

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0027-04

有限晶格动力学中的自对称坐标^{*}

陆夏莲, 李景德, 李智强, 钟小丽

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要: 将分子理论中的对称坐标方法推广至有限晶格动力学. 提出自对称和反自对称坐标的概念和处理方法; 使自由边界下的晶格振动理论, 可以由单原子晶体发展应用于多原子晶体.

关键词: 晶格振动; 对称坐标; 氯化钠; 结构型

中图分类号: O 481.2 **文献标识码:** A

1 对称坐标

传统的固体理论一向采用循环边界条件而无视其边界效应. 近年出现了纳米尺度的超精细材料, 其边界是自由的; 循环边界条件不再适用. 已经能做出厚度只有若干个晶格常数的薄膜, 其性质明显依赖于两个面的具体边界条件. 作者提出了有限晶格动力学方法, 可以计及不同的边界效应; 得到了许多有意义的新结果^[1]. 但是在将方法由单原子晶体推广至多原子晶体时, 出现了对称坐标的困难. 下面提出解决的方法.

对称坐标的概念源自分子理论. 将分子中处于对称位置的原子的电子波函数或振动位移组合起来, 可以大为减少理论计算中的自由度; 从而可用群论理论将分子的电子态或振动能级按点群的空间型分组. 甚至不必经具体计算^[2]. 单原子自由边界晶格振动理论只对分子问题中对称坐标方法作不大的修改. 要将这种修改提高为一般理论, 才能作进一步的发展. 图 1 (a) 画出了一个简单立方单原子晶体在左旋 (XYZ) 系的 XY 坐标平面上的投影. 这里 3 个坐标平面都是对称面. 先观察 YZ 平面上的对称面 σ ; 它将体系分为 $X > 0$ 和 $X < 0$ 两个区. 若在 $X > 0$ 区用 (XYZ) 系描述原子的振动位移, 其各分量记为 ($\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$) 等; 而在 $X < 0$ 区用左旋 ($X'Y'Z'$) 系描述位移分量, 记为 ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$) 等. 规定 $X' = -X, Y' = Y, Z' = Z$; 则称 ψ_i, φ_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) 互为对称坐标. 图 1 (c) 给出了一个具体例子.

以 ψ 为列写出的列矩阵记为 Ψ , 以 φ 为列的列矩阵记为 Φ . 一般地, 有限尺寸晶格振动本征方程可写为

$$E \begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 & F_2 \\ F_3 & F_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} \quad (1)$$

* 基金项目: 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1998-11-24 作者简介: 陆夏莲, 女, 1966 年生, 讲师.

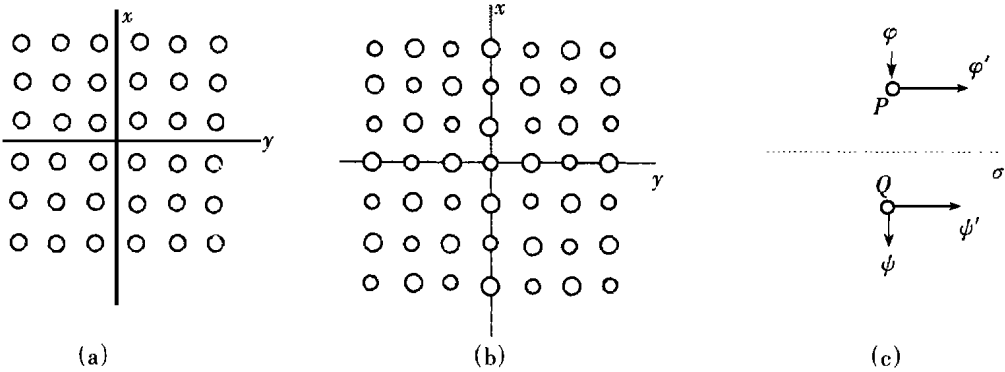


图 1 对称坐标

Fig 1 Symmetric coordinates

设体系中原子的数目为 $2n_1 \times 2n_2 \times 2n_3$ 个. Ψ 和 Φ 中分量各有 $12n_1n_2n_3$ 个. 为证明 (1) 式中由 4 个子矩阵 (F_1, F_2, F_3, F_4) 组成的本征矩阵 F 的性质, 可以作出图 2 的矩阵元图. 以 (ψ, φ_i) 为行和列构成图中点线给出的格网. 规定 ψ 和 φ_i 中 $i=1, 2, 3, \dots$ 的次序由图中短划线 L_1 和 L_2 两侧依矢号方向排列. F 中 ψ 行 ψ 列或 φ 列的矩阵元的值记为 $(\psi \psi)$ 或 $(\psi \varphi)$. 在图 2 的平面格网上作垂直线, 使其长度等于相应行和列的矩阵元值; 正值向上, 负值向下. 由此得到的矩阵元图是一个三维图形; 令相邻的行和相邻的列等距.

