

и равна  $+1$  для малого представления  $A$  и  $-1$  для малого представления  $B$ , для которых, следовательно, имеют место случаи (а) и (в)—снова в соответствии с уже найденными результатами.

### § 136. Свойства симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки

Одно из физических применений математического аппарата представлений пространственных групп состоит в классификации нормальных колебаний решетки по их свойствам симметрии<sup>1)</sup>.

Напомним, что в решетке с  $\nu$  атомами в элементарной ячейке для каждого заданного волнового вектора  $\mathbf{k}$  существует  $3\nu$  нормальных колебаний, каждое со своим значением частоты  $\omega(\mathbf{k})$ . Во всей области изменения  $\mathbf{k}$  закон дисперсии колебаний  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  имеет, другими словами,  $3\nu$  ветвей  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ ; каждая из  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$  пробегает значения в некотором конечном интервале — энергетической зоне фононов. Все существенно различные значения волнового вектора заключены в одной элементарной ячейке обратной решетки; если же рассматривать всю бесконечную обратную решетку, то в ней функции  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$  периодичны:

$$\omega_\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \quad (136,1)$$

Физические основания для классификации колебаний решетки по неприводимым представлениям ее группы симметрии — те же, что и для аналогичной классификации в случае конечных симметричных систем — многоатомных молекул (см. III, § 100). Нормальные координаты колебаний, осуществляющие собой (в качестве базиса) некоторое неприводимое представление группы симметрии решетки, относятся к одной и той же частоте.

Каждое неприводимое представление пространственной группы задается, прежде всего, своей звездой волновых векторов. Отсюда сразу следует, что частота одинакова для всех нормальных колебаний, отличающихся лишь значениями  $\mathbf{k}$  из одной и той же звезды. Другими словами, каждая из функций  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$  обладает полной симметрией направлений данного кристаллического класса. При этом, как было указано в предыдущем параграфе, в силу симметрии по отношению к обращению времени звезда  $\mathbf{k}$  должна быть дополнена всеми векторами  $-\mathbf{k}$  (если

<sup>1)</sup> Представления пространственных групп впервые были применены к изучению физических свойств кристаллических решеток Хундом (*F. Hund*, 1936) и Баукертом, Вигнером и Смолуховским (*L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner*, 1936).

звезды  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$  не совпадают сами по себе); другими словами, всегда <sup>1)</sup>

$$\omega_{\alpha}(-\mathbf{k}) = \omega_{\alpha}(\mathbf{k}). \quad (136,2)$$

При заданном значении  $\mathbf{k}$  (т. е. для одного из лучей звезды) нормальные координаты распределяются по базисам малых представлений, отвечающих различным частотам. Если размерность  $f$  малого представления больше единицы, то это значит, что при данном значении  $\mathbf{k}$  имеет место вырождение: частоты в  $f$  ветвей совпадают.

Когда вектор  $\mathbf{k}$  занимает (в обратной решетке) общее положение, он не имеет никакой собственной симметрии (его группа содержит лишь единичный элемент — тождественное преобразование); все  $3\nu$  значений  $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$  при этом, вообще говоря, различны. Вырождение может появиться, когда собственная симметрия волнового вектора настолько высока, что его группа имеет неприводимые представления с размерностью  $f > 1$ . С учетом одной лишь пространственной симметрии это может произойти либо в изолированных точках обратной решетки, либо на целых прямых линиях (осях симметрии) в ней. Симметрия же относительно обращения времени может привести также и к вырождению (двукратному) на целых плоскостях в  $\mathbf{k}$ -пространстве (F. Hund, 1936; C. Herring, 1937); согласно сказанному в предыдущем параграфе такое вырождение может иметь место на плоскостях, перпендикулярных к винтовой оси второго порядка (см. пример представлений, связанных со звездой (135,2)) <sup>2)</sup>.

Для того чтобы произвести классификацию нормальных колебаний конкретной кристаллической решетки, надо прежде всего найти полное колебательное представление пространственной группы, осуществляемое сразу всеми колебательными координатами (векторами смещения атомов). Это представление приводимо и, разложив его на неприводимые части, мы тем самым определим кратности вырождения частот и свойства симметрии соответствующих колебаний. При этом может оказаться, что одно и то же представление входит в колебательное представление несколько раз: это будет означать, что имеется несколько

<sup>1)</sup> С физической точки зрения связь преобразования  $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$  для колебаний решетки с обращением времени очевидна: изменение знака времени меняет на обратное направление распространения волн (или, в терминах фононной картины, меняет знак импульса фонона  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ).

<sup>2)</sup> Помимо вырождений, связанных с симметрией решетки, может иметь место также и вырождение при «случайных» значениях  $\mathbf{k}$ ; существование таких вырождений могло бы быть предсказано теоретически лишь путем фактического решения уравнений движения атомов в конкретной решетке. Исследование возможных здесь случаев — см. C. Herring, Phys. Rev 52, 365, 1937 (эта статья воспроизведена также в сборнике: P. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, «Наука», 1970).

различных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Эта процедура аналогична способу классификации колебаний молекулы (III, § 100). Существенное отличие состоит, однако, в том, что колебания решетки характеризуются еще и параметром  $k$ , пробегаящим непрерывный ряд значений, и классификация должна производиться для каждого значения (или каждой категории значений) волнового вектора в отдельности. Заданием значения  $k$  определяется звезда неприводимого представления пространственной группы. Поэтому фактически необходимо определить лишь колебательное малое представление и разложить его на неприводимые малые же представления — неприводимые представления группы симметрии вектора  $k$ .

В особенности просто проведение классификации предельных (при  $k \rightarrow 0$ ) колебаний решетки. При  $k = 0$  неприводимые малые представления для всех (как симморфных, так и несимморфных) пространственных групп совпадают с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии решетки — ее кристаллического класса. Для нахождения же колебательного представления ( $D_{\text{кол}}$ ) надо рассматривать только атомы в одной элементарной ячейке (другими словами, все трансляционно эквивалентные атомы<sup>1)</sup> надо рассматривать как один и тот же атом). Не повторяя заново всех рассуждений, которые проводятся в этой связи для колебаний атомов в молекуле, сформулируем следующее правило нахождения характеров колебательного представления решетки для  $k = 0$ . Характеры поворота  $C(\varphi)$  на угол  $\varphi$  вокруг оси симметрии или поворота  $S(\varphi)$  вокруг зеркально-поворотной оси, равны

$$\chi_{\text{кол}}(C) = \nu_C \chi_{\nu}(C), \quad \chi_{\text{кол}}(S) = \nu_S \chi_{\nu}(S), \quad (136,3)$$

где

$$\chi_{\nu}(C) = 1 + 2 \cos \varphi, \quad \chi_{\nu}(S) = -1 + 2 \cos \varphi$$

— характеры представления, осуществляемого тремя компонентами вектора (полярного), а  $\nu_C$  или  $\nu_S$  — число атомов, которые при преобразовании остаются на месте или переходят в трансляционно эквивалентные места<sup>2)</sup>. Эти же формулы определяют характеры для отражения в плоскости (преобразование  $S(0)$ ) и для инверсии в центре симметрии (преобразование  $S(\pi)$ ).

<sup>1)</sup> То есть заполняющие узлы одной и той же решетки Браве.

<sup>2)</sup> В случае молекулы в характерах колебательного представления должно производиться вычитание с целью исключения координат, отвечающих смещению или повороту молекулы как целого. В случае решетки число (6) этих степеней свободы исчезающе мало по сравнению с полным числом степеней свободы, и соответствующее вычитание не требуется.

Поворот вокруг винтовой оси или отражение в плоскости скольжения заведомо переводят все атомы в трансляционно не эквивалентные положения; поэтому для них всегда  $\chi_{\text{кол}} = 0$ .

Проиллюстрируем эти правила примером<sup>1)</sup>. Решетка алмаза относится к несимморфной пространственной группе  $O_h$ . Она имеет гранецентрированную кубическую решетку Бравэ с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, занимающими положения в вершинах (000) и в точках  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$  на пространственных диагоналях кубических ячеек<sup>2)</sup>. Половина поворотных элементов группы  $O_h$  совпадает с вращениями и отражениями точечной группы  $T_d$ . Эти преобразования оставляют оба атома на местах или переводят их в трансляционно эквивалентные положения; поэтому характеры колебательного представления для этих элементов:  $\chi_{\text{кол}} = 2\chi_{\text{о}}$ . Остальные же поворотные элементы группы  $O_h$  представляют собой винтовые вращения и отражения в плоскостях скольжения, получающиеся комбинированием элементов группы  $T_d$  с инверсией  $(I|\tau)$ , где  $\tau = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ; эти элементы совмещают атом в точке (000) с атомом в трансляционно неэквивалентной точке  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ , так что их характеры  $\chi_{\text{кол}} = 0$ . Разложение полученного таким образом колебательного представления по неприводимым представлениям точечной группы  $O_h$ :  $D_{\text{кол}} = F_{2g} + F_{2u}$ <sup>3)</sup>. Координаты акустических колебаний, описывающие при  $\mathbf{k} = 0$  смещение ячейки как целого, преобразуются как компоненты вектора; им отвечает, следовательно представление  $F_{2u}$ , по которому преобразуются в группе  $O_h$  компоненты вектора. Представление же  $F_{2g}$  отвечает трехкратно вырожденной предельной частоте оптических колебаний<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Во избежание недоразумений, отметим, что классификация предельных частот оптических ветвей колебаний по одной лишь кристаллографической симметрии решетки недопустима для ионных кристаллов. Длинноволновые оптические колебания ионной решетки сопровождаются появлением макроскопической поляризации кристалла и связанного с нею макроскопического электрического поля; это поле, вообще говоря, меняет (понижает) симметрию колебаний.

