

7. Разложение представлений на неприводимые (приведение представлений)

В приложениях теории групп часто оказывается известным какое-то приводимое представление группы (например, полученное путем применения операций симметрии к некоторой пробной функции) и нужно разложить это представление на неприводимые. Оказывается, что для решения этой задачи достаточно знать характеры неприводимых представлений. Пусть некоторое представление распадается на неприводимые представления $D^{(i)}(R)$, причем каждое из них встречается в разложении a_i раз. Записывая соответствующие матрицы в приведенной форме, т. е. в виде

$$\begin{bmatrix} D_{11}^{(1)} & D_{12}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{21}^{(1)} & D_{22}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{11}^{(3)} & D_{12}^{(3)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{21}^{(3)} & D_{22}^{(3)} \end{bmatrix},$$

нетрудно показать, что характер рассматриваемого приводимого представления равен

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi^{(i)}(R).$$

Умножим обе части этого равенства на $\chi^{(j)*}(R)$ и просуммируем по R . Применяя теорему ортогональности для характеров [см. (1.7)], получаем

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(j)*}(R) \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_{\rho} g_{\rho} \chi^{(j)*}(\rho) \chi(\rho),$$

что и решает задачу о разложении представления на неприводимые представления. Это разложение часто записывают в виде

$$D(R) = \sum_j a_j D^{(j)}(R).$$

§ 5. ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

Чтобы пояснить абстрактные понятия теории групп, мы приведем в этом параграфе некоторые приложения. Идея и методы теории групп используются в дальнейшем во многих местах этой книги.

1. Понижение симметрии

Если в результате деформации системы или введения в нее некоторого потенциала ее симметрия понижается, то число операций симметрии, переводящих систему в себя, уменьшается. Получающаяся при этом меньшая совокупность операций симметрии называется *подгруппой* исходной группы. Матрицы любого неприводимого представления группы определяют также некоторое представление подгруппы (для этого, конечно, достаточно оставить лишь матрицы, соответствующие элементам подгруппы), но это представление подгруппы может оказаться *приводимым*. В этом случае деформация системы уменьшает степень вырождения, связанного с симметрией. Разлагая представление на неприводимые, мы можем выяснить природу соответствующего расщепления уровней.

В качестве примера рассмотрим треугольную молекулу, помещенную в магнитное поле, перпендикулярное ее плоскости. Рассмотрим сначала операции симметрии измененной задачи. Отражения меняют направление магнитного поля на противоположное, поэтому если гамильтониан зависит от магнитного поля, то он может быть неинвариантным при отражениях. С другой стороны, вращения вокруг оси, направленной вдоль магнитного поля, не изменяют гамильтониан. Поэтому в данном случае подгруппа состоит из преобразований E , C_1 и C_2 . Пользуясь полученными выше правилами, основанными на соотношении ортогональности, заключаем, что подгруппа имеет три одномерных неприводимых представления и является абелевой группой. Заметим далее, что все элементы этой группы можно представить как степени одного из ее элементов: C^3 , C и C^2 . Группа, обладающая таким свойством, называется *циклической группой*. Любая циклическая группа, очевидно, является абелевой. Таблица характеров рассматриваемой группы, совпадающая в данном случае с таблицей неприводимых представлений, имеет вид

	E	C_1	C_2
L_1	1	1	1
L_2	1	$e^{2\pi i/3}$	$e^{4\pi i/3}$
L_3	1	$e^{-2\pi i/3}$	$e^{-4\pi i/3}$

Неприводимые представления циклической группы всегда имеют такой периодический вид. Нетрудно проверить, что выписанные представления имеют соответствующую таблицу умножения, следовательно, они являются правильными неприводимыми представлениями этой группы.

Рассмотрим представление изучаемой подгруппы, индуцированное двумерным неприводимым представлением всей группы тре-

угольника, характеры которого равны

$$\frac{\Lambda_3}{\Lambda_3} \begin{vmatrix} E & C_1 & C_2 \\ 2 & -1 & -1 \end{vmatrix}$$

Посмотрим, каким образом внешнее магнитное поле расщепляет два вырожденных состояния треугольной молекулы, принадлежащих этому неприводимому представлению. Волновые функции этих состояний преобразуются друг через друга под действием трех операций подгруппы согласно представлению с таблицей характеров 2, -1, -1. Если, выбирая подходящие линейные комбинации, можно получить состояния, не переходящие друг в друга под действием операций подгруппы, то у нас нет никаких оснований ожидать, что эти состояния являются вырожденными. Указанные линейные комбинации, разумеется, соответствуют некоторому унитарному преобразованию нашего приводимого представления.

Применяя сформулированное выше правило разложения представления на неприводимые, при помощи таблицы характеров находим коэффициенты неприводимых представлений

$$\begin{aligned} a_1 &= 0, \\ a_2 &= \frac{2 - e^{-2\pi i/3} - e^{-4\pi i/3}}{3} = 1, \\ a_3 &= \frac{2 - e^{2\pi i/3} - e^{4\pi i/3}}{3} = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, мы убедились, что вырождение исчезло (у подгруппы нет двумерных представлений) и что состояния, которые были вырожденными, теперь симметричны относительно преобразований L_2 и L_3 .

Посмотрим еще, как все это описывается на языке волновых функций. Представление Λ_3 описывает преобразование собственных состояний в отсутствие магнитного поля. При построении эквивалентного ему представления мы все еще не учитывали влияния магнитного поля на состояния. Когда мы включаем сколь угодно малое поле, то группа симметрии уменьшается, и при преобразованиях подгруппы каждое из двух состояний переходит в себя. Симметрия теперь не требует, чтобы существовало вырождение. Конечно, возможно, что существует случайное вырождение. В этом случае приводимое представление может описывать вырожденные состояния. В общем случае, однако, нет никаких оснований предполагать, что состояния модифицированного гамильтониана будут случайно вырожденными.

Аналогичное расщепление происходит, если поместить атом в кристаллическую решетку. В этом случае первоначальная полная сферическая симметрия (любые вращения и отражения) уменьшает-

ся до симметрии, определяемой расположением атомов, окружающих в решетке данный атом. Например, пятикратно вырожденные d -состояния свободного атома расщепляются при помещении его в кубическую решетку на двукратно и трехкратно вырожденные. Чтобы показать это, необходимо сначала расширить класс рассматриваемых нами групп, включив в него бесконечную непрерывную группу вращений трехмерного пространства. Учет отражений для наших целей не существен, так что мы ограничимся рассмотрением группы чистых вращений. Теорию представлений непрерывной группы вращений можно построить аналогично теории представлений дискретных групп, которая была кратко изложена выше. Здесь мы ограничимся тем, что приведем один или два простых результата этой теории.

