(\Gamma_{15}^-)^* V(-\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}) d\mathbf{r} = \int [IV(\mathbf{k}, \mathbf{r})] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi(\Gamma_{15}^-, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

I — оператор инверсии. Поскольку функции $V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ преобразуются по одному и тому же одномерному неприводимому представлению Δ_1 , есть смысл — для симметрии — заменить $V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ на $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Тогда мы можем утверждать, что выражения $[I\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})]\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi(\Gamma_{15}^-, \mathbf{r})$ — соответственно четное и нечетное относительно инверсии I (на что и указывает знак минус).

Однако справедливость условия

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{r})/\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \text{четное (или вещественное)} \quad (2.8)$$

не может быть установлена с помощью соображений симметрии. Соотношение (2.8) приближенно справедливо для малых значе-

ний k , так как при этом все функции Δ_1 переходят в нечетную функцию Γ_{15}^- . Оно может также оказаться приблизительно правильным и для значений k больших, чем могло бы показаться на первый взгляд, так как на границе зоны в точке X_1 уровни Δ_1 и $\Delta_{2'}$ пересекаются плавно и с ненулевым наклоном.

Ситуация не становится легче, если предположить, что минимум лежит в точке X , так как произведение представлений $X_1 \times X_1$ содержит представление Γ_{15}^- (см. [4], табл. 11), а состояния Δ_1 не имеют определенной четности в точке X .

Можно заключить, таким образом, что мы нашли возможную причину малой интенсивности излучения с участием фоонов типа LA . Однако вполне удовлетворительное объяснение должно основываться скорее на физических, а не на теоретико-групповых соображениях.

3. Представления симметричных произведений

Все примеры, рассмотренные выше, можно записать в виде

$$\int \psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\nu}^j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}, \quad (3.1)$$

где

$$\psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) = Q\psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

и

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.3)$$

Мы ввели здесь нелокальный (может быть) потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, так как все предыдущие соображения в равной мере применимы и в отсутствие условия локальности (3.3); надо лишь, чтобы выполнялось условие симметрии

$$V(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.4)$$

Используемый выше прямой метод удобен, в основном, для одномерных представлений. Его, однако, можно обобщить и сформулировать на языке теории групп. Для этой цели вместо обычного произведения представлений, базисом которого служат функции $\psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^j(\mathbf{r}')$, надо рассмотреть симметричные (антисимметричные) произведения [1—3] *) с базисом

$$\psi_{\mu\nu}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} [\psi_{\mu}^i(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^j(\mathbf{r}') + a\psi_{\mu}^i(\mathbf{r}') \psi_{\nu}^j(\mathbf{r})]. \quad (3.5)$$

Здесь $a = \pm 1$.

*) См. также Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1. Нерелятивистская теория. Изд. 2-е, Физматгиз, 1963. — Прим. ред.

Характеры этих представлений проще всего найти с помощью соотношений

$$\chi^{QI \times I}(R)_a = \sum_{\mu\nu} \{ \psi_\mu^I(r) \psi_\nu^I(r), R\psi_{\mu\nu}^a(r, r') \} = \quad (3.6)$$

$$= \frac{1}{2} \chi^I(R) \chi^I(R) + \frac{1}{2} a \sum_{\mu\nu} D'_{\nu\mu}(RQ) D'_{\mu\nu}(Q^{-1}R); \quad (3.7)$$

$$\chi^{QI \times I}(R) = \frac{1}{2} \chi^I(R) \chi^I(R) + \frac{1}{2} a \chi^I(R^2), \quad (3.8)$$

где

$$\chi^I(R) \equiv \chi^I(Q^{-1}RQ) = \chi^I(R). \quad (3.9)$$

На последнем этапе (3.9) было сделано предположение, что Q есть элемент группы. Конечный результат — такой же, как и для обычного симметричного произведения (когда $\psi_\mu^I \equiv \psi_\mu^I$). Действительно, оператор Q просто меняет нумерацию базисных векторов ψ_μ^I , в то время как выражения для характеров отражают свойства самого рассматриваемого пространства и от названной нумерации не зависят.

Равенство (3.6) отвечает краткой форме записи, при которой игнорируется неортонормированность функций $\psi_{\mu\nu}^a$. Этот прием, однако, был строго обоснован в книге [3].