在晶格结构为稳定条件下, F 必为恒正二次型; 故 F 为一个对称矩阵. 虽然图 2 中行和列排列次序略有不同, 但矩阵的对称性并不因行和列的排列次序变化而不同; 故图 2 的矩阵元图有点划线画出的对称面 σ_d . 设 ψ 和 φ 互为对称坐标, ψ 和 φ' 互为对称坐标. 因为体系存在 σ , 它使 (ψ, φ) 变换为 (φ', ψ) . σ 的对称性要求矩阵元

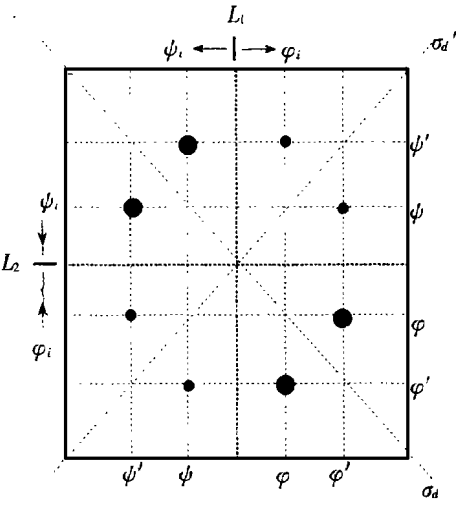


图 2 矩阵元图

Fig 2 Diagram of matrix elements

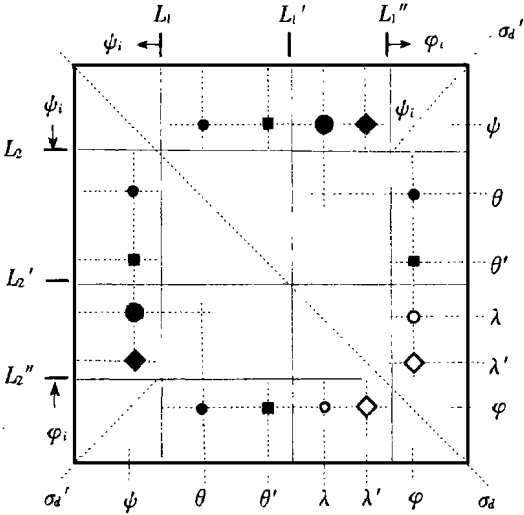


图 3 自对称坐标矩阵元图

Fig 3 Diagram of matrix elements for self symmetric coordinates

$$(\psi', \varphi) = (\varphi', \psi) \quad (2)$$

但矩阵元图的 σ_d 使 $(\psi', \varphi) = (\varphi, \psi'), (\varphi', \psi) = (\psi, \varphi')$. 故

$$(\psi', \varphi) = (\psi, \varphi'); (\varphi', \psi) = (\varphi, \psi') \quad (3)$$

(3) 式使矩阵元图还出现对称面 σ'_d . 图 2 用 4 个小黑点代表了相应位置上的矩阵元应相等. 类似地可证明图中 4 个大黑点相应位置上的矩阵元也应相等.

将矩阵元图中行和列的次序换回 (1) 式的规定后, 就证明了 (1) 式可改写为

$$E \begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 & F_2 \\ F_2 & F_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} \quad (4)$$

其中, F_1 和 F_2 都是对称矩阵. 作正交变换

$$\begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Phi \end{bmatrix} \quad (5)$$

则 (4) 式可准对角化而分裂成两支解

$$E\xi = (F_1 + F_2)\xi, \quad \eta = 0, \text{ 为对称解;}$$

$$E\eta = (F_1 - F_2)\eta, \quad \xi = 0, \text{ 为反对称解.} \quad (6)$$

在对称解中 $\Psi = \Phi = \xi/\sqrt{2}$. 在反对称解中 $\Psi = -\Phi = \eta/\sqrt{2}$. 在单原子简单立方晶体的大量具体计算中^[1], 已证明 (1) ~ (6) 式的理论完全正确.

2 自对称坐标

在分子理论中不需要自对称坐标的概念. 它是在研究图 1 (b) 的氯化钠结构有限晶格振动时出现的. 图中的 YZ 和 ZX 坐标平面也是对称面 σ . 它和图 1 (a) 的区别在于对称面上有原子. 在氯化钠结构晶体中, 不存在其上面没有原子的对称面. 观察 YZ 对称面 σ , 它使面上原子振动位移的 Y 和 Z 分量变为自己, 称之为自对称坐标; 此 σ 使面上原子的 X 位移分量反向, 称之为反自对称坐标. 此两者不能象对称坐标那样成对地出现. 故上面的理论方法必须作新的发展.