Бесконечная непрерывная группа вращений содержит бесконечное число классов. Вращения на одинаковые углы всегда входят в один и тот же класс независимо от направления оси вращения. Перенумеруем неприводимые представления индексом l . При заданном значении l характер, соответствующий классу вращений на угол φ , равен

$$\chi^{(l)}(\varphi) = \sum_{m=-l}^l e^{im\varphi}. \quad (1.8)$$

Характер единичного элемента, очевидно, совпадает с размерностью представления, и, как видно из формулы (1.8), он равен $2l + 1$. Базис l -го неприводимого представления образуют сферические гармоники $Y_l^m(\theta, \varphi)$. При заданном l индекс m может принимать $2l + 1$ значений, причем соответствующие $2l + 1$ функций Y_l^m преобразуются при вращениях друг через друга. d -состояния свободного атома, очевидно, принадлежат неприводимому представлению с $l = 2$. Характеры этого представления можно найти по формуле (1.8).

Чтобы описать расщепление уровней в поле кубического кристалла, необходимо также найти характеры неприводимых представлений группы симметрии куба. Так как эта группа очень часто встречается в физике твердого тела, мы выпишем таблицу ее характеров в явном виде.

Как было указано раньше, группа преобразований симметрии, переводящих куб в себя, содержит 48 элементов. Выделим подгруппу собственных вращений (включая тождественное преобразование), содержащую 24 элемента. Помимо этих преобразований группа куба содержит элементы, каждый из которых можно представить как произведение собственного вращения на инверсию, но нам эти преобразования не понадобятся. Группа всех преобразований симметрии куба обозначается символом O_h , подгруппу собственных вращений обычно обозначают просто как O . Таблица характеров

группы O имеет вид

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0
Γ'_{15}	3	0	-1	-1	1
Γ'_{25}	3	0	-1	1	-1

Здесь все преобразования, кроме единичного, являются вращениями, на что и указывает символ C . Индекс при букве C указывает на величину угла вращения; так, преобразование C_3 есть вращение на 120° (вращение вокруг оси третьего порядка). Восемь таких преобразований соответствуют вращениям куба вокруг его диагоналей, направленных по $[111]$ и т. д. Преобразования $3C_2$ — это три вращения второго порядка (на угол 180°) вокруг осей $[100]$ и т. д. Преобразования $6C_2$ — это вращения второго порядка вокруг шести осей $[110]$ и т. д. Преобразования $6C_4$ — вращения четвертого порядка по часовой стрелке и против часовой стрелки вокруг трех осей $[100]$ и т. д. Символом Γ обычно обозначают представления групп O и O_h , причем индекс 1 обозначает единичное представление, а остальные индексы и штрихи соответствуют обозначениям Боукарта, Смолуховского и Вигнера [4]. Мы находим, что группа O имеет два одномерных, два трехмерных и одно двумерное представления.

Теперь, пользуясь формулой (1.8), нетрудно построить характеры d -состояний ($l = 2$) для вращений, входящих в группу симметрии куба. Для E , $8C_3$, $3C_2$, $6C_2$ и $6C_4$ найдем соответственно значения характеров, равные 5, -1 , $+1$, $+1$ и -1 . Пользуясь полученными выше правилами, можно показать, что пятимерное представление разлагается на представления Γ_{12} и Γ'_{25} , т. е. d -состояние расщепляется полем кубического кристалла на двукратно вырожденные и трехкратно вырожденные состояния. Представления Γ_{12} и Γ'_{25} часто называют d -подобными представлениями группы куба. Трехкратное вырождение p -состояний кубической симметрии не снимает, и эти состояния преобразуются по Γ'_{15} . Поэтому представление Γ'_3 часто называют p -подобным; по аналогичным причинам Γ_1 называют s -подобным представлением.

2. Колебательные состояния

Займемся теперь приложением математических методов теории групп к задаче совершенно иного типа. Это — классическая задача о колебаниях гармонической системы, которую мы будем решать физически наглядным способом.

Рассмотрим совокупность атомов, связь между которыми имеет гармонический характер. Смещение системы из положения равновесия в любой момент времени можно описать, задав компоненты смещений атомов x_1, x_2, \dots, x_N . Обычно набор этих компонент содержит по три компоненты смещений для каждого атома системы. Другой способ определения смещений системы из положения равновесия состоит в том, что задают значения обобщенных координат Q_i , которые связаны с координатами x_i унитарным преобразованием

$$Q_i = \sum_j U_{ij} x_j$$

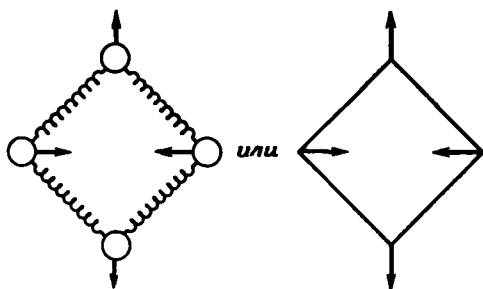
Если известны значения Q_i в данный момент времени, то величины смещений в этот момент можно найти с помощью обратного преобразования. Вспоминая, что матрица, обратная матрице U , есть просто U^+ , получаем

$$x_i = \sum_j U_{ji}^* Q_j.$$

Особенно удобны обобщенные координаты, называемые *нормальными координатами* и соответствующие нормальным модам колебаний системы (или собственным колебаниям). Нормальные координаты изменяются со временем по синусоидальному закону с частотами, равными частотам соответствующих нормальных мод (или собственным частотам системы). Если возбуждена только одна нормальная мода, то все смещения x_i изменяются по синусоидальному закону с одинаковыми частотами. Они определяются выражением

$$x_i(t) = U_{ji}^* Q_j(0) (\cos \omega_j t - \operatorname{tg} \varphi_j \sin \omega_j t). \quad (1.9)$$

Здесь $Q_j(0)$ есть значение Q_j при $t = 0$, ω_j — угловая частота данной моды, а φ_j — ее фаза в момент $t = 0$. Мы можем характеризовать



Ф и г. 14. Схема для одной из мод колебаний квадратной молекулы.

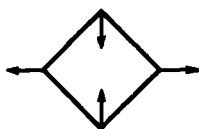
Векторами показаны смещения атомов в нулевой момент времени в случае, когда возбуждена только эта мода.

j -ю моду заданием матричных элементов U_{ji}^* при любых значениях i — от 1 до N .