<sup>2)</sup> Координаты атомов даются по отношению к ребрам кубической ячейки (в единицах длины этих ребер). Напомним, что объем кубической гранецентрированной ячейки в четыре раза больше объема элементарной ячейки. Основными периодами решетки являются векторы, проведенные из вершины в точки  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 1/2)$  — центры граней кубической ячейки.

<sup>3)</sup> Точечную группу  $O_h$  можно рассматривать как прямое произведение  $O \times C_i$  или  $T_d \times C_i$ ; мы пользуемся здесь вторым из них. В соответствии с этим неприводимые представления группы  $O_h$  строим из представлений группы  $T_d$ . В частности, представления  $F_{2g}$  и  $F_{2u}$  точечной группы  $O_h$  получаются из представления  $F_2$  группы  $T_d$ , отличаясь друг от друга соответственно четностью или нечетностью по отношению к инверсии (см. III, § 95).

<sup>4)</sup> Предельная частота акустических колебаний всегда вырождена: макроскопический характер этих колебаний приводит к одинаковому значению  $\omega = 0$  для всех трех ветвей, даже если это не вызывается требованиями симметрии. В этом смысле это вырождение является «случайным».

При выходе из точки  $\mathbf{k} = 0$  вырождение оптических колебаний, вообще говоря, снимается. В зависимости от симметрии величина расщепления может меняться (вблизи точки  $\mathbf{k} = 0$ ) как однородная функция первого или второго порядка от компонент вектора  $\mathbf{k}$ . Соответствующий критерий легко получить в терминах квантовомеханической теории возмущений. Гамильтониан колебаний решетки с малым волновым вектором  $\mathbf{k} \equiv \delta\mathbf{k}$  имеет вид  $\hat{H}_0 + \hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ , где  $\hat{H}_0$  — гамильтониан колебаний с  $\mathbf{k} = 0$ , а  $\hat{\gamma}$  — некоторый векторный оператор; член  $\hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$  играет роль возмущения, вызывающего расщепление. Величина расщепления будет первого порядка по  $\delta\mathbf{k}$ , если оператор  $\hat{\gamma}$  имеет отличные от нуля матричные элементы для переходов между состояниями, относящимися к одной и той же вырожденной частоте колебаний; в противном случае расщепление будет второго порядка по  $\delta\mathbf{k}$ . При этом надо учесть, что оператор  $\hat{\gamma}$  нечетен по отношению к обращению времени; это следует из того, что нечетен волновой вектор  $\delta\mathbf{k}$ , а произведение  $\hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$  (как и всякий гамильтониан) должно быть инвариантно относительно обращения времени. Таким образом, решение поставленного вопроса сводится к выяснению правил отбора для диагональных (по частоте) матричных элементов векторного оператора, нечетного относительно обращения времени (см. III, §97). Если вырожденная частота отвечает некоторому неприводимому представлению  $D$ , то эти правила определяются разложением антисимметричной части его прямого произведения самого на себя:  $\{D^2\}$ ; отличные от нуля матричные элементы существуют, если это разложение содержит в себе части, по которым преобразуются компоненты вектора.

Расщепление заведомо будет второго порядка по  $\delta\mathbf{k}$ , если точечная группа симметрии решетки (кристаллический класс) содержит центр инверсии; это очевидно уже из того, что квадратичный базис представления  $\{D^2\}$  заведомо четен относительно инверсии, между тем как компоненты вектора меняют знак при этом преобразовании. Если же кристаллический класс не содержит инверсии, то возможны оба случая. Так, для кристаллического класса  $O$  антисимметричные произведения самих на себя для двумерного неприводимого представления  $E$  и трехмерных представлений  $F_1$  и  $F_2$ <sup>1)</sup>

$$\{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1 + F_2.$$

Компоненты же вектора преобразуются по  $F_1$ ; поэтому расщепление двукратно вырожденной частоты будет второго, а трехкратно вырожденных — первого порядка по  $\delta\mathbf{k}$ .

<sup>1)</sup> Обозначения неприводимых представлений точечных групп — см. III, § 95.

Обратимся к колебаниям с отличным от нуля волновым вектором. Их классификация в случае симморфных пространственных групп производится так же, как и в описанном выше случае  $k=0$ . Неприводимые малые представления совпадают здесь с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии вектора  $k$ , а для нахождения колебательного малого представления надо по-прежнему рассматривать атомы только в одной элементарной ячейке.

Продемонстрируем эту процедуру на примере оптических колебаний решетки алмаза. Гранецентрированной решетке Бравэ этой структуры отвечает объемноцентрированная кубическая обратная решетка. В точке  $k=0$  (вершина кубической ячейки) собственная симметрия волнового вектора —  $O_h$ , и имеется (как было выяснено выше) одна трехкратно вырожденная частота оптических колебаний, отвечающая представлению  $F_{2g}$ ; характеры этого представления <sup>1)</sup>:

$$F_{2g}: \begin{array}{cccccccc} E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma' & 6S_4 & I & 8S_6 & 3\sigma & 6C_2' & 6C_4 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 1 & -1 \end{array}$$

Проследим за расщеплением этой частоты при выходе из точки  $k=0$ .

При смещении вдоль пространственной диагонали кубической ячейки вектор  $k$  приобретает собственную симметрию  $C_{3v}$ . По отношению к этой группе представление, осуществляемое теми же тремя колебательными координатами, приводимо:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma' \\ 3 & 0 & 1 = E + A_1, \end{array}$$

т. е. трехкратно вырожденная частота расщепляется на одну двукратно вырожденную и одну невырожденную. Такого же типа расщепление произойдет при смещении вдоль ребра кубической ячейки, где собственная симметрия волнового вектора —  $C_{4v}$ :

$$\begin{array}{ccccc} E & C_2 & 2C_4 & 2\sigma & 2\sigma' \\ 3 & -1 & -1 & -1 & 1 = E + B_2. \end{array}$$

При смещении вдоль диагонали грани кубической ячейки собственная симметрия вектора  $k$  понижается до  $C_{2v}$  и расщепление частот полное:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2' & \sigma & \sigma' \\ 3 & 1 & -1 & 1 = A_1 + A_2 + B_2. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Перечислены сначала элементы симметрии, входящие в точечную группу  $T_d$ , а затем — элементы, получающиеся умножением предыдущих на инверсию  $I$ . Элементы  $3C_2$  — повороты на угол  $\pi$  вокруг осей, проходящих через ребра кубической ячейки;  $6C_2'$  — повороты на  $\pi$  вокруг диагоналей граней кубической ячейки;  $6\sigma'$  — отражения в плоскостях, проходящих через противоположные ребра кубической ячейки;  $3\sigma$  — отражения в плоскостях, совпадающих с гранями ячейки.

Для кристаллических решеток несимметричных пространственных групп процедура классификации нормальных колебаний более громоздка, и мы на этом останавливаться не будем<sup>1)</sup>.

### § 137. Структуры с одно- и двумерной периодичностью

Характерной особенностью твердых кристаллов является трехмерная периодичность функции плотности  $\rho(x, y, z)$ , простирающаяся на неограниченные расстояния. Рассмотрим вопрос о возможности существования в природе тел, у которых функция плотности была бы периодична лишь в одном или двух измерениях (*R. Peierls*, 1934; *Л. Д. Ландау*, 1937).

Так, тело с  $\rho = \rho(x)$  можно было бы представлять себе как состоящее из правильным образом расположенных друг относительно друга параллельных плоскостей (перпендикулярных к оси  $x$ ), в каждой из которых, однако, атомы расположены беспорядочным образом. При  $\rho = \rho(x, y)$  атомы были бы расположены беспорядочным образом вдоль линий (параллельных оси  $z$ ), в то время как сами эти линии располагались бы правильным образом друг относительно друга.

Для исследования поставленного вопроса рассмотрим смещения, испытываемые малыми участками тела в результате тепловых флуктуаций. Ясно, что если такие смещения будут неограниченно возрастать с увеличением размеров тела, то это автоматически приведет к «размыванию» функции  $\rho$ , т. е. возникнет противоречие со сделанным предположением. Другими словами, могут осуществляться лишь такие структуры, для которых среднее смещение остается конечным при сколь угодно больших размерах тела.

Проверим прежде всего, что это условие выполняется для обычного кристалла. Обозначим посредством  $\mathbf{u}(x, y, z)$  вектор флуктуационного смещения малого участка с координатами  $x, y, z$  и представим его в виде ряда Фурье

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (137,1)$$

причем компоненты вектора  $\mathbf{k}$  пробегает как положительные, так и отрицательные значения, а коэффициенты  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$  связаны соотношениями  $\mathbf{u}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$ , следующими из вещественности  $\mathbf{u}$ . В ряде (137,1) будут присутствовать лишь члены с не слишком большими волновыми векторами ( $k \ll 1/d$ , где  $d$  — линейные размеры смещающегося участка). Будем рассматривать флуктуации

<sup>1)</sup> Примеры, относящиеся к таким группам, можно найти в указанной на стр. 458 книге *Г. Л. Бира* и *Г. Е. Пикуса*.