

## § 9. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

В предшествующих параграфах данной главы были рассмотрены следствия трансляционной симметрии в кристаллах. Однако бесконечный кристалл может быть также инвариантным относительно одной из конечных точечных групп поворотов, собственных или несобственных, причем в качестве неподвижной точки может быть выбран любой узел кристалла (гл.9). Например, такая инвариантность может иметь место, когда базисные векторы решетки  $\mathbf{a}_i$  расположены симметрично относительно друг друга. Рассмотрим далее группу  $\mathcal{G}$ , полученную объединением элементов  $P(n)$  группы трансляций  $\mathcal{T}$  с элементами  $R_i$  точечной группы поворотов вокруг одного из узлов решетки, который мы возьмем за начало координат.

Общий элемент группы записывается в виде  $\{R_i, n\}$  и определяется своим действием на произвольный вектор:

$$\{R_i, n\} \mathbf{r} = P(n) R_i \mathbf{r} = R_i \mathbf{r} + n. \quad (14.70)$$

Чтобы убедиться в том, что все такие элементы удовлетворяют групповым постулатам, нужно из равенства (14.70) вывести закон умножения:

$$\begin{aligned} \{R_j, m\} \{R_i, n\} \mathbf{r} &= \{R_j, m\} (R_i \mathbf{r} + n) = R_j (R_i \mathbf{r} + n) + m = \\ &= R_j R_i \mathbf{r} + R_j n + m = \{R_j R_i, R_j n + m\} \mathbf{r}, \end{aligned}$$

так что

$$\{R_j, m\} \{R_i, n\} = \{R_j R_i, R_j n + m\}. \quad (14.71)$$

Поскольку решетка инвариантна относительно действия точечной группы, вектор  $R_j n + m$  попадает в узел решетки, если  $n$  и  $m$  — тоже узлы решетки; таким образом, произведение (14.71) содержится в наборе (14.70).

Рассмотрим частный случай закона умножения (14.71): произведение чистого поворота на трансляцию; очевидно, что эти операции не коммутируют друг с другом. Действительно, полагая  $m = 0$  и  $R_i = E$  (единица группы), имеем

$$R_j P(n) = \{R_j, 0\} \{E, n\} = \{R_j, R_j n\} = P(R_j n) R_j, \quad (14.72)$$

что можно записать также в виде

$$P(n) R_j = R_j P(R_j^{-1} n), \quad (14.73)$$

Таким образом, группа  $\mathcal{G}$  не является прямым произведением группы  $\mathcal{T}$  на точечную группу. В качестве другого частного случая соотношения (14.71) выведем выражение для обратного элемента

$$\{R_i, n\}^{-1} = \{R_i^{-1}, -R_i^{-1}n\}, \quad (14.74)$$

определив, при каком выборе  $R_j$  и  $n$  мы получим единичный элемент  $\{E, 0\}$  в правой части равенства (14.71).

Хотя  $R_i$  относится к поворотам вокруг узла решетки, расположенного в начале координат, в группу  $\mathcal{G}$  входят также повороты вокруг других узлов, поскольку произведение  $P(n) R_i P(-n)$  соответствует повороту  $R_i$  вокруг узла решетки  $n$  (задача 14.6), а не вокруг начала координат. Более того, для некоторых решеток в группу  $\mathcal{G}$  входят повороты вокруг точек, не совпадающих с узлами решетки. Например, в двумерной квадратной решетке для поворотов в плоскости  $xy$  можно доказать, что операция  $\{R_z(\pi/2), -a_1\}$  представляет собой поворот  $R_z(\pi/2)$  вокруг точки  $(1/2, 1/2, 0)$  в центре ячейки. Аналогичным образом можно построить отражения в плоскостях, проведенных через биссектрисы ячеек решетки.

В некоторых кристаллах могут существовать дополнительные операции симметрии, не имеющие вида (14.70). К их числу относятся так называемые винтовые перемещения и скользящие отражения; они представляют собой такие комбинации трансляций и поворотов, в которых отдельные преобразования не являются операциями симметрии кристалла. Мы не будем далее останавливаться на тех более широких группах, которые получаются в результате включения подобных операций, а отошлем читателя к работам [5, 6]. Это не уменьшит значения полученных нами результатов; нужно лишь иметь в виду, что в некоторых кристаллах могут встретиться добавочные вырождения, которые не объясняются нашей теорией. Рассматриваемую нами группу  $\mathcal{G}$  принято называть симморфной, а более общую пространственную группу, содержащую винтовые оси или плоскости скольжения, — несимморфной.

Включение операции обращения времени также расширит пространственные группы во многом аналогично тому, как это имело место для точечных групп (гл. 9, § 8). В частности, для магнитных кристаллов мы получим так

называемые магнитные пространственные группы, в которых обращение времени возникает в комбинации с поворотом или трансляцией и само по себе не является элементом симметрии.

Например, во многих антиферромагнетиках трансляция на вектор решетки должна сопровождаться обращением времени для обращения направления спинов. Мы также не будем здесь рассматривать эти магнитные пространственные группы; их полное описание можно найти в книге Брэдли и Крэкнелла (см. литературу к гл. 9).

### A. Неприводимые представления пространственных групп

Если  $T$  — некое представление пространственной группы  $\mathcal{G}$ , то оператор, соответствующий элементу группы  $\{R_i, n\}$ , обозначается через  $T(R_i, n)$ . Эти операторы должны удовлетворять тем же самым соотношениям, что и сами элементы, так что, согласно определению (14.70), можно написать

$$T(R_i, n) = T(n) T(R_i) \quad (14.75)$$

и, в частности, согласно (14.73),

$$T(n) T(R_i) = T(R_i) T(R_i^{-1}n). \quad (14.76)$$

В пространстве функций операторы представления определяются обычным образом; они должны удовлетворять соотношению

$$T(R_i, n) \varphi(r) = \varphi(\{R_i, n\}^{-1} r) = \varphi(R_i^{-1}r - R_i^{-1}n), \quad (14.77)$$

которое выводится с учетом равенства (14.74). Мы будем, в частности, рассматривать действие преобразований группы на базисные векторы  $e_k$ , которые выбираются так, чтобы они преобразовывались неприводимо относительно подгруппы трансляций  $\mathcal{T}$ , и потому снабжены индексом  $k$ . Приведем несколько важных результатов. Прежде всего действием простой трансляции из выражения (14.11) получаем, учитывая определение вектора  $e_k$ ,

$$T(E, n) e_k = T(n) e_k = T^{(k)}(n) e_k = \exp(-ik \cdot n) e_k. \quad (14.78)$$

Действием более общего преобразования  $\{R_i, n\}$  мы, ис-

пользуя формулу (14.76), получаем новый вектор

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_k &= T(R_i, n) \mathbf{e}_k = T(n) T(R_i) \mathbf{e}_k = T(R_i) T(R_i^{-1}n) \mathbf{e}_k, \\ \text{откуда } \mathbf{e}'_k &= T(R_i, n) \mathbf{e}_k = \exp(-ik \cdot R_i^{-1}n) T(R_i) \mathbf{e}_k = \\ &= \exp(-iR_i k \cdot n) T(R_i) \mathbf{e}_k. \end{aligned} \quad (14.79)$$

Рассмотрим теперь действие чистой трансляции на этот новый вектор:

$$\begin{aligned} T(E, m) \mathbf{e}'_k &= T(E, m) [T(R_i, n) \mathbf{e}_k] = T(R_i, m+n) \mathbf{e}_k = \\ &= \exp[-iR_i k \cdot (n+m)] T(R_i) \mathbf{e}_k = \exp(-iR_i k \cdot m) \times \\ &\quad \times [T(R_i, n) \mathbf{e}_k] = \\ &= \exp(-iR_i k \cdot m) \mathbf{e}'_k. \end{aligned} \quad (14.80)$$

Последнее выражение показывает, что вектор  $\mathbf{e}'_k$  преобразуется неприводимо под действием подгруппы трансляций и принадлежит представлению  $T^{(R_i k)}$ . (Мы пользуемся здесь общим методом, излагаемым в гл. 20, § 3.)

Эти общие результаты мы используем теперь при построении и классификации (индицировании) неприводимых представлений пространственной группы  $\mathcal{G}$ . Обозначим через  $L$  векторное пространство неприводимого представления. Поскольку трансляции образуют подгруппу  $\mathcal{T}$  группы  $\mathcal{G}$ , можно произвольно выбрать базисные векторы, принадлежащие неприводимым представлениям  $T^{(k)}$  группы  $\mathcal{T}$ . Пусть  $\mathbf{e}_k$  — один из таких базисных векторов. Тогда мы можем построить набор векторов, действуя на  $\mathbf{e}_k$  всеми элементами группы  $T(R_i, n)$ . Прежде чем идти далее, необходимо уточнить, что здесь имеются векторы двух разных типов: векторы  $k$  в обычном трехмерном пространстве и векторы  $\mathbf{e}_k$  в векторном пространстве  $L$  представления. Мы будем называть оба типа просто векторами, но из контекста и из обозначений будет ясно, какой из типов векторов мы имеем в виду. Для удобства рассмотрим сначала случай, когда вектор  $k$  не обладает какой-либо особой симметрией, т. е. ни один из поворотов  $R_i$  не оставляет  $k$  без изменения. В этом случае все векторы, входящие в набор  $k_i = R_i k$ , разные, так как в противном случае из равенства  $k_i = R_i k$  следовало бы, что  $R_i^{-1}R_i k = k$ , т. е. что  $k$  обладает особой симметрией. Набор векторов  $k_i$  называется звездой вектора  $k$ . Следовательно, согласно формуле (14.80), все векторы, входящие в набор

$\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} = T(R_i) \mathbf{e}_{\mathbf{k}}$  в пространстве  $L$ , принадлежат разным неприводимым представлениям  $T^{(k)}$  группы  $\mathcal{T}$  и потому линейно-независимы. Далее, покажем, что они образуют инвариантное пространство и тем самым дают представление  $\mathcal{G}$ . Другими словами, набор векторов  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$ , полученный из  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$  действием только группы вращений  $T(R_i)$ , образует базис представления  $\Gamma$  полной группы  $\mathcal{G}$ . Чтобы показать это, вычислим действие общего преобразования  $\{R_j, m\}$  на векторы  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$ :

$$T(R_j, m) \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} = T(R_j, m) T(R_i) \mathbf{e}_{\mathbf{k}} = T(R_j R_i, m) \mathbf{e}_{\mathbf{k}}$$

в силу равенства (14.71). Если ввести обозначение элемента группы  $R_j R_i = R_l$ , то на основании формулы (14.79) можно написать

$$T(R_j, m) \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} = \exp(-iR_l \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}) T(R_l) \mathbf{e}_{\mathbf{k}} = \exp(-ik_l \cdot \mathbf{m}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}, \quad (14.81)$$

где  $\mathbf{k}_i = R_l \mathbf{k} = R_j \mathbf{k}_i$ . Это выражение дает общий матричный элемент для общего элемента  $\{R_j, m\}$  группы  $\mathcal{G}$ . Заметим, что размерность представления  $\Gamma$  равна числу  $g$  элементов в точечной группе. Как и в гл. 7, § 4, п. Б, теперь можно утверждать, что набор  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$  образует базис для пространства  $L$  неприводимого представления; действительно, в противном случае пространство  $L$  можно было бы разложить. Таким образом, структура неприводимых представлений группы  $\mathcal{G}$  описывается базисными векторами  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$  с матричными элементами (14.81). Представление индицируется произвольным вектором  $\mathbf{k}$  и обозначается через  $\Gamma^{(k)}$ . Очевидно, что представление  $\Gamma^{(k)}$  эквивалентно представлению  $\Gamma^{(k_i)}$  при любом  $k_i$ , входящем в звезду вектора  $\mathbf{k}$ , и, подобно группе трансляций, существует инвариантность представления  $\Gamma^{(k)}$  относительно замены индекса  $\mathbf{k}$  на  $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ , где  $\mathbf{K}_n$  — любой вектор обратной решетки.

Если вектор  $\mathbf{k}$  обладает некой особой симметрией (например, лежит на оси вращения порядка  $n$  или на плоскости зеркального отражения), то он будет инвариантным относительно некоторых элементов  $R_i$ . Эти элементы должны образовать подгруппу точечной группы, которую обычно называют «малой группой» для вектора  $\mathbf{k}$ . Если обозначить через  $g_t$  порядок малой группы для  $\mathbf{k}$ , а че-

рез  $g$  — порядок точечной группы, то можно показать (задача 14.7), что звезда вектора  $\mathbf{k}$  содержит теперь лишь  $g/g_i$  векторов, которые мы обозначим через  $\mathbf{k}_p$ . Вообще говоря, имеется более одного вращения  $R$ , обладающего свойством  $R\mathbf{k} = \mathbf{k}_p$  при фиксированных  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_p$ , но для каждого  $\mathbf{k}_p$  мы выберем только одно из них и обозначим его через  $H_p$ . Нетрудно показать, что любое вращение можно записать в виде  $R_i = H_p G_a$ , где  $G_a$  принадлежит малой группе.

Неприводимые представления группы  $\mathcal{G}$  будут обладать теперь более сложной структурой, поскольку векторы  $e_{ki}$  теперь уже не обязательно линейно-независимы. Подмножество векторов  $e_{ki}$  с  $k_i = k$ , соответствующих элементам малой группы, образует подпространство  $L'$  пространства  $L$ , инвариантное относительно малой группы. Поскольку сама малая группа есть одна из точечных групп, ее неприводимые представления хорошо известны; они обозначаются символом  $T^{(\alpha)}$ . Можно показать, что если на пространстве  $L$  должно осуществляться неприводимое представление пространственной группы, то представление малой группы, действующее на подпространстве  $L'$ , должно быть неприводимым по отношению к малой группе. Таким образом, если  $s_\alpha$  — размерность представления  $T^{(\alpha)}$ , то должен существовать набор  $s_\alpha$  линейно-независимых базисных векторов  $e_{k\mu}^{(\alpha)}$ , где  $\mu = 1, 2, \dots, s_\alpha$ , которые дают представление  $T^{(\alpha)}$  малой группы и все преобразуются как  $T^{(k)}$  при трансляциях. Взяв элементы  $H_p$ , не входящие в малую группу, можно далее построить соответствующий набор  $s_\alpha$  новых базисных векторов  $e_{k_p\mu}^{(\alpha)}$  для каждого из  $g/g_i$  векторов  $\mathbf{k}_p$ , образующих звезду. Поэтому представление группы  $\mathcal{G}$  имеет размерность  $s_\alpha g/g_i$  и обозначается символом  $\Gamma^{(\alpha k)}$ .

Чтобы построить матричные элементы представления, соответствующие выражению (14.81) в случае особой симметрии, необходимо прежде всего записать общее вращение в виде  $R_i = H_p G_a$ , где  $G_a$  — один из элементов малой группы, а  $H_p$  — один из элементов набора вращений (один для каждого вектора звезды), удовлетворяющий равенству  $H_p \mathbf{k} = \mathbf{k}_p$ . Взяв в качестве исходного вектор  $e_{k\mu}$ , определим общий базисный вектор в виде

$$e_{k\mu}^{(\alpha)} = T(H_p) e_{k\mu}^{(\alpha)}.$$

Тогда матричный элемент дается выражением

$$\begin{aligned} T(R_j, n) e_{k_\mu \mu}^{(\alpha)} &= T(n) T(R_j) T(H_p) e_{k_\mu \mu}^{(\alpha)} = T(n) T(H_q) T(G_b) e_{k_\mu \mu}^{(\alpha)} = \\ &= T(n) \sum_{\mu'} T_{\mu' \mu}^{(\alpha)} (G_b) T(H_q) e_{k_\mu \mu}^{(\alpha)}, = \\ &= T(n) \sum_{\mu'} T_{\mu' \mu}^{(\alpha)} (G_b) e_{k_q \mu'}^{(\alpha)} = \\ &= \exp(-ik_q \cdot n) \sum_{\mu'} T_{\mu' \mu}^{(\alpha)} (G_b) e_{k_q \mu'}^{(\alpha)}. \end{aligned}$$

При выводе последнего результата мы рассматривали  $H_q$  и  $G_b$  как множители в разложении вращения  $R_j H_p = H_q G_b$  (подобным образом можно разложить любое вращение). Вектор  $k_q$  дается равенством  $k_q = H_q k$  и совпадает с  $R_j k_p$ .

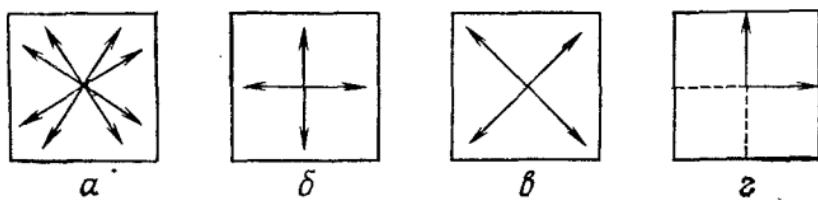


Рис. 14.10. Звезды вектора  $k$  для двумерной квадратной кристаллической решетки с группой симметрии  $C_{4v}$ . а—общий случай; б—вектор  $k$  вдоль оси  $x$ ; в—вектор  $k$  вдоль диагонали квадрата; г—вектор  $k$  на границе зоны вдоль оси  $x$ .

поскольку  $k$  не меняется под действием оператора  $G_b$ . Коэффициенты  $T_{\mu' \mu}^{(\alpha)} (G_b)$ —обычные матрицы неприводимых представлений для малых групп.

Некоторые примеры звезд для двумерных решеток приведены на рис. 14.10; в качестве трехмерного примера выберем простую кубическую решетку, для которой зона Бриллюэна также представляет собой куб с ребром  $2\pi/a$ . Здесь мы имеем дело с точечной группой  $O_h$ , и в звезде произвольного вектора  $k$  насчитывается 48 векторов  $k_i$ . На рис. 14.11 показаны особые значения  $k$ , обладающие симметрией, и их обозначения, принятые в физике твердого тела. Для произвольной точки  $\Delta$  вдоль оси  $k_x$  малая группа—это группа  $C_{4v}$ , содержащая 8 элементов; ее звезда насчитывает 6 векторов (точек). Для некой точки  $X$  на одной из граней зоны (где  $k_x = \pi/a$ ) имеет место дополнительная симметрия, поскольку она эквивалентна вектору  $k$  с  $k_x = -\pi/a$ . Поэтому малая группа для точки  $X$  имеет плоскость отражения, перпендикулярную

оси  $x$ ; она является группой  $D_{4h}$  и содержит 16 элементов. Звезда для  $X$  насчитывает лишь 3 вектора (точки). В центре куба  $\Gamma$  малая группа становится полной группой куба  $O_h$ . Аналогично можно показать, переходя от точки  $\Gamma$  к  $M$  вдоль линии  $\Gamma M$ , что для произвольной точки  $\Sigma$  малая группа — это группа  $C_{2v}$  с 4 элементами и звездой из 10 векторов. Однако в самой точке  $M$  все четыре вершины

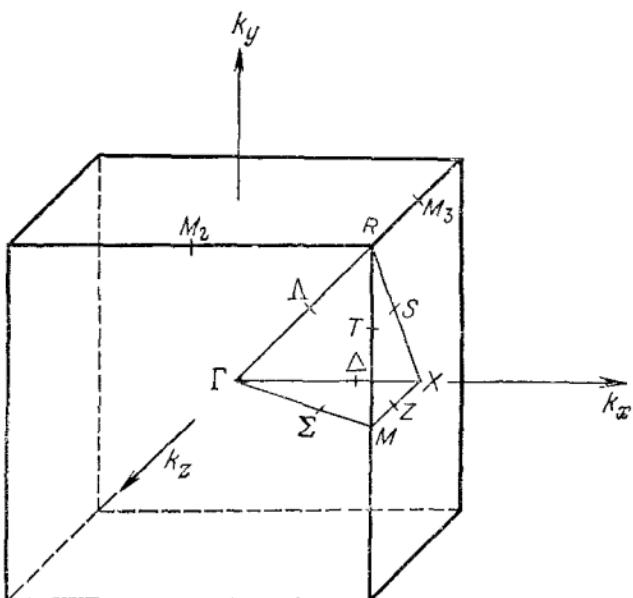


Рис. 14.11.

ны куба в плоскости  $k_x k_z$  эквивалентны, и возникающая при этом группа симметрии есть группа  $D_{4h}$  с 16 элементами; в этом случае звезда  $M$  имеет лишь три точки:  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  (рис. 14.11).

## Б. Применения к электронным состояниям

В § 4 было показано, каким образом трансляционная симметрия приводит к индицированию собственных функций вектором  $\mathbf{k}$ , соответствующим неприводимым представлениям  $T^{(k)}$  группы трансляций  $\mathcal{T}$ . При этом, однако, отсутствовало вырождение, поскольку все эти представления были одномерными. Включение симметрии точечной группы приводит к представлениям  $\Gamma^{(k)}$  пространственной группы  $\mathcal{G}$ , которые тоже индицируются векто-

Таблица 14.1

Характеры неприводимых представлений групп  $C_{4v}$ ,  $O_h$  и  $D_{4h}$  (для общих элементов, т. е. для элементов, входящих в  $C_{4v}$ ). Чтобы различить представления разных групп, мы не пользуемся здесь обычными обозначениями (приложение 1), но обозначаем их символами  $\Delta_i$ ,  $\Gamma_i$  и  $X_i$ . Группы  $O_h$  и  $D_{4h}$  — это произведения групп с множителем  $S_2$ , а поэтому их представления несут индекс «+» или «-». Мы даем только представления с отрицательной четностью, так как нас интересуют в основном  $p$ -состояния. Единственные имеющиеся состояния с положительной четностью принадлежат тривиальным тождественным представлениям  $\Gamma_1^+$  и  $X_1^+$ .

	$C_{4v}$					$O_h$					$D_{4h}$					
	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$\Delta_5$	$\Gamma_1^-$	$\Gamma_2^-$	$\Gamma_3^-$	$\Gamma_4^-$	$\Gamma_5^-$	$X_1^-$	$X_2^-$	$X_3^-$	$X_4^-$	$X_5^-$	$\chi_{\text{вект}}$
$E$	1	1	1	1	2	1	1	2	3	3	1	1	1	1	2	3
$C_2$	1	1	1	1	-2	1	1	2	-1	-1	1	1	1	1	-2	-1
$2C_4$	1	1	-1	-1	0	1	-1	0	1	-1	1	1	-1	-1	0	1
$2\sigma_v$	1	-1	1	-1	0	-1	-1	-2	1	1	-1	1	-1	1	0	1
$2\sigma_d$	1	-1	-1	1	0	-1	1	0	1	-1	-1	1	1	-1	0	1

ром  $\mathbf{k}$ , но имеют размерность  $g$  (порядок точечной группы) при любом  $\mathbf{k}$ . Отсюда следует, что значение энергии  $\epsilon(\mathbf{k})$  для некоторого  $\mathbf{k}$  будет повторяться при всех значениях  $\mathbf{k}_i$ , принадлежащих звезде вектора  $\mathbf{k}$ ; другими словами, изоэнергетические поверхности, построенные в функции вектора  $\mathbf{k}$ , будут обладать полной симметрией точечной группы.

Для вектора  $\mathbf{k}$  с особой симметрией неприводимое представление  $\Gamma^{(\alpha\mathbf{k})}$  имеет размерность  $s_\alpha g/g_i$ , т. е. возникает некоторое вырождение. Это соответствует вырождению порядка  $g/g_i$ , обусловленному числом точек (векторов) звезды, а также вырождению порядка  $s_\alpha$  в каждой из точек, обусловленному неприводимым представлением малой группы.

Посмотрим теперь, как можно использовать эти результаты для расчета зонной структуры, рассматривая движение электронов в кристалле в приближении сильной связи (§ 4, п. В). Проиллюстрируем метод таких вычислений на примере расчета зависимости  $\epsilon(\mathbf{k})$  для зон, построенных на основе атомных  $p$ -функций, когда  $\mathbf{k}$  лежит на оси  $x$  кубического кристалла, а в точке  $\Delta$  (рис. 14.11) имеется малая группа  $C_{4v}$ . Характеры этой группы даны

в табл. 14.1, где ее неприводимые представления обозначены через  $\Delta_1, \dots, \Delta_5$ . Три атомные  $p$ -функции преобразуются по векторному представлению (гл. 5, § 4), характер которого указан в последней строке таблицы. Очевидно, что он сводится к сумме соответствующих характеров представлений  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$  малой группы; заметим, что из трех  $p$ -функций  $p_x$  принадлежит представлению  $\Delta_1$ , а пара  $p_y$  и  $p_z$  — представлению  $\Delta_5$  (напомним, что ось  $x$  является осью четвертого порядка). Как и в формуле (14.39), можно построить три блоховских состояния

$$\varphi_q^{(k)} = \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}) \varphi_q(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (14.82)$$

где  $q = x, y, z$ ; в рассматриваемом случае, когда вектор  $\mathbf{k}$  лежит на оси  $x$ , эти состояния преобразуются так же, как и  $p$ -функции, под действием малой группы. Если эти состояния использовать далее в вариационном расчете (§ 4, п. В), то можно прийти к выводу, что состояния  $\varphi_y^{(k)}$  и  $\varphi_z^{(k)}$  будут вырожденными и принадлежащими представлению  $\Gamma^{(\Delta_5 k)}$ , а состояние  $\varphi_x^{(k)}$  принадлежит представлению  $\Gamma^{(\Delta_1 k)}$ . Эти состояния не будут перемешиваться, поскольку они принадлежат неэквивалентным представлениям.

Если при вариационном расчете использовать дополнительно блоховское состояние  $\varphi_s^{(k)}$ , образованное из атомного  $s$ -состояния и имеющее, очевидно, симметрию  $\Delta_1$ , то оно, разумеется, будет смешиваться с состоянием  $\varphi_s^{(k)}$ . Тогда матричные элементы гамильтониана  $H$  в том же приближении ближайших соседей, что и в формуле (14.51), будут иметь вид

$$\begin{aligned} H_{ss}^k &= \varepsilon_s + V_{ss}(0) + 2V_{ss}(0 \ 0 \ a)(2 + \cos k_x a), \\ H_{sx}^k &= 2iV_{sx}(a \ 0 \ 0) \sin k_x a, \\ H_{xx}^k &= \varepsilon_p + V_{xx}(0) + 2[2V_{xx}(0 \ 0 \ a) + V_{xx}(a \ 0 \ 0) \cos k_x a], \\ H_{yy}^k &= H_{zz}^k = \varepsilon_p + V_{xx}(0) + 2[V_{xx}(0 \ 0 \ a) + \\ &\quad + V_{xx}(a \ 0 \ 0) + V_{xx}(0 \ 0 \ a) \cos k_x a]. \end{aligned}$$

Обозначения, имевшиеся в формуле (14.51), здесь дополнены обозначениями вида

$$V_{sx}(\mathbf{p}) = \int \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{p}) - [V(\mathbf{r}) - V_{\text{ат}}(\mathbf{r})] \varphi_x(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

и учтены соотношения

$$\begin{aligned} V_{xx}(0\ 0\ a) &= V_{xx}(0\ a\ 0) = V_{yy}(a\ 0\ 0) = V_{yy}(0\ 0\ a), \\ V_{xx}(a\ 0\ 0) &= V_{yy}(0\ a\ 0), \\ V_{xx}(0) &= V_{yy}(0), \quad V_{sx}(0\ a\ 0) = V_{sx}(0\ 0\ a) = 0. \end{aligned}$$

Матрица размерности  $2 \times 2$ , соответствующая смеси  $s$ - и  $p$ -состояний, может быть теперь диагонализирована. Мы не будем приводить здесь детальные выражения для энергий, а представим результаты графически (рис. 14.12). Как видно из рисунка, при  $k \rightarrow 0$  энергии для  $\Delta_5$  и  $\Delta_1$  сходятся в одну точку, а волновые  $s$ - и  $p$ -функции перестают смешиваться. Такого добавочного вырождения, разумеется, и следовало ожидать, поскольку в точке  $\Gamma$  малая группа становится полной группой  $O_h$  и все три блоховские функции из формулы (14.82) преобразуются

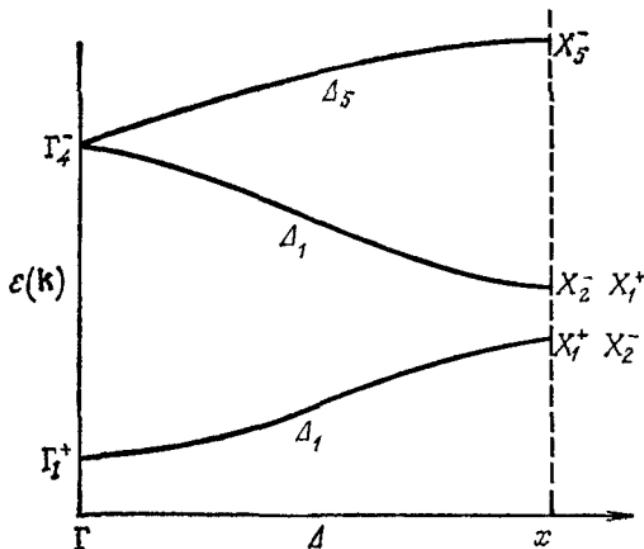


Рис. 14.12. Энергетические зоны (в приближении сильной связи) для  $s$ - и  $p$ -подобных атомных состояний с вектором  $k$  вдоль оси  $x$ .

согласно неприводимому представлению  $\Gamma_4^-$  группы  $O_h$ . Представления  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$  группы  $C_{4v}$ , которым соответствуют кривые, соединяющиеся в точке  $\Gamma$ , могут быть получены из представления  $\Gamma_4^-$  путем разложения  $\Gamma_4^-$  при ограничении полной группы  $O_h$  подгруппой  $C_{4v}$  (гл. 4, § 18). Указанная связь между  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$ , с одной стороны,

и  $\Gamma_4^-$  — с другой, носит название соотношения совместности. Таким же способом можно классифицировать неприводимое представление в точке  $X$  по неприводимым представлениям малой группы в  $X$  (она совпадает с  $D_{4h}$ ); используя таблицу характеров, мы получаем индексы, показанные на рис. 14.12.

## В. ДРУГИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Все свойства симметрии функции  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , установленные в п. Б для энергетических зон электронов в кристаллах, относятся и к другим возбуждениям, о которых шла речь в § 5—7. Например, при вычислении частот колебаний решетки три взаимно-ортогональных смещения атома в узле преобразуются точно так же, как и  $p$ -функции. Поэтому все сказанное о зонах, построенных из  $p$ -функций в приближении сильной связи, можно перенести на вычисление колебательного спектра простой кубической решетки.

## ЛИТЕРАТУРА

В качестве основной литературы по физическим вопросам, затронутым в данной главе, можно предложить одно из следующих руководств:

1. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1971.

[Имеется перевод: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.—М.: Наука, 1978.]

2. Elliott R. J., Gibson A. F., *An Introduction to Solid State Physics and its Applications*, Macmillan, London, 1974.

3. Harrison W. A., *Solid State Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.

[Имеется перевод: Харрисон У. Теория твердого тела.—М.: Мир, 1972.]

Более серьезное изложение можно найти в книге:

4. Ziman J. M., *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, 1972.

[Имеется перевод: Займан Дж. Принципы твердого тела.—М.: Мир, 1978.]

Специальный обзор по связи между симметрией и электронными состояниями в металлах:

5. Nussbaum A., *Solid. St. Phys.*, 18, 165 (1966).

Для дальнейшего изучения пространственных групп рекомендую книгу:

6. Birman J. L., *Theory of space groups and infra-red and Raman lattice processes in insulating crystals*. —in: *Handbuch der Physik*, Bd. 25 (2b), 1974; *Light and matter*. —in: *Handbuch der Physik*, Bd. 25 (1b), 1974.