Полезно делать это графически: нарисовать схематическое изображение рассматриваемой системы и указать на этой схеме направления векторов с компонентами $x_i = U_{ji}^*$. Такая схема для

некоторой конкретной моды колебаний четырехатомной молекулы изображена на фиг. 14. Схему такого типа можно было бы назвать *диаграммой смещений*. Если все атомы сдвинуть на векторы смещения, указанные на диаграмме, и затем в момент $t = 0$ отпустить (не придавая им начальной скорости), то движение системы будет определяться выражением (1.9), в котором отлично от нуля только одно значение $Q_j(0)$, а фаза φ_j равна нулю. Движение системы будет таким в том случае, если мы возбудим в ней единственное нормальное колебание. Диаграмма изображает вид соответствующей моды особенно наглядно.

Теперь покажем, как применять соображения симметрии для изучения нормальных колебаний. Пусть R — преобразование симметрии, переводящее молекулу в себя. Представим, что молекула выведена из состояния равновесия, как указано на фиг. 14, и выполним преобразование R . Возьмем, например, в качестве R поворот на 90° по часовой стрелке. Тогда диаграмма на фиг. 14 перейдет в диаграмму

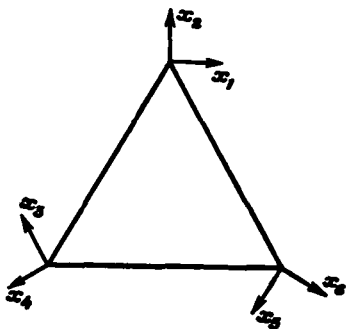


Можно считать, что диаграмма описывает некоторую новую деформацию системы. Очевидно, что частота колебания, возбужденного этой деформацией, будет такой же, как и частота колебаний в случае деформации, представленной на фиг. 14. Если новая мода колебаний эквивалентна первоначальной, как это имеет место в данном случае (с точностью до изменения знака), то мы не узнаем ничего нового. Однако если новая мода отличается от исходной, то мы получим в результате некоторое новое нормальное колебание, частота которого равна частоте первого. Как и в квантовой механике, возникает вырождение, с необходимостью вытекающее из наличия симметрии. Таким образом, если все нормальные координаты не изменяются или переходят в эквивалентные координаты при операциях симметрии, то следует ожидать, что спектр колебаний невырожден. Если же некоторые нормальные координаты переходят при операциях симметрии друг в друга, то мы заключаем, что соответствующие нормальные колебания будут вырожденными.

Это утверждение можно сформулировать несколько иначе. Допустим, что мы нашли унитарное преобразование от координат смещений к нормальным координатам (что эквивалентно полному решению задачи). Нормальные координаты невырожденных мод при операциях симметрии не должны изменяться, или, иными словами, они должны принадлежать одномерным неприводимым представлениям. С другой стороны, координаты вырожденных мод могут пре-

образовываться друг через друга. Выбирая подходящие линейные комбинации вырожденных мод (любые ортогональные линейные комбинации вырожденных нормальных мод также суть нормальные моды), можно прийти к новым нормальным координатам, преобразующимся по неприводимым представлениям.

Это позволяет нам выяснить характер вырождения нормальных колебаний системы, не решая задачи о нахождении этих колебаний. Это возможно потому, что, как показано выше, нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям, а эти



Ф и г. 15. Система координат, в которой задаются смещения атомов треугольной молекулы.

представления можно сразу получить, используя теорию групп. При этом может остаться некоторая неопределенность лишь в том случае, если две совокупности нормальных колебаний (вырожденные или нет) преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению. Одни лишь соображения симметрии не позволяют отделить такие моды. Проще всего это увидеть на примере.

Метод приведения координат к нормальной форме совершенно очевиден. Мы проиллюстрируем его на примере плоской молекулы треугольной формы. Разместим систему координат для каждого атома так, как это указано на фиг. 15. Смещение, скажем, верхнего атома определяется заданием его компонент в направлениях осей x_1 и x_2 . Численные значения этих компонент обозначим буквами x_1 и x_2 . Смещения всех атомов молекулы описываются шестимерным вектором-столбцом. Такие векторы-столбцы образуют базис для шестимерного представления группы симметрии молекулы. Мы построим это представление, введя в рассмотрение некоторый специальный набор смещений для каждого атома молекулы. Например, для C_2 — поворота на 120° — возьмем деформированную молекулу и повернем ее на 120° . По отношению к старой системе координат, которая остается неизменной, мы получаем таким образом некоторый новый набор смещений. Так, смещение верхнего атома молекулы в направлении x_2 будет теперь выглядеть как смещение нижнего левого атома в направлении x_4 . Обозначим смещения после такого поворота на 120° штрихованными буквами, а до поворота —

нештрихованными. В этих обозначениях мы получили $x'_4 = x_2$. В более общем виде вектор-столбец x' выражается через вектор-столбец x с помощью матрицы, которую для преобразования C_2 обозначим как $D_{ij}(C_2)$. Таким образом, в матричных обозначениях имеем

$$x'_i = \sum_j D_{ji}(C_2) x_j.$$

Матрицы $D_{ij}(R)$ образуют представление группы симметрии молекулы. Переход от вектора смещений к нормальным координатам соответствует некоторому унитарному преобразованию от данного представления к эквивалентному. Нам нужно разложить представление D на неприводимые, для чего, как обычно, сначала найдем его характеры.

Искомые характеры проще всего получить с помощью диаграмм. Характеры определяются лишь диагональными элементами матрицы, т. е. ненулевой вклад в них могут дать лишь те элементы, которые связывают смещения x_1 и x'_i . В случае описанного выше поворота на 120° все атомы переставляются так, что штрихованное смещение одного атома связано с нештрихованным смещением другого атома. Все диагональные элементы матрицы поэтому равны нулю, и мы заключаем, что для всех вращений характеры равны нулю. При отражении, скажем при отражении относительно вертикально расположенной высоты треугольника, два атома — нижний левый и нижний правый — переставляются, так что матричные элементы с $i = 3, \dots, 6$ не дают вклада в характер. С другой стороны, верхний атом при данном отражении остается на месте, и диагональные элементы для первой и второй компонент отличны от нуля. В частности, смещение x_1 меняет знак, откуда следует, что $D_{11}(\sigma) = -1$. Смещение же x_2 не изменяется и поэтому $D_{22}(\sigma) = +1$. Поскольку других ненулевых диагональных элементов нет, то, складывая $D_{11}(\sigma)$ и $D_{22}(\sigma)$, получаем, что характеры равны нулю и для отражений. При тождественном преобразовании смещения, очевидно, не изменяются, так что все диагональные элементы равны единице и характер равен 6. Выпишем полученную таблицу характеров

	E	3σ	$2C$
Λ	6	0	0

Пользуясь этой таблицей характеров неприводимых представлений группы треугольника, мы можем теперь разложить матрицу преобразования на неприводимые представления:

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3.$$

Таким образом, колебания треугольной молекулы, обладающей шестью степенями свободы, распадаются на 2 невырожденных

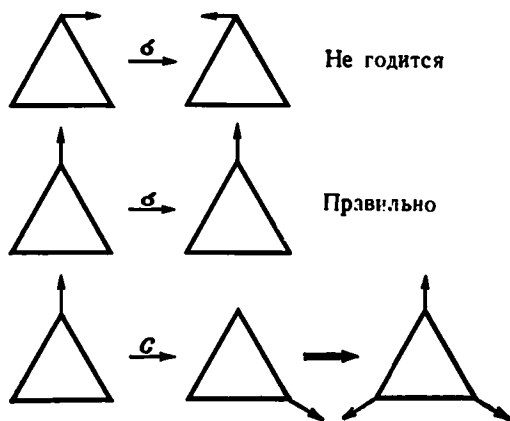
нормальных колебания и две системы двукратно вырожденных колебаний. Если исключить возможность случайного вырождения, этот результат однозначен.

Мы получили искомый результат. Теперь продвинемся несколько дальше и попытаемся найти еще и форму нормальных колебаний. Оказывается, что эта задача полностью решается для невырожденных нормальных колебаний, но в случае двукратно вырожденных мод, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению, остается некоторая неопределенность. Для данной цели необходимо, конечно, знать явный вид неприводимых представлений, и мы используем неприводимые представления, полученные выше. Если бы мы воспользовались другими двумерными неприводимыми представлениями, эквивалентными перечисленным выше, то получили бы другие линейные комбинации вырожденных мод, отличные от тех, которые приводятся здесь. Эти комбинации также давали бы правильное решение задачи, которое фактически эквивалентно получаемому ниже. Обратимся теперь к решению этой задачи.

Нормальное колебание с номером j в x -представлении, очевидно, определяется величинами $x_i = U_{ji}^*$. При различных значениях i эти величины задают смещения отдельных атомов для нормального колебания с единичной амплитудой. Представим, как и раньше, нормальное колебание диаграммой, векторы на которой соответствуют смещениям атомов при j -м нормальном колебании с единичной амплитудой. Задача теперь сводится к построению совокупности таких диаграмм, преобразующихся по соответствующему неприводимому представлению. С этой целью допустим, что какая-нибудь определенная компонента x отлична от нуля, и с помощью преобразования симметрии найдем остальные компоненты.

Рассмотрим сначала неприводимое представление Λ_1 . Допустим, что компонента x_1 вектора смещений отлична от нуля. Мы можем немедленно убедиться, что это предположение несовместимо с преобразованием вектора смещений по неприводимому представлению Λ_1 . Действительно, при отражении относительно вертикальной высоты треугольника смещение x_1 меняет знак и направление соответствующей стрелки меняется на противоположное. Однако преобразование по неприводимому представлению Λ_1 не изменяет моду колебания (тождественное преобразование), откуда мы заключаем, что компонента x_1 должна быть равна нулю. Допустим теперь, что $x_1 = 0$, но компонента x_2 отлична от нуля. При отражении, использованном выше, стрелка x_2 не меняется, и поэтому противоречия с преобразованием по Λ_1 не возникает. В представлении Λ_1 повороту на 120° по часовой стрелке также соответствует тождественное преобразование моды. Поэтому атом, попавший в результате вращения в верхнее положение, должен быть смещен в направлении от центра. Это означает, что на диаграмме, изображающей

нормальную моду, смещение атома, который перемещается за счет поворота в верхнее положение (левый нижний атом), должно быть направлено от центра. Это также означает, что смещение атома, занимающего позицию, в которую попадет при повороте верхний атом (правый нижний атом), также направлено от центра. Мы получили моду, в которой все атомы смещены на одинаковые расстояния по направлениям от центра треугольника. Такое нормальное колебание естественно назвать пульсацией. Если бы стрелка x_2 была направлена внутрь треугольника, а не наружу, мы, разумеется, получили бы ту же самую моду колебания, но сдвинутую по фазе на 180° . Проведенные рассуждения иллюстрируются на диаграммах следующим образом:



Рассматривая остальные преобразования симметрии, нетрудно проверить, что полученная мода инвариантна относительно всех преобразований группы. Отметим также, что при другом, менее удобном выборе систем координат для начальных смещений рассмотрение несколько усложнится, но приведет к тому же самому результату.

Проведя аналогичные рассуждения для неприводимого представления Λ_2 , получаем нормальное колебание, для которого $x_1 = x_3 = x_5$, $x_2 = x_4 = x_6 = 0$; это вращательное колебание. Для свободной молекулы частота этого колебания, очевидно, равна нулю. Однако, не нарушая симметрии задачи, можно прикрепить молекулу пружинками к какой-нибудь жесткой плоскости, и тогда частота вращательной моды колебания будет отличной от нуля.

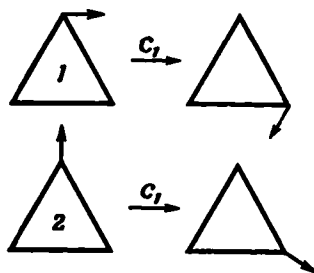
Для представления Λ_3 рассуждения уже не столь просты, так как в этом случае приходится рассматривать одновременно две моды. Мы также увидим, что решение оказывается неоднозначным и зависит от нашего выбора представления. Как и раньше, начнем с обсуждения операции симметрии σ_1 , т. е. отражения относительно

вертикально расположенной высоты треугольника. В представлении Λ_3 преобразованию σ_1 соответствует матрица

$$D^{(3)}(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix},$$

т. е. первая мода меняет знак, а вторая не меняется. Отсюда следует, что в первой моде верхний атом смещен в горизонтальном направлении, а во второй — в вертикальном. В зависимости от выбора знаков соответствующих стрелок мы получим различные системы мод. Направим сначала смещения соответственно вправо и вверх.