4. Инверсия времени *)

Условие инвариантности относительно инверсии времени неявно уже фигурировало в предыдущих рассуждениях, ибо оно предопределяет свойства симметрии потенциала $V(r, r')$. Прежде всего заметим, что потенциал возмущения всегда можно представить в виде суммы слагаемых, четных и нечетных относительно преобразования F равенства (1.2):

$$\bar{V} \equiv FVF^{-1} = fV; \quad f = \pm 1. \quad (4.1)$$

(Поскольку оператор F коммутирует со всеми операторами симметрии, указанное разложение не меняет трансформационных свойств V относительно пространственной группы: функция $V = V^m$ по-прежнему преобразуется по какому-нибудь неприводимому представлению m названной группы.) В отсутствие спина $K = K_0$ — оператору комплексного сопряжения. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \bar{V} &= (V^+)^* = \tilde{V}, & \text{нет спина;} \\ \bar{V}(r, r') &= V(r', r), & \text{нет спина.} \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

*) Это преобразование подробно рассмотрено в [6] и [3].

Следовательно, в отсутствие спина потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ симметричен или антисимметричен — в зависимости от своего поведения при эрмитовском сопряжении и инверсии времени. Часто случается, что потенциал V обладает определенной «четностью» относительно каждого из этих преобразований в отдельности:

$$V^+ = a_H V; \quad KVK^{-1} = a_T V; \quad (4.3)$$

$$f = a_T a_H. \quad (4.4)$$

Таким образом, в отсутствие спина соответствующие правила отбора получаются с помощью равенства (3.8), в котором следует положить

$$a = f (= a_T a_H). \quad (4.5)$$

5. Спин

В силу антиунитарности оператора инверсии времени K мы имеем (векторы в абстрактном гильбертовом пространстве обозначаются через Ψ , а соответствующие им волновые функции уравнения Шредингера — через ψ)

$$V_{\mu\nu}^{ij} \equiv (\Psi_\mu^i, V\Psi_\nu^j) = (KV\Psi_\nu^j, K\Psi_\mu^i) = (K\Psi_\nu^j, \bar{V}K\Psi_\mu^i) = \bar{V}_{\nu\mu}^{ji} \quad (5.1)$$

или

$$V_{\mu\nu}^{ij} = fV_{\nu\mu}^{ji}. \quad (5.2)$$

С учетом (4.1) равенство (5.2) связывает амплитуды вероятности прямого и обратного переходов. Оно влечет за собой известные ограничения, только если в правой и левой частях его фигурируют одни и те же матричные элементы. Например, так обстоит дело, если

$$\Psi_\mu^i = K\Psi_\mu^j \quad \text{или} \quad K\Psi_\mu^i = K^2\Psi_\mu^j. \quad (5.3)$$

В этом случае равенство (5.2) принимает вид

$$V_{\mu\nu}^{ij} = fK^2V_{\nu\mu}^{ji}. \quad (5.4)$$

Следовательно, матрица $V_{\mu\nu}^{ij}$ симметрична или антисимметрична по индексам $\mu\nu$ — в зависимости от знака величины fK^2 . По этой причине надо взять соответственно симметризованное произведение характеров, полагая

$$a = fK^2. \quad (5.5)$$

В более общем случае

$$\Psi_\mu^i = QK\Psi_\mu^j; \quad K\Psi_\mu^i = QK^2\Psi_\mu^j. \quad (5.6)$$

При этом соотношение между матричными элементами становится более сложным благодаря присутствию оператора Q ; однако при рассмотрении влияния спина величина f по-прежнему заменяется на fK^2 и формула (5.5) остается в силе.

Дополнительное вырождение, связанное с инверсией времени, возникает, если $(K\Psi_\mu^j, \Psi_\nu^j) = 0$ при всех μ и ν . Правила отбора для этого случая можно получить, объявляя оператор V единичным и полагая $f = 1$. Надо лишь сосчитать, сколько раз N единичное представление содержится в $\chi^{j \times j}(R)_a$:

$$N \equiv \frac{1}{2} (A + fK^2B), \quad (5.7)$$

$$A = \frac{1}{g} \sum_R [\chi^j(R)]^2, \quad (5.8)$$

$$B = \frac{1}{g} \sum_R \chi^j(R^2). \quad (5.9)$$

Выпишем значения A , B и N для представлений трёх типов:

		$K^2 = 1$	$K^2 = -1$		
<i>Тип представления</i>	<i>Характеры</i>	A	B	N	N
Вещественное	Вещественные	1	1	1	0
Псевдовещественное	Вещественные	1	-1	0	1
Комплексное	Комплексные	0	0	0	0

$\left. \vphantom{\begin{matrix} A & B & N & N \end{matrix}} \right\} (5.10)$

Обычно дополнительное вырождение возникает при $N = 0$, т. е. для псевдовещественных и комплексных представлений в системе без спина и для вещественных и комплексных представлений в системе со спином.

6. Применения к пространственным группам

В работе [7] рассматривались матричные элементы вида

$$\int \psi_\mu^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}) V(\mathbf{k}'', \mathbf{r})^* \psi_\nu^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \mathbf{k}'' \doteq \mathbf{k} + \mathbf{k}'. \quad (6.1)$$

При этом использовались только элементы группы G_s , составленной из общих элементов групп $G_{\mathbf{k}}$ и $G_{\mathbf{k}'}$. Символ \doteq обозначает равенство с точностью до вектора обратной решетки. Из примеров, приведенных в разделе 2, следует, что инверсия времени дает дополнительную информацию, если (и только если) в группе $G_{\mathbf{k}''}$ существует такой элемент Q , что

$$Q\mathbf{k} \doteq \mathbf{k}'; \quad Q\psi_\mu^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_\mu^j(\mathbf{k}', \mathbf{r}). \quad (6.2)$$

Из условия $Qk'' \doteq k''$ вытекают, далее, соотношения

$$Qk' \doteq k \quad \text{и} \quad Q^2k \doteq k. \quad (6.3)$$

Следовательно, интересующие нас элементы входят в группу $G_s + QG_s$ (новые элементы QG_s представляют векторы k и k'). Как и в работе [4], окажется более удобным работать непосредственно с группой $G_{k''}$; однако наша окончательная формула (6.11) фактически будет содержать только указанные выше элементы G_s и QG_s .

В работе [4] уже отмечалось, что функции $\psi_\mu^i(k', r)\psi_\nu^j(k, r)$ не образуют базиса представления группы $G_{k''}$. Дело в том, что некоторые элементы S названной группы выводят нас за пределы пространства, натянутого на эти функции. В качестве базисных можно взять функции

$$S[\psi_\mu^i(k', r')\psi_\nu^j(k, r)], \quad (6.4)$$

где S пробегает множество элементов группы $G_{k''}$, таких, что

$$G_{k''} = \sum_S SG_s. \quad (6.5)$$

Это — стандартная процедура, с помощью которой можно по соответствующему представлению подгруппы G_s найти представление группы $G_{k''}$ [3]. Пусть S_1 и S_2 суть элементы одного и того же смежного класса. Тогда произведение $S_1 S_2^{-1}$ будет элементом группы G_s и оно не выводит функции $\psi_\mu^i\psi_\nu^j$ за пределы рассматриваемого пространства. Таким образом, надо взять только по одному элементу из каждого смежного класса, и избыточность, описанная в работе [4], не имеет места.

Единственная существенная модификация процедуры, предложенной в [4], связана с тем, что мы должны вычислить характер симметричного (антисимметричного) произведения, $a = \pm 1$. Следуя сокращенному методу (3.6), имеем

$$\begin{aligned} \chi^{(i \times j)}(R)_a &= \sum_{S\mu\nu} \int \int [S\psi_\mu^i(k', r')\psi_\nu^j(k, r)]^* R \times \\ &\times \frac{1}{2} S[\psi_\mu^i(k', r')\psi_\nu^j(k, r) + a\psi_\mu^i(k', r)\psi_\nu^j(k, r')] dr dr' = \quad (6.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_S \chi^i(S^{-1}RS)\chi^j(S^{-1}RS)J(S^{-1}RS) + \\ &+ \frac{1}{2} a \sum_{S\mu\nu} \{\psi_\mu^i(k'), S^{-1}RS\psi_\nu^j(k)\} \{\psi_\nu^j(k), S^{-1}RS\psi_\mu^i(k')\}. \quad (6.7) \end{aligned}$$

