© 1992

О НАРУШЕНИИ ТЕОРЕМЫ ЯНА—ТЕЛЛЕРА ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

А. Я. Айзенберг, Ю. М. Гуфан

Исследован вопрос о применимости теоремы Яна—Теллера в случае пространственных групп симметрии. Для структуры каменной соли (пространственная группа O_h^5) приведен пример, указывающий на ограниченную применимость теоремы Яна—Теллера.

1. В 1937 г. Яном и Теллером была доказана для молекул следующая теорема [1]: при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (за исключением расположения на одной прямой) неустойчиво. В результате этой неустойчивости ядра сместятся, понизив симметрию молекулы таким образом, что вырождение терма окажется снятым. Не останавливаясь на возможной динамической альтернативе такой формулировке теоремы [2], обратимся к ее симметрийному аспекту.

Пусть $D^{\varkappa}$ есть неприводимое представление (НП) группы G, базис для которого образует набор нормальных координат, составленных из виртуальных смещений ионов системы, а D^{ν} — НП, базис для которого образуют волновые функции вырожденного электронного терма кристалла или молекулы. Конфигурационная нестабильность системы относительно замораживания определенного вида смещений ионов определяется взаимодействием, которое можно описать в виде слагаемого потенциальной энергии линейного по смещениям, образующим базис для $D^{\varkappa}$. Линейная по смещениям ионов добавка в энергию возможна, точнее, в общем случае всегда присутствует, если прямое произведение симметризованного квадрата D^{ν} и $D^{\varkappa}$ содержит единичное представление

$$[D^{\nu}2]\otimes D^{\varkappa}\ni E. \tag{1}$$

Симметрия кристалла (молекулы) определяется системой правильных (эквивалентных) точек, занятых ионами. Прямым перебором всех систем эквивалентных позиций, возможных в молекулах разной симметрии, т. е. для всех точечных групп и всех возможных в этом случае вырожденных термов, было показано [1], что критерий неустойчивости (1) всегда выполняется. Полная проверка критерия неустойчивости (1) для случая кристаллов, т. е. для пространственных групп симметрии, до сих пор проведена не была. Частично такая задача была решена Бирманом [3,4]. Конкретный расчет был проведен для двух широко распространенных простых структур. Одна из них — структура алмаза, кристаллизующегося в пространственной O_h^7. Вторая — структура цинковой обманки, симметрия T_d^2. Было показано, что для любых вырожденных электронных термов в этих структурах всегда есть электрон-фононное взаимодействие вида (1) и, следовательно, теорема Яна—Теллера выполняется. На основании этих исследований был сделан вывод, что теорема Яна—Теллера верна и для других пространственных групп.

Цель настоящей заметки привести опровергающий пример и пояснить основную причину положительного результата [3,4].

2. Рассмотрим кристалл, имеющий структуру каменной соли (пространственная группа O_h^5). Нормальные колебания кристаллической решетки (фононы) образуют базис для полных неприводимых представлений (ПНП) группы O_h^5. Волновые функции электронов также следует классифицировать по ПНП группы O_h^5, по крайней мере в случае достаточно сильного кристаллического поля. Кратность вырождения электронного терма равна произведению числа лучей звезды волнового вектора $\mathbf{k}$ на размерность выбранного неприводимого представления группы волнового вектора (или малого неприводимого представления — МНП). Следовательно, невырожденными электронными термами в кристалле являются только такие, которым соответствуют одномерные МНП однолучевых звезд.

Рассмотрим электронный терм в точке X на границе первой зоны Бриллюэна. Этой точке соответствует трехлучевая звезда $k10$ (обозначения по Ковалеву [5]) в ГЦК структуре. Для данного волнового вектора существуют 8 одномерных МНП и 2 двумерных МНП, кратности вырождения электронного терма равны 3 и 6 соответственно.