Применим теперь операцию симметрии C_1 , которая преобразует смещения следующим образом:



Этому преобразованию соответствует матрица неприводимого представления

$$D^{(3)}(C_1) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix} D_{11} = -\frac{1}{2}, & D_{12} = \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ D_{21} = -\frac{\sqrt{3}}{2}, & D_{22} = -\frac{1}{2}. \end{matrix}$$

Из вида этой матрицы следует, что после вращения первая мода переходит в сумму первой моды, умноженной на $D_{11} = -1/2$, и второй моды, умноженной на $D_{21} = -\sqrt{3}/2$ (напомним, что $Q'_i = \sum_j D_{ji} Q_j$). Беря такую комбинацию первой и второй мод, получаем



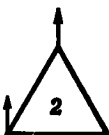
На повернутой первой моде теперь имеем две стрелки:



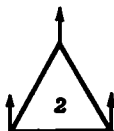
Выполнив обратное вращение, получим две стрелки на первой моде в первоначальном положении:



Аналогично можно получить дополнительную стрелку на диаграмме второй моды. Для этого складываем стрелку второй моды, умноженную на $-1/2$, со стрелкой первой моды, умноженной на $\sqrt{3}/2$. Нарисуем эту стрелку на повернутой второй моде и повернем ее в исходное положение. Тогда получим



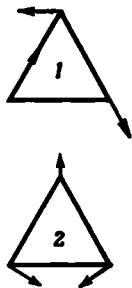
Проведем затем точно такие же рассуждения для вращения C_2 , добавив в результате еще по одной стрелке на диаграмме обеих мод. Окончательно получим



Мы получили линейные колебания, при которых молекула перемещается как единое целое, без изменения расстояний между атомами. Для свободной молекулы частоты таких колебаний равны нулю, но если бы атомы молекулы были прикреплены пружинками к жесткой плоскости, то частоты были бы отличны от нуля.

Мы пока нашли лишь одну из систем нормальных колебаний, принадлежащих представлению A_3 . Чтобы получить другую, повто-

рим все предыдущие рассуждения, переименовав в первой моде направление смещения верхнего атома на противоположное и оставив вторую моду неизменной. В результате получим теперь следующие две моды:



Не используя теорию групп, выделить эти две моды представляется довольно затруднительным. Заметим также, что полученный результат не зависит от величины взаимодействия между атомами.

Выбирая другую линейную комбинацию мод, можно получить более симметричное представление для колебания этого типа. В частности, если увеличить фазу моды 2 на 90° и сложить с модой 1, то получим некоторую новую моду. Другую можно получить, складывая с модой 1 моду 2 с уменьшенной на 90° фазой. Построенные таким образом две новые моды соответствуют вращению всех атомов, причем фаза движения каждого атома отличается от фазы соседнего атома на 120° . Для одной моды атом, расположенный справа, опережает по фазе атом, расположенный слева, а для другой — отстает.

Необходимо подчеркнуть, что конкретный вид только что обсуждавшихся нормальных колебаний зависит от нашего выбора неприводимого представления. Если бы мы воспользовались каким-либо эквивалентным неприводимым представлением, то получили бы смесь колебательной и вращательной мод. В случае свободной молекулы мы нашли трансляционную моду и сумели отделить ее от колебательных мод. Для этого на самом деле необходимо было воспользоваться трансляционной инвариантностью, которая не входит в число преобразований симметрии треугольной молекулы, положенных в основу нашего рассмотрения. Можно было бы, например, прикрепить нашу систему пружинками к жесткой плоскости таким образом, что для точного решения задачи о ее колебаниях потребовалось бы смешать трансляционные и колебательные моды. Для отделения этих мод друг от друга необходима какая-то дополнительная информация помимо информации о треугольной симметрии системы. Точно так же в атоме водорода любая линейная комбинация $2p$ - и $3p$ -состояний преобразуется по представлению полной

группы вращений с $l = 1$. Чтобы отделить эти состояния друг от друга, необходимо знать зависимость потенциала от расстояния.

Тем не менее удивительно, что мы сумели получить так много информации о нормальных колебаниях, ни разу не воспользовавшись уравнениями движения. Разумеется, для явного вычисления частот необходимо использовать уравнения движения, а для однозначного определения нормальных мод нужна некоторая дополнительная информация.

Так как смещения в нормальных координатах получаются из декартовых смещений путем некоторого унитарного преобразования, то в силу ортогональности декартовых смещений нормальные моды взаимно ортогональны, т. е. ортогональны друг другу векторы-столбцы, соответствующие рассмотренным выше диаграммам. Скалярные произведения двух таких векторов можно получить, если сложить скалярные произведения векторов смещений для отдельных атомов соответствующих мод. Полученные нами результаты проверяются непосредственно. Отметим, в частности, что центр масс смещается лишь в найденных выше трансляционных модах.

Приложения теории групп к классификации состояний электронов и к молекулярным колебаниям представляют собой, пожалуй, простейшие нетривиальные примеры использования соображений симметрии. Теперь мы перейдем к приложениям, более тесно связанным с физикой твердого тела.

3. Группа трансляций — одно измерение

В § 2 этой главы мы обсуждали группу трансляций трехмерных кристаллов. Эта группа будет использована в § 1 гл. II при изучении структуры электронных состояний в трехмерных кристаллах.



Ф и г. 16. Одномерная цепочка тождественных атомов, в которой каждый атом находится на расстоянии a от своего ближайшего соседа.

Полезно, однако, предварительно изучить электронные состояния в одномерном кристалле. Принципиальные черты одномерной и трехмерной проблем не отличаются, а вычисления в одномерном случае намного проще, так что мы только выиграем, изучив сначала эту простую модель.

Представим себе одномерную цепочку тождественных атомов, находящихся на расстоянии a друг от друга (фиг. 16). Для этой одномерной решетки трансляции (1.1), совмещающие решетку с собой, приобретают вид

$$T = na,$$

где n — положительное или отрицательное целое число. Прежде чем применять теорию групп, мы должны решить, как поступить с границами нашего кристалла. Проще всего сделать так. Возьмем цепочку из N атомов и свернем ее в кольцо. Тогда трансляции превратятся в перемещения атомов по этому кольцу. Так, выписанная выше трансляция переводит каждый атом в положение, которое ранее занимал какой-то другой атом.

Такой способ рассмотрения эквивалентен наложению периодического граничного условия на линейную цепочку, состоящую из N атомов. Используя представление о периодическом граничном условии, можно сказать, что трансляция, выводящая атом за пределы кристалла через один конец, переносит его обратно внутрь кристалла через другой конец. В трехмерном случае проще пользоваться периодическими граничными условиями, а не представлять себе, что трехмерный кристалл сворачивается в кольцо в четырехмерном пространстве.

В рассматриваемой нами цепочке имеется всего N конфигураций атомов, которые можно получить из исходной с помощью приведенных выше трансляций, поэтому припишем каждой конфигурации номер n , где n пробегает целые значения от 0 до $N - 1$. Можно не принимать во внимание трансляции, соответствующие другим значениям n , так как они, очевидно, эквивалентны уже учтенным. Например, трансляция с $n = N$ переводит атомы кристалла в исходное положение, и поэтому можно считать, что эта трансляция совпадает с тождественной, соответствующей значению $n = 0$.