将体系中 σ 的自对称坐标记为 θ , 它依某种次序排列成的列矩阵记为 Θ . 反自对称坐标记为 λ , 排列的列矩阵记为 Λ . 类似于图 2 方法可作出图 3 的矩阵元图. 当不存在自对称和反自对称坐标时, 图 3 中的分区线 (L_1, L'_1, L''_1) 重合, (L_2, L'_2, L''_2) 线重合; 图 3 蜕化为图 2. 出现自对称和反自对称坐标时, 关于对称坐标矩阵元图的性质仍存在; 此时 σ'_d 被分裂成两个部分, 各成为局部对称面, 用类似于图 2 方法可证明图 3 同形同大的黑点相应的矩阵元相等; 同形同大的黑心和空心点为相应的矩阵元等值反号, 例如

$$(\psi, \lambda') = (\lambda', \psi) = -(\lambda', \varphi) = -(\varphi, \lambda') \quad (7)$$

此外, 还可证明矩阵元

$$(\theta, \lambda) = (\lambda, \theta) = 0 \quad (8)$$

根据图 3 可将体系的本征方程写为

$$E \begin{bmatrix} \Psi \\ \Theta \\ \Lambda \\ \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 & F_3 & F_4 & F_2 \\ F'_3 & F_5 & F_0 & F'_3 \\ F'_4 & F'_0 & F_6 & -F'_4 \\ F_2 & F_3 & -F_4 & F_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Theta \\ \Lambda \\ \Phi \end{bmatrix}, \quad F_0 = 0 \quad (9)$$

其中, 加撇表示转置矩阵, 作正交变换

$$\begin{bmatrix} \Psi \\ \Theta \\ \Lambda \\ \Phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi \\ \zeta \\ \mu \\ \eta \end{bmatrix} \quad (10)$$

(9) 式即准对角化分裂成对称支和反对称支

$$\begin{cases} E \begin{bmatrix} \xi \\ \zeta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 + F_2 & \sqrt{2}F_3 \\ \sqrt{2}F'_3 & F_5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi \\ \zeta \end{bmatrix}, \mu=0, \eta=0; \\ E \begin{bmatrix} \mu \\ \eta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_6 & -\sqrt{2}F'_4 \\ -\sqrt{2}F_4 & F_1 - F_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu \\ \eta \end{bmatrix}, \xi=0, \zeta=0. \end{cases} \quad (11)$$

(11) 式是 (6) 式的广义形式; 矩阵元图还证明了准对角后分裂出来的自由度减少的本征矩阵也是对称的.

3 二次对称轴

上面的方法也可应用于二次对称轴 C_2 ; 将体系的解分裂为相对于 C_2 为对称和反对称支. 对于 $2n \times 2n \times 2n$ 个原子组成的氯化钠结构晶体, 其 (XYZ) 三个坐标轴都是 C_2 . 此时 C_2 上没有原子, 故可用 (6) 式的方法按 C_{2x} 和 C_{2y} 共分 4 支求解. 此时 $X=Y$ 确定的平面是一个对称面 σ_d . 但 σ_d 上有原子, 以之分 2 支求解时必须使用 (11) 式. 已经编制了分别用 C_2 由 (6) 式求解和用 σ_d 由 (11) 式求解的程序. 数字计算证明, 两种方法得到的本征值相同. 足见 (11) 式的方法也是正确的.

对于 $2n \times 2n \times 2n$ 单原子体系, 早年只能用三个对称面分 8 支求解^[1]; 能处理的自由度受计算机内存量和机时限制. 其实此种体系还有 σ_d , 仍可进一步以之用 (11) 式求解. 现在的计算机内存量很大, 速度也很快. 利用上述方法解决自由边界下的晶格振动问题, 已足够处理纳米级乃至可视为宏观尺度的体系. 而且方法也可用于多原子晶体.

参考文献:

- [1] 李景德, 陆夏莲, 李家宝. 立方结构体系的真简谐模 [J]. 中国科学 (A), 1992, 35 (1): 614~621.
- [2] WILSON E B JR. Molecular vibrations [M]. New York: McGraw-Hill, 1955. 117~127.

Self-symmetric Coordinates in Finite Lattice Dynamics

LU Xia-lian^{*}, LI Jing-de, LI Zhi-qiang, ZHONG Xiao-li

Abstract: The method of symmetric coordinates in molecular theory is extended to finite lattice dynamics. By introducing the concepts of self-symmetric and antiself-symmetric coordinates and by developing the processing method, we expand the lattice vibration theory in free boundary from a mono-atomic crystal to multiple-atomic crystals.

Keywords: lattice vibration; symmetric coordinates; structure type

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China.