Линейное по смещениям ионов слагаемое в потенциальной энергии существует, если выполняется симметрийный критерий (1), и это слагаемое имеет вид

$$V_{ij} = \sum_{\varkappa, l} Q_{\varkappa, l} \int \Psi_i^{*(\nu)} V_l^{(\varkappa)} \Psi_j^{(\nu)} d\tau , \tag{2}$$

где интегрирование идет по координатам электронов. В (2) $\Psi_i^{*(\nu)}$, $\Psi_j^{(\nu)}$, $V_l^{(\varkappa)}$ есть функции, образующие базис для полных неприводимых представлений $D^{\nu *}$, D^{ν}, $D^{\varkappa}$ группы O_h^5. Эти базисные функции запишем в виде

$$\begin{aligned} \Psi_i^{*(\nu)} &\equiv u_{\mathbf{k}'n}^{*} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} , \\ \Psi_i^{(\nu)} &\equiv u_{\mathbf{k}n} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \end{aligned} \tag{3}$$

для электронов и

$$V_l^{\varkappa} \equiv f_{\mathbf{q}m} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \tag{4}$$

для фононов. В (3), (4) $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ есть лучи звезды $k10$, n и m нумеруют МНП.

Необходимым условием неравенства матричного элемента (2) нулю является [6] выполнение закона сохранения квазиимпульса

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q} = 0;\ \mathbf{B}, \tag{5}$$

где $\mathbf{B}$ есть произвольный вектор обратной решетки. Легко показать, что условие (5) выполняется только в двух случаях: а) $\mathbf{q}$ принадлежит звезде $k11$ (точка Г), если $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$; б) $\mathbf{q}$ принадлежит звезде $k10$ (точка X), если $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$.

Рассмотрим действие оператора пространственной инверсии I на матричный элемент V_{ij} (2). Для звезд $k10$ и $k11$ имеем

$$I\mathbf{k}' = \mathbf{k}',\ I\mathbf{k} = \mathbf{k},\ I\mathbf{q} = \mathbf{q}. \tag{6}$$

Тогда для четных МНП электронов в случае нечетного МНП фонона

$$IV_{ij} = -V_{ij}, \tag{7}$$

откуда $V_{ij}=0$. Для нечетных МНП электронов в случае нечетного МНП фонона также $V_{ij}=0$. Следовательно, в данном случае критерий (1) выполняется только для четных нормальных колебаний.

3. В структуре каменной соли атом одного сорта находится в однократной позиции (a) группы O_h^5, атом другого сорта — в однократной позиции (b) группы O_h^5. Для этих позиций в точках Γ и X в состав механического представления входят только нечетные колебания: $T10$ в Γ, $T4$ и $T10$ в X. Следовательно, согласно (7), для данного вырожденного электронного терма не существует нормального колебания, снимающего вырождение терма при замораживании, так что возникающая энергетическая щель пропорциональна смещению. Снятие вырождения при понижении симметрии за счет смещений в этом случае пропорционально квадрату величины смещения.

Данный пример показывает, что для случая кристаллов, т. е. пространственных групп симметрии, утверждение теоремы Яна—Теллера не всегда выполняется. В работе [7] Бирмана, Чена и Берензон приведена таблица разложения симметризованных квадратов некоторых ПНП группы O_h^5 на неприводимые. Зная полученный выше результат, его можно получить и из таблицы [7]. Противоположный вывод, сделанный в [3,4] при рассмотрении структур алмаза и цинковой обманки, обязан тому факту, что пространственные группы O_h^7 и T_d^2 несимморфные и в отличие от O_h^5 не имеют однократных систем правильных точек. Вследствие этого состав механического представления расширяется, допуская, в частности, колебания различной четности.

Список литературы

[1] Jahn H. A., Teller E. // Proc. Roy. Soc. 1937. V. A161. P. 220.
[2] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. Гл. 1. С. 283.
[3] Birman J. L. // Phys. Rev. 1962. V. 125, N 6. P. 1959.
[4] Birman J. L. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 4. P. 1093.
[5] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. С. 368.
[6] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. С. 584.
[7] Chen L.-C., Berenson R., Birman J. L. // Phys. Rev. 1968. V. 170. N 3. P. 639.

Северо-Кавказский научный центр
высшей школы
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
14 мая 1991 г.