Нетрудно убедиться, что определенные выше N трансляций образуют группу. Произведение трансляций определяется просто последовательным выполнением соответствующих преобразований. Так как каждая трансляция переводит кристалл в положение, не отличное от исходного, то это верно и для произведения трансляций, т. е. произведение также входит в группу. Единичный элемент есть просто трансляция с $n = 0$. Очевидно, что умножение ассоциативно и что обратные трансляции содержатся в группе.

Заметим далее, что все элементы этой группы коммутируют между собой, поэтому группа является абелевой и все ее неприводимые представления одномерны. Более того, поскольку каждый элемент группы можно представить как некоторую степень элемента с $n = 1$, то группа является циклической, и мы немедленно получаем все ее неприводимые представления:

$$D^{(*)}(T_n) = e^{-2\pi i x n / N}.$$

Здесь символ x есть целое число, нумерующее представление. В рассматриваемой группе существует N различных трансляций и, следовательно, N значений x определяют различные представления, которые исчерпывают все неприводимые представления.

Обычно принимают, что индекс κ пробегает значения от $-N/2$ до $N/2$. Если N — нечетное число, то берутся все положительные и отрицательные целые числа в этом интервале (и нуль). Если N — четное число, то учитывается один из двух концов интервала. Таким образом, в обоих случаях мы можем написать $-N/2 \leq \kappa < N/2$.

Электронные состояния данной системы можно выбрать таким образом, что каждое из них преобразуется по одному из неприводимых представлений (т. е. электронные состояния образуют базис неприводимых представлений). Для более удобной записи этих представлений введем волновое число $k = 2\pi\kappa/(Na)$ и обозначим собственное состояние, преобразующееся по k -му представлению, через ψ_k .

Для изучения структуры этих состояний посмотрим, как они трансформируются под действием операций симметрии T . (Чтобы отличать преобразование трансляции от расстояния, на которое производится перенос, мы записываем преобразование как T .) Итак, состояние ψ_k преобразуется при трансляции по закону

$$T\psi_k = e^{-ikT}\psi_k.$$

Если теперь с помощью волновой функции ψ_k определить новую функцию

$$u_k = e^{-ikx}\psi_k,$$

где x — расстояние, измеряемое вдоль цепочки, то нетрудно убедиться, что

$$Tu_k = u_k.$$

Таким образом, функция u_k инвариантна относительно всех преобразований трансляции решетки, и электронные состояния можно представить в виде

$$\psi_k = u_k e^{ikx}.$$

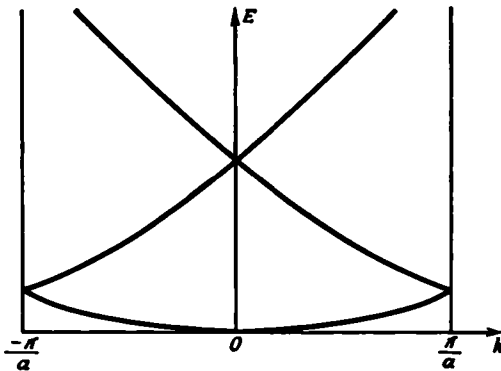
Такую запись называют *представлением в форме Блоха*; функции u_k часто называют *блоховскими функциями*¹⁾.

Разъясним теперь смысл всех этих манипуляций. Если бы функция u_k была постоянной, то собственные состояния были бы просто плоскими волнами свободных электронов. Из данного выше определения волнового числа k непосредственно следует, что эти плоские волны удовлетворяют периодическим граничным условиям на концах цепочки (т. е. если цепочка свернута в кольцо, то в точке соединения значение волновой функции на одном конце гладко переходит в ее значение на другом конце). Даже если функции u_k не постоянны, нам удалось установить взаимно однозначное соответствие между состояниями электрона в кристалле и состояниями

¹⁾ Эти функции носят имя Блоха, так как он первый их ввел [5].

свободного электрона, причем наличие атомов учитывается просто переходом к функциям Блоха. Значение этого результата очень велико — с его помощью многие наглядные представления и методы, разработанные для изучения газа свободных электронов, можно приспособить для исследования состояний электронов в кристаллах.

Необходимо, однако, отметить, что значения, принимаемые волновым числом k , ограничены интервалом от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Поэтому блоховскому состоянию соответствуют состояния свободного электрона, волновые числа которых заключены в небольшом



Ф и г. 17. Зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа для свободного одномерного движения электрона.

интервале значений. Возникает законный вопрос: что же произойдет с состояниями, отвечающими большим значениям волнового числа, которые обязательно возникали бы при обращении в нуль потенциала, созданного атомами? Любое такое состояние можно, очевидно, представить в виде

$$(Na)^{-1/2} e^{ikh} = (Na)^{-1/2} e^{2\pi i n x/a} e^{i(k - 2\pi n/a)x},$$

где n — положительное или отрицательное целое число, подбираемое таким образом, что *приведенное волновое число* $k - 2\pi n/a$ лежит в интервале от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Множитель $(Na)^{-1/2}$ введен для нормировки плоской волны. Мы записали волновую функцию в форме Блоха, причем блоховская функция имеет вид

$$\frac{e^{2\pi i n x/a}}{\sqrt{Na}}.$$

Нетрудно непосредственно проверить, что, как и требуется, эта функция инвариантна относительно всех трансляций, совмещающих решетку с собой. Каждому состоянию свободного электрона соответствует теперь некоторое значение приведенного волнового числа, а зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа можно представить, как показано на фиг. 17.

Заметим, что мы изобразили собственные значения энергии с помощью непрерывных кривых, называемых *энергетическими зонами* (полосами). Такое приближение разумно для больших систем (как для свободных электронов, так и для электронов в кристалле), в которых разрешенные значения волнового числа чрезвычайно близки друг к другу. Так, для цепочки, состоящей из 10^8 атомов (что соответствует типичному межатомному расстоянию в макроскопических кристаллах), разрешенные значения волнового числа $2\pi n/Na$ остаются в области приведенных волновых чисел для 10^8 значений n . Поэтому переменная k квазинепрерывна и можно считать зоны непрерывными функциями k .

Собственные состояния свободного электрона представляют собой набор энергетических зон, каждая из которых соответствует волновым числам, принадлежащим *зоне Бриллюэна*, т. е. области в пространстве волновых чисел, занимаемой приведенными волновыми числами. О состоянии, которое имеет наименьшую энергию при заданном значении волнового числа, говорят, что оно лежит в первой энергетической зоне. Следующее состояние с наименьшей энергией лежит во второй зоне и т. д. Таким образом, состояние теперь определяется заданием приведенного волнового числа и *номера зоны*. Для описания состояний свободного электрона такой способ неоправданно сложен, однако для задания состояния в кристалле он очень удобен.