Первое слагаемое с точностью до множителя $1/2$ совпадает с правой частью равенства (6) из [4]. Множитель J определяется соотношениями

$$\left. \begin{aligned} J(U) &= 1 \quad \text{при } U \in G_s, \\ J(U) &= 0 \quad \text{в других случаях.} \end{aligned} \right\} \quad (6.8)$$

Действительно, рассматриваемые матричные элементы равны нулю, если только преобразование $S^{-1}RS$ не оставляет векторы k и k' без изменения. Во втором слагаемом первый сомножитель равен нулю, если преобразование $S^{-1}RS$ не переводит вектор k в k' ; второй же сомножитель равен нулю, если это преобразование не переводит вектор k' в k . Иначе говоря, либо преобразование $S^{-1}RS$ должно быть оператором перестановки, либо элемент $S^{-1}RSQ$ должен входить в группу G_s .

Итак, второе слагаемое можно записать в виде

$$\frac{1}{2} a \sum_{S\mu\nu} D_{\mu\nu}^j(Q^{-1}S^{-1}RS) D_{\nu\mu}^j(S^{-1}RSQ) J(S^{-1}RSQ), \quad (6.9)$$

и для характера произведения мы получаем

$$\begin{aligned} \chi^{Q^j \times I}(R)_a &= \frac{1}{2} \sum_S \chi^i(S^{-1}RS) \chi^j(S^{-1}RS) J(S^{-1}RS) + \\ &+ \frac{1}{2} a \sum_S \chi^j \{ (S^{-1}RS)^2 \} J(S^{-1}RSQ). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Очевидно, в сумме по S элемент R последовательно превращается во все элементы своего класса C . Соответственно выражение (6.10), как и в [4], можно представить в более простом виде:

$$\chi^{Q^j \times I}(R)_a = \frac{1}{2} \langle \chi^i(R) \chi^j(R) \rangle_c N(R) + \frac{1}{2} a \langle \chi^j(R^2) \rangle_c N(RQ). \quad (6.11)$$

Здесь

$$\chi^i(R) = \chi^i(Q^{-1}RQ) \neq \chi^i(R), \quad (6.12)$$

$$\langle \chi^i(R) \chi^j(R) \rangle_c = \sum_{R \in BC} \chi^i(R) \chi^j(R) J(R) / \sum_{R \in BC} J(R) \quad (6.13)$$

и

$$N(R) = \sum_S J(S^{-1}RS) = \sum_S \langle S k | R | S k \rangle. \quad (6.14)$$

Согласно [4], в отсутствие избыточности величина N есть число тех точек в звезде вектора $|S k\rangle$, которые в результате

преобразования R либо не изменяются вообще, либо превращаются в эквивалентные точки. Аналогично

$$\langle \chi^j(R^2) \rangle_C = \sum_{R \in BC} \chi^j(R^2) J(RQ) / \sum_{R \in BC} J(RQ). \quad (6.15)$$

Это есть средние по элементам перестановки, входящим в класс C . Далее, величина $N(RQ)$ дается просто выражением (6.14) (с заменой R на RQ) и вычисляется тем же элементарным путем. Чтобы принять во внимание спиновые эффекты, следует положить в (6.11)

$$a = fK^2. \quad (6.16)$$

Для иллюстрации применим формулу (6.11) для исследования междолинных электронных переходов в германии. Соответствующие данные сведены в таблицу; результат совпадает с полученным в разделе 2.

Междолинное рассеяние в германии

R	R^2	$\chi(R^2)$	$R\delta_{2x}$	$N(R\delta_{2x})$	$R^2N(R\delta_{2x})$	$L_1 \times L_{1t}$	$(L_1 \times L_{1t})_+$
$(e 0)$	e	1	δ_{2x}	0	0	4	2
$(\delta_{2x} 0)$	e	1	e	4	4	0	2
$(\delta_{2\bar{y}z} \tau)$	e	1	δ_{2yz}	2	2	-2	0
$(\rho_{\bar{y}z} 0)$	e	1	ρ_{yz}	2	2	2	2
$(i \tau)$	e	1	ρ_x	0	0	0	0

В предпоследнем столбце даны характеры произведений, вычисленные без учета инверсии времени (они взяты из табл. VI работы [4]). Последний столбец относится к симметричному произведению, полученному усреднением двух предыдущих столбцов. Из сравнения с характерами в точке X (см. табл. VI в [4]) следует, что $(L_1 \times L_{1t})_+ = X_1$.

