1960 г. Июль *Т. LXXI, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОД ТЕОРИИ ГРУПП В КВАНТОВОЙ ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА (ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ)

А. В. Соколов и В. П. Широковский

СОДЕРЖАНИЕ

Целью настоящей статьи является изложение основных идей применения метода теории групп к квантовой физике твердого тела в форме, доступной для широкого круга физиков. До сих пор в советской литературе не имелось достаточно систематического изложения этого вопроса. Статья охватывает теоретический материал по пространственной симметрии и является логическим продолжением статьи авторов, посвященной точечной симметрии[1].

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Учение о пространственных группах и их применение в квантовой теории твердого тела сыграло весьма важную роль в развитии науки о металлических и полупроводниковых кристаллах. Успехи, достигнутые в теории полупроводников, и их быстрое внедрение в технику за последние десять лет в значительной мере обусловлены применением метода теории групп к исследованию их электронного энергетического спектра и волновых функций.

Отметим, что применение теории пространственных групп к физике твердого тела имеет решающее значение, так как в твердых телах нельзя пренебрегать кристаллической структурой вещества и поэтому нельзя обходиться без последовательно развитого математического аппарата теории групп.

Бете[2] первому удалось с успехом применить теорию групп к квантовой физике твердого тела. В его работе произведено теоретическое исследование расщепления полем кристалла уровней, вырожденных в свободном атоме. Следующим весьма важным этапом явилась серия работ Зейца[3], посвященных теории пространственных групп. Упомянутыми работами Зейца и *фундаментальной работой Баукарта, Смолуховского и Вигнера*[4] было положено начало целой серии работ, посвященных зонной теории твердого тела. Авторы работы[4], пользуясь понятием группы волнового вектора, получили таблицы характеров неприводимых представлений групп симметрии простых решеток, а в работах Херринга[5] и Деринга и Целера[6] этот метод был расширен и применен к более сложным решеткам. Из более поздних исследований необходимо упомянуть работы Херринга[7] и Эллиота[8], посвященные исследованию влияния на энергетический спектр электронов в кристаллах, обращения знака времени и спин-орбитального взаимодействия.

Следует также отметить совсем недавнюю работу Костера[9] по теории пространственных групп, в которой дано подробное и достаточно ясное изложение свойств этих групп.

Рассмотрение зонной теории с использованием строгого аппарата теории групп позволяет выяснить некоторые тонкие вопросы, которые ускользают из поля зрения при обычных методах рассмотрения. Например, учет не только трансляционной, но и вращательной симметрии кристаллической решетки приводит к смыканию энергетических полос. Такое смыкание может оказать существенное влияние, например, на инфракрасное поглощение в полупроводниках и на другие явления.

В данной статье обсуждаются физические основы применения метода теории групп к физике твердого тела. Основное внимание уделяется теории пространственных групп и их важнейшим свойствам. В частности, рассматриваются представления пространственных групп и излагается способ их построения по известным представлениям 32 точечных групп. Описываются основы зонной теории твердых тел с точки зрения теории групп. Разработанный нами общий метод отыскания сохраняющихся величин и полного набора[1] применяется к исследованию энергетического спектра и классификации состояний для электронов в кристаллической решетке. Рассматриваются изменения электронного энергетического спектра и состояний при учете энергии спин-орбитального взаимодействия. Наконец, в последнем параграфе излагается вопрос об инвариантности гамильтониана относительно обращения знака времени и устанавливаются правила для обнаружения дополнительного вырождения как для частиц без спина, так и для частиц со спином $1/2$.

§ 2. ОПИСАНИЕ ОПЕРАЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СИММЕТРИИ

Идеальные кристаллические решетки всегда обладают некоторой пространственной симметрией, являющейся сочетанием точечной симметрии и трансляционной. Поэтому в применении к физике твердого тела теория групп представляет по существу теорию симметрических свойств кристаллических систем.

Прежде чем рассматривать строгую теорию пространственных групп, полезно изложить основные геометрические представления.

Если требуется перевести систему τ *из положения* τ_1 в положение τ_2, то это может быть сделано различными способами. Однако все движения, с помощью которых происходит этот переход, считаются эквивалентными и из них всегда выбирается простейшее. В качестве таких простейших движений можно выбрать трансляции и вращения. Можно показать, что любое произвольное движение эквивалентно, в выше указанном смысле, одному или совокупности нескольких из этих простейших.

Если подвергнуть систему τ действию некоторой трансляции $\boldsymbol{T}$, то все ее точки опишут равные по величине и направлению траектории; поэтому трансляция полностью определяется заданием пути одной точки.

Вращение в пространстве характеризуется заданием положения некоторой оси a; его величина определяется углом поворота α. Если произвести вращение не на угол α, а на угол $\alpha+2\pi$, то движущаяся система займет то же самое конечное положение, что и при вращении на угол α. Следовательно, оба вращения эквивалентны. Поэтому в наших рассмотрениях мы будем ограничиваться только такими вращениями, углы поворота которых меньше, чем 2π. Переход из начального положения τ_1 в конечное τ_2 можно осуществить с помощью вращения системы τ вокруг оси a на угол $2\pi-\alpha$ в противоположном направлении. Такое вращение назовем отрицательным. Очевидно, что всякое вращение системы τ вокруг оси a может быть осуществлено с помощью как положительного, так и отрицательного вращений. Но так как среди всех эквивалентных движений всегда рассматривается только одно, то ради простоты будем оперировать только с положительными вращениями. Вращение на угол α вокруг оси a обозначим через $\boldsymbol{A}(\alpha)$. Если тело совмещается само с собой при повороте вокруг оси a на угол $\frac{2\pi}{n}$, то эта ось называется осью симметрии n-го порядка.

Винтовое движение состоит из вращения на угол α вокруг некоторой оси a и трансляции на величину $\mathbf{t}$ вдоль нее. Вращение и