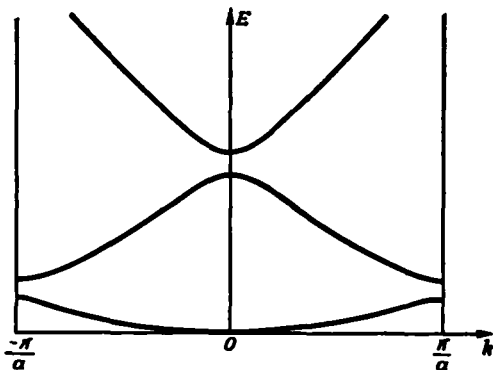
Теперь мы покажем, что в слабом периодическом потенциале функции u_k не постоянны, а энергия каждого из состояний несколько сдвигается по отношению к энергии свободного электрона. В частности, оказывается, что в точках $\pm\pi/a$ и 0 , где зоны были вырожденными, они теперь отделяются друг от друга. Таким образом, в случае почти свободных электронов в кристалле энергетические зоны можно схематически представить в том виде, в каком они изображены на фиг. 18. Оказывается, что в простых металлах эффект периодического потенциала *действительно* очень мал, и поэтому такое представление о зонах почти свободных электронов вполне оправданно.

Можно рассмотреть зоны нашего одномерного кристалла и в другом предельном случае, когда потенциал, создаваемый ионами, очень велик. Если потенциал соответствует притяжению и достаточно велик (или если атомы расположены достаточно далеко друг от друга), то можно представить себе, что каждый ион образует некое атомоподобное состояние. Волновую функцию такого состояния изолированного одномерного атома, находящегося в точке na , можно записать в виде $\psi(x - na)$. Вполне законно описывать состояния рассматриваемой нами системы с помощью набора из таких функций N , каждая из которых соответствует энергии E_0 . Можно, однако, составить эквивалентную систему состояний, представленных в блоховской форме. Так как атомные состояния вырождены,

то мы можем составить суммы Блоха

$$\psi_k = N^{-1/2} \sum_n e^{ikna} \psi(x - na).$$

Нетрудно проверить, что эти состояния имеют блоховский вид и ортонормированы, если волновые функции отдельных атомов не



Фиг. 18. Зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа для одномерного движения электрона в слабом периодическом потенциале с периодом a .

перекрываются. Такое представление состояний эквивалентно описанному выше. Соответствующая энергетическая зона содержит одно значение энергии, равное E_0 при всех k , лежащих в зоне Бриллюэна.

Если мы несколько ослабим потенциал, позволив атомным волновым функциям перекрываться (*приближение сильной связи*), то мы увидим, что выписанные только что блоховские функции остаются хорошим приближением к точным, но энергия начинает зависеть от волнового числа. Однако пока перекрытие волновых функций мало, ширина энергетической полосы остается малой. В дальнейшем мы увидим, что наличие узких полос, соответствующих сильной связи, характерно для зонной структуры изоляторов. Разумеется, при дальнейшем уменьшении потенциала эти полосы, постепенно деформируясь, превратятся в конце концов в энергетические полосы почти свободных электронов, обсуждавшиеся выше. В тех случаях, когда приближение сильной связи пригодно для описания энергетических полос в реальных кристаллах, мы можем связать каждую полосу с атомным состоянием, из которого она произошла. Так, в случае кристалла хлористого натрия можно говорить о $3p$ -полосах хлора и $3s$ -полосах натрия. В § 7 гл. II мы, однако, увидим, что в случае очень узких полос (как для хлористого натрия) есть все основания полагать, что зонная картина вообще теряет смысл.

Аналогичным образом, используя соображения симметрии, можно проанализировать колебания кристалла. Рассмотрим небольшие смещения ионов (или атомов) линейной цепочки в направлении

оси x . Обозначим смещение n -го иона как u_n . Задание N таких смещений полностью определяет состояние деформации этой системы.

Как и при описании колебаний молекулы, можно ввести нормальные координаты, являющиеся линейными комбинациями смещений отдельных ионов, и, как и в случае молекулы, нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии системы, в данном случае по представлениям группы трансляций. Так как представления этой группы одномерны и определяются заданием волнового числа k , мы можем связать с каждой нормальной модой волновое число k , относящееся к неприводимому представлению, по которому эта мода преобразуется.

Сначала, как и при рассмотрении молекулярных колебаний, разложим представление, основанное на смещениях, на неприводимые представления. Для этого надо найти характеры представления, порожденного преобразованием

$$u'_n = \sum_m D_{mn}(T) u_m.$$

Характер матрицы представления единичного элемента ($T = 0$), очевидно, равен N . Все остальные трансляции сдвигают каждый атом, поэтому диагональные элементы соответствующих матриц равны нулю и характеры равны нулю. Разложение представления на неприводимые получаем теперь, следуя методу п. 7 § 4:

$$a_k = N^{-1} \sum_T e^{-ikT} \chi(T) = \frac{N}{N} = 1.$$

Таким образом, каждому неприводимому представлению соответствует одна мода, преобразующаяся по этому представлению.

Теперь можно найти вид нормальных мод, как это было сделано для молекулярных колебаний. Рассмотрим моду, преобразующуюся по представлению с волновым числом k . Определим трансляцию деформированной цепочки как перенос ее в деформированном состоянии на соответствующий вектор трансляции. Если трансляция соответствует переносу на расстояние, равное ma , то смещение иона, занимающего n -е положение после трансляции, будет равно смещению u_{n-m} до трансляции. Так как смещения преобразуются по представлению с волновым числом k , то каждое смещение при этой трансляции приобретает множитель e^{-ikam} , т. е.

$$u_{n-m} = e^{-ikam} u_n.$$

Это позволяет нам выразить смещение каждого иона через смещение иона с $n = 0$:

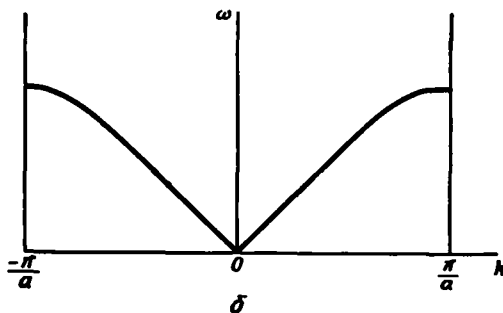
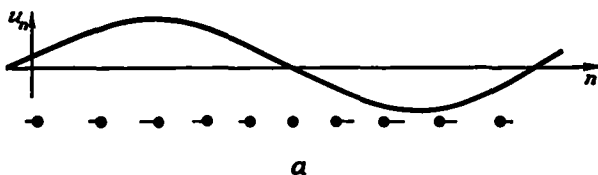
$$u_m = e^{ikam} u_0.$$

Таким образом, вид нормальной моды полностью определяется заданием смещения единственного иона.

Поскольку координаты u_m являются нормальными координатами, изменение их фазы со временем определяется фазовым множителем $e^{-i\omega t}$, где ω — угловая частота данной моды. Считая, что u_0 определяет смещение иона с $n = 0$ в момент $t = 0$, найдем смещение каждого иона как функцию времени:

$$u_m = u_0 e^{i(ham - \omega t)}.$$

Таким образом, мы нашли решение задачи в виде бегущей волны. Сложив полученное выражение с комплексно сопряженным ему,



Ф и г. 19. Колебательные моды одномерной цепочки.

a — график смещений для моды с длиной волны, равной длине цепочки, и набросок диаграммы смещений атомов; *b* — зависимость частоты от волнового числа.

можно получить вещественные смещения, но можно непосредственно использовать и комплексное выражение.

Физическая природа найденных мод совершенно ясна и схематически проиллюстрирована на фиг. 19, *a*. Нормальным модам колебаний соответствует распространение вдоль линейной цепочки волн сжатия. Следует ожидать, что при больших длинах волн скорость распространения нормальных колебаний постоянна и равна скорости распространения продольных звуковых колебаний по цепочке. Мы полагаем, следовательно, что в этом случае частота пропорциональна волновому числу k . Однако число нормальных мод ограничено тем, что волновое число должно лежать в зоне Бриллюэна, и поэтому существует лишь конечное число нормаль-

ных мод, соответствующих конечному числу степеней свободы системы. В дальнейшем будет показано, что кривая зависимости частоты от волнового числа при уменьшении длины волны идет ниже прямой, определяющей низкочастотную зависимость, и постепенно становится пологой, так что $d\omega/dk$ при $k = \pm \pi/a$ обращается в нуль (фиг. 19, б). Если учесть смещения атомов в двух других направлениях, то в дополнение к полученной выше продольной моде мы найдем две поперечные моды. Трехмерные моды колебаний мы подробнее обсудим позже, но до того, как это будет сделано, нам придется один раз воспользоваться представлением мод нормальных колебаний в виде бегущих волн. Поэтому, предваряя анализ, выполненный в гл. IV, мы просуммируем и обобщим найденные здесь результаты. Детали можно восстановить, пользуясь аналогией со структурой электронных энергетических полос, подробно обсуждаемых в следующей главе.

В трехмерном кристалле нормальные колебания могут распространяться в любом направлении и поэтому волновое число k заменяется волновым вектором k . Значения волнового вектора и в этом случае лежат в зоне Бриллюэна, которая имеет вид многогранника в трехмерном пространстве волновых чисел. Каждому значению волнового числа теперь соответствуют три моды, одна из которых отвечает смещениям, примерно параллельным вектору k , а для двух других смещения приблизительно перпендикулярны волновому вектору k . (Неполная продольность или поперечность нормальных колебаний связана с анизотропией упругих свойств кристалла.) Эти моды описываются тремя частотными полосами в зоне Бриллюэна. При малых значениях k частоты мод пропорциональны k ; такие моды называют акустическими модами.

Если примитивная ячейка содержит два (или больше) атома, то в кристалле существуют и другие моды, называемые оптическими. Можно представлять себе, что эти моды соответствуют колебаниям атомов внутри ячейки друг относительно друга, причем изменение фазы колебаний от ячейки к ячейке описывается блоховским фазовым множителем. При любых значениях волновых чисел частоты оптических колебаний отличны от нуля, и их полосы целиком расположены над акустическими полосами. Каждой степени свободы примитивной ячейки ставится в соответствие одна оптическая полоса. Мы ограничимся здесь этим грубым описанием колебаний трехмерного кристалла, учитывая, что в дальнейшем мы вернемся к детальному анализу колебаний решетки.

В следующей главе будет сформулирована задача о трансляционной симметрии произвольной кристаллической решетки. Пользуясь соображениями симметрии, мы получим некоторые дополнительные сведения об энергетических зонах и затем перейдем к выяснению их детальной структуры в кристаллах. Вид состояний электронов удастся найти с помощью соображений симметрии, но для

определения зависимости энергии отдельного электронного состояния от волнового числа и соответственно для получения явных выражений частот колебаний как функций волнового числа необходимы конкретные расчеты.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку, состоящую из одинаковых атомов. Каковы примитивные трансляции этой решетки?

Добавим теперь по одному такому же атому в центр каждой грани кубической ячейки. Каковы примитивные трансляции полученной решетки? Какова теперь примитивная ячейка и сколько в ней атомов?

2. Рассмотрим кристалл, обладающий осью симметрии, которую обозначим буквой c . Группа симметрии этого кристалла содержит вращения и отражения группы симметрии равностороннего треугольника, расположенного в плоскости, перпендикулярной оси c . Пусть она, кроме того, содержит отражение кристалла в этой плоскости (и произведения этого отражения на остальные элементы). Найдите общий вид тензора электропроводности, учитывая все требования симметрии.

3. Рассмотрим гамильтониан $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$, описывающий динамику двух взаимодействующих частиц. Если частицы тождественны, то гамильтониан не изменяется при перестановке двух частиц:

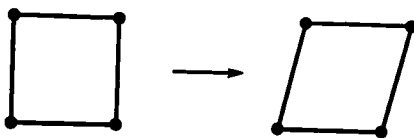
$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1).$$

Что можно точно утверждать о собственных функциях $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ этого гамильтониана?

4. Найдите группу симметрии квадрата. Постройте таблицу умножения этой группы и разбейте ее на классы.

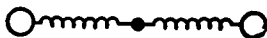
5. а. Постройте для группы квадрата таблицу характеров. Для этого проще всего сначала построить представление.

б. Снимается ли двукратное вырождение, если подвергнуть квадрат деформации сдвига (при которой длина его сторон не изменяется)?



6. Постройте таблицу характеров для группы симметрии задачи 2. Найдите расщепление атомного d -уровня в окружении, обладающем этой симметрией.

7. Рассмотрим симметричную молекулу CO_2 , атомы которой можно представлять себе связанными пружинками. Будем считать, что атомы могут двигаться только вдоль одной прямой, а в остальном свободны.



а. Что можно сказать о нормальных модах, пользуясь только соображениями симметрии?

б. Нарисуйте диаграммы нормальных мод для движения вдоль прямой.

8. Найдите вид нормальных колебаний молекулы, обладающей симметрией квадрата.