В случае, когда потенциал V преобразуется по представлению V^m группы G_{h^*} , правила отбора получаются из стандартного выражения

$$\frac{1}{h_{h^*}} \sum_{R \in G_{h^*}} \chi^m(R) \chi^{QI \times j}(R)_a. \quad (6.17)$$

Воспользуемся теперь соотношением (6.11), заменяя там R на SRS^{-1} и принимая во внимание равенство $\chi^m(SRS^{-1}) = \chi^m(R)$. Получим вместо (6.17)

$$\frac{1}{2h_s} \sum_R \chi^m(R) [\chi^i(R) \chi^j(R) J(R) + a \chi^i(R^2) J(RQ)]. \quad (6.18)$$

Действительно, сумма по S дает просто множитель $h_{k''}/h_s$, равный отношению порядков группы $G_{k''}$ и G_s в соответствии с формулой (6.5). Выражение (6.18) можно было бы получить и переходя от подгруппы G_s к группе $G_s + QG_s$ вместо $G_{k''}$.

Как известно, при инверсии времени K меняется знак вектора k . Пусть теперь то же происходит и в результате преобразования Q . Тогда система функций $QK\Psi'_\mu$ будет описывать состояния, вырожденные с Ψ'_ν и не зависящие от них, если $(QK\Psi'_\mu, \Psi'_\nu) = 0$. В этом случае следует повторить те же рассуждения, что и при выводе формулы (5.7) (при $f = 1$):

$$V = \chi^m(R) = 1,$$

$$A = \frac{1}{h_k} \sum [\chi^j(R)]^2 J(R), \quad (6.19)$$

$$B = \frac{1}{h_k} \sum \chi^j(R^2) J(RQ) = +1, -1 \text{ или } 0. \quad (6.20)$$

Это есть правило отбора, в котором $k' \doteq -k$, $k'' \doteq 0$; элементы R , входящие в выражение для B , суть отражения $Rk \doteq -k$, допускаемые полной пространственной группой QG_k . Пользуясь теперь выражениями (6.19) и (6.20) для A и B , мы можем сохранить в силе всю таблицу (5.10); равенство (6.20) при этом есть не что иное, как критерий, предложенный Херрингом [7] для классификации представлений.

При $a = fK^2$ выражение (6.18) можно переписать в виде

$$\frac{1}{2h_s} \sum_R [\chi^m(R) \chi^i(R) \chi^j(R) J(R) + \chi^m(RF) K^2 \chi^j(R^2) J(RQ)]. \quad (6.21)$$

Здесь использовано равенство

$$\chi^m(RF) = f\chi^m(R). \quad (6.22)$$

Соотношение (6.21), однако, остается в силе и в случае, если V^m представляет собой сумму частей, отвечающих различным значениям F , т. е. если отказаться от условия (6.22).

Е. Блаунт (частное сообщение) отметил, что оператор F линейен, так что элемент QF можно добавить к группе G стандартными методами (надо перейти от G к группе QFG). Блаунт получил выражение (6.21), непосредственно вычисляя характер

$$\chi^{QI \times I}(RF) = K^2 \chi^j(R^2) J(RQ), \quad (6.23)$$

причем $R \in QG$.

Выражение (6.21) можно получить также, прямо рассматривая поведение матричных элементов

$$V_{\mu\nu} = (QK\Psi_{\mu}^j, V^m\Psi_{\nu}^j) \quad (6.24)$$

при вращениях R . Такой вывод будет дан в другом месте [3].

Литература

1. В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
2. Л. Хамермеш, Теория групп и ее применения к физическим проблемам, Изд. «Мир», 1966.
3. М. Лах, Symmetry Principles in Solid State Physics (готовится к печати).
4. М. Лах, J. Hopfield, Phys. Rev. **124**, 115 (1961). (См. перевод в этом сборнике, статья № 16.)
5. J. R. Hayes, M. Lax, W. F. Flood, J. Phys. Chem. Solids **8**, 392 (1959).
6. Е. Вигнер, Теория групп и ее применения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.
7. С. Херринг, Phys. Rev. **124**, 115 (1937).