Лекция 4. Некоторые аспекты пространственной симметрии

Описание: В этой, заключительной, лекции я расскажу про пространственные группы симметрии, отвечающие тем преобразованиям симметрии, которые сохраняют кристаллы. В заключении мы посмотрим на представления таких групп, в частности, рассмотрим колебания кристаллической решётки.

7. Решётки, группы симметрии кристаллов

На первой лекции мы рассматривали теорему, что преобразование евклидова пространства является движением тогда и только тогда, когда это преобразование раскладывается в сумму линейного ортогонального и сдвига на некоторый вектор.

Ясно при этом, что вектор этого сдвига соответствует тому, куда переходит 0. Рассмотрим случай $n = 3$, тогда линейный ортогональный φ соответствующий нашему движению Φ сохраняет некоторую прямую, при этом дополнительное (ортогональное) подпространство к этой прямой имеет размерность 2, причём в этой плоскости φ является просто поворотом на какой-то угол. Значит, если мы учтём наличие сдвига на вектор $b \in L$ (сохраняющейся прямой), то получим винтовое движение Φ.

Предложение 1. *Рассмотрим гомоморфизм группы всех изометрий на группу ортогональных операторов, определённый выше (сопоставляем движению его ортогональную компоненту). Тогда, ядро этого гомоморфизма – подмножество всех сдвигов, в частности, эта подгруппа нормальна.*

Более того, это утверждение верно для подгруппы движений евклидова пространства, при этом подгруппа сдвигов изоморфна некоторой решётке. Решётка – это дискретная свободная абелева группа ранга n (т.е. группа, обладающая базисом из n элементов) в n-мерном пространстве.

При этом, что очень важно, данная решётка сохраняется всеми ортогональными преобразованиями, соответствующими элементам группы Γ (подгруппа в группе всех движений).

Строго говоря, вышесказанные утверждения требуют доказательства, однако они являются по большей части техническими и при желании с ними можно ознакомиться в [1, 2].

Определение 2. *Подмножество $\mathcal{K}$ евклидова пространства E называется кристаллическим, если группа его симметрий $\mathrm{Sym}(\mathcal{K})$ обладает следующими свойствами:*

1. *для любой точки $A \in E$ существует такое число $\varepsilon_A > 0$, что если некоторый элемент симметрии переводит точку A в точку B, находящуюся на расстоянии меньше, чем ε, то на самом деле, $A = B$. Это свойство называется дискретностью;*

2. *Для двух произвольных точек A из нашего подмножества $\mathcal{K}$ и точки B евклидова пространства при любом наперёд заданном положительном ε найдётся такой элемент Φ, который переводит точку A в ε-окрестность (шар радиуса ε) точки B. Это условие задаёт однородность.*

Замечание. Эти условия часто называют условиями Бориса Николаевича Делоне.

Теорема 3. *(Шёнфлис-Бибербах). Пусть Γ – группа симметрий некоторого кристаллического множества $\mathcal{K}$ в евклидовом пространстве и $T(\Gamma)$ – все сдвиги из группы симметрий $\mathcal{K}$. Тогда фактор-группа $G = \Gamma/T(\Gamma)$ конечна, а аддитивная подгруппа, соответствующая сдвигам, является решёткой в евклидовом пространстве.*

Набросок доказательства этой теоремы будет в заключительной, четвёртой, лекции. Все группы движений кристаллических множеств (или, попросту говоря, кристаллов) называются *кристаллографическими* группами. Конечная группа G из теоремы Шёнфлиса-Бибербаха на самом деле является точечной группой симметрии. При этом кристаллографическая группа *симморфная*, если она является полупрямым произведением группы сдвигов на точечную группу симметрии.

Решив задачу 10 из первого листка, можно было получить, что в кристалле могут быть оси только 1, 2, 3, 4 и 6 порядков. При этом, известно утверждение, что конечные группы в $O(2, \mathbb{R})$ являются подгруппами циклической группы или группы диэдра.

Решётку, соответствующую сдвигам, называют *решёткой Браве*.

Двумерный случай:

Можно увидить, что в двумерном случае всего может быть пять вариантов:

1. базисные вектора решётки имеют разную длину и не перпендикулярны, тогда они порождают параллелограмм, а максимальная точечная группа данной решётки – циклическая порядка 2.

2. если длины базисных векторов разные, но они перпендикулярны, то они порождают прямоугольник и точечная группа симметрий содержится в группе диэдра D_2.

3. возможно, что длины равны, но разность не равна меньшей и базисные вектора не перпендикулярны, тогда они порождают ромб. Точечная группа опять же содержится в D_2, но мы можем выбрать новый базис и получим центрированную решётку.

4. если их длины равны и они перпендикулярны, то базисные вектора порождают квадрат. Точечная группа содержится в D_4.

5. если длины одинаковы, базисные вектора не перпендикулярны, но длина разности равна меньшему, то у нас порождается ромб, а максимальная точечная группа - группа диэдра D_6.

Трёхмерный случай:

В трёхмерном случае таких решёток 14. При этом имеется 32 группы, которые могут выступать в каче тве точечной симметрии узлов кристаллической решётки. Эти группы приведены в таблице ниже:

Сингония	Кристаллографические группы
Триклинная	C_1, C_i
Моноклинная	C_s, C_2, C_{2h}
Орторомбическая	D_2, C_{2v}, D_{2h}
Тригональная	$C_3, D_3, C_{3v}, S_6, D_{3d}$
Тетрагональная	$C_4, S_4, D_4, C_{4v}, D_{2d}, C_{4h}, D_{4h}$
Гексагональная	$C_6, C_{3h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}, C_{6h}, D_{6h}$
Кубическая	T, O, T_d, T_h, O_h

8. Представления пространственных групп

Выше было отмечено, то ряд пространственных групп является симморфными, т.е. полупрямыми произведениями группы сдвигов и точечной группы решётки, соответствующей сдвигам. Более того, любая пространственная группа является подгруппой одной из симморфных групп. Мы знаем, что элемент $\boldsymbol{\tau}$ группы сдвигов переводит произвольную точку $\boldsymbol{r}$ в точку $\boldsymbol{r} + \boldsymbol{\tau}$. Тогда неприводимые представления этой группы параметризуются всеми возможными индексами $k = (k_1, k_2, k_3)$:

$$T^k \boldsymbol{r} = e^{2\pi i\, k\boldsymbol{r}} \boldsymbol{r},$$

при этом k – вектор трёхмерного обратного пространства.

Предложение 4. *Пусть G свободная абелева группа или аддитивная группа вещественного пространства. Если ψ – одномерное представление G в пространстве V с базисом f_i, тогда существует набор комплексных чисел $\alpha = (\alpha_1, \quad, \alpha_n)$, что для любого вектора $x = x_1 e_1 + \quad + x_n e_n \in G$ выполнено равенство $\psi(x) f = e^{i(\alpha, x)} f$.*

Предыдущее предложение нам даёт, что вектор α лежит в пространстве с дуальной решёткой L^*, где за L обозначена исходная решётка, соответствующая подгруппе сдвигов. Перейдя к обратной решётке, мы можем получить, что

$$\psi(x) f = e^{i(k, x)} f$$

Можно показать, что вектор $k = (k_1, \quad, k_n)$ также преобразуется операциями точечной группы симметрии. Для этого достаточно заметить, что ортогональные операторы являются самосопряжёнными. Таким образом, из заданного k мы можем получить набор векторов, действуя элементами точечной группы. Этот набор векторов называется звездой k.

Если рассмотреть для каждого вектора k группу G_k, такую что её ортогональные компоненты сохраняют этот вектор, то это будет подгруппа в G. Тогда верна следующая

Теорема 5. *Неприводимое представление ρ группы G является индуцированным представлением с неприводимого представления группы G_k в пространстве V_k, т.е. V является прямой суммой подпространств $\rho(g_1) V_1 \oplus \quad \oplus \rho(g_m) V_k$.*

Из этого легко увидеть, что $\dim V = |G / G_k| \dim V_k$.

Если вектор k изменить на вектор обратной решётки, то мы можем получить то же самое представление, поэтому нам необходимо рассматривать вектора k только внутри определённой зоны. Множество трансляционно независимых векторов k называется зоной Бриллюэна. Выше было отмечено, что точечная группа звезды, а значит и перво зоны Бриллюэна совпадает с точечной группой исходной решётки. При этом зоны Бриллюэна имеют вид полиэдров Вороного[1].

Математически полиэды Вороного определяются следующим образом: множество точек пространства, расположенных к данному узлу ближе, чем ко всем остальным узлам называется *областью Дирихле*. В трёхмерном случае область Дирихле называют *полиэдрами Вороного, ячейками Вигнера-Зейца*. Показано, что существует только пять неэквивалентных параллелоэдров Фёдорова:

1. кубооктаэдр (учечённый октаэдр), 14-ти гранник с 8 шестиугольными и 6 четырёхугольными гранями.

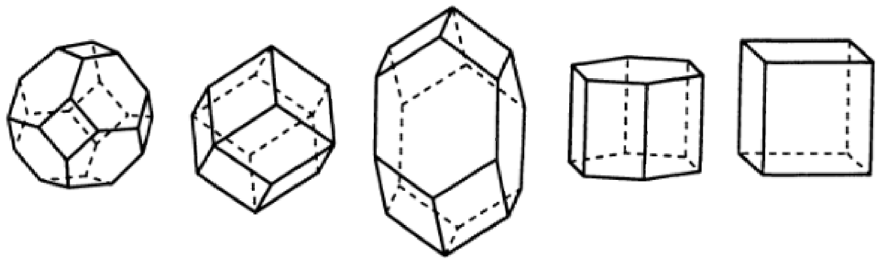
2. ромбододекаэдр (12 четырёхугольных граней).

3. вытянутый ромбододекаэдр (12-ти гранник с 8 четырёхугольными и 4 шестиугольными гранями), который получается растяжением ромбододекаэдра вдоль диагонали.

4. шестиугольная призма.

5. прямоугольный параллелепипед.

1. Подробнее про эти полиэдры на многих ЛШСМ рассказывал Н.П. Долбилин. В частности, мне особенно запомнилась лекция 2008 года, где Николай Петрович показал много замечательных картинок таких многогранников.



В трёхмерном случае существует 24 полиэра Вороного, отвечающих различным решёткам, они обладают разной точечной симметрией.

Например, для примитивной кубической, тетрагональной, ромбической сингонии зоны Бриллюэна соответственно – куб, прямоугольный параллелепипед, гексагональная призма.

Вектор k элементами точечной группы переводится в эквивалентные вектора, образующие звезду вектора k.

Из всего вышесказанного получаем, что пространтсвенная группа имеет бесконечное количество представлений, нумеруемых векторами обратной решётки внутри зоны Бриллюэна и неприводимыми представлениями точечной группы H_k, являющейся фактором по группе трансляций группы G_k, сохраняющей звезду:

$$\Gamma_k^i(G) = \Gamma'(k) e^{ika}.$$

В случае симморфных групп – точечная группа симметрии звезды совпадает с фактор-группой $G/T(k)$. Для несимморфных групп в точке $k = 0$ представления получаются при замене открытых (винтовые оси и плоскости скользящего отражения) на соответствующие закрытые элементы (поворотные оси и плоскости отражения).

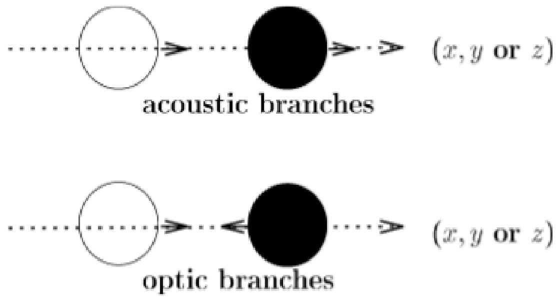
Пример 6. Рассмотрим структуру NaCl и будем изучать колебания решётки.

Легко видеть, что все атомы переходят под действием точечной группы O_h в себя или эквивалентные, значит $\Gamma_{a.s.} = 2\Gamma_1$. При этом $\Gamma_{\text{vec}} = \Gamma_{15}$. Значит, $\Gamma_{\text{vib}} = 2\Gamma_1 \otimes \Gamma_{15} = 2\Gamma_{15}$.

Заметим, что в физике твёрдого тела представления исторически имеют немного другие обозначения.

repr.	basis functions	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2'$	$8C_3$	i	$3iC_4^2$	$6iC_4$	$6iC_2'$	$8iC_3$
$\Gamma_1\,(\Gamma_1^+)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2\,(\Gamma_2^+)$	$\begin{cases} x^4(y^2-z^2)+ \\ y^4(z^2-x^2)+ \\ z^4(x^2-y^2) \end{cases}$	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
$\Gamma_{12}\,(\Gamma_{12}^+)$	$\begin{cases} x^2-y^2 \\ 2z^2-x^2-y^2 \end{cases}$	2	2	0	0	−1	2	2	0	0	−1
$\Gamma_{15}(\Gamma_{15}^-)$	x, y, z	3	−1	1	−1	0	−3	1	−1	1	0
$\Gamma_{25}(\Gamma_{25}^-)$	$z(x^2-y^2)\ldots$	3	−1	−1	1	0	−3	1	1	−1	0
$\Gamma_1'\,(\Gamma_1^-)$	$\begin{cases} xyz[x^4(y^2-z^2)+ \\ y^4(z^2-x^2)+ \\ z^4(x^2-y^2)] \end{cases}$	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
$\Gamma_2'(\Gamma_2^-)$	xyz	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1
$\Gamma_{12}'\,(\Gamma_{12}^-)$	$xyz(x^2-y^2)\ldots$	2	2	0	0	−1	−2	−2	0	0	1
$\Gamma_{15}'\,(\Gamma_{15}^+)$	$xy(x^2-y^2)\ldots$	3	−1	1	−1	0	3	−1	1	−1	0
$\Gamma_{25}'\,(\Gamma_{25}^+)$	xy, yz, zx	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0

Сами колебания представлены на рисунке



Некоторая литература:

по решёткам:

[1] Кострикин А.И., Введение в алгебру, часть II. Линейная алгебра.

[2] Артамонов В.А., Словохотов Ю.Л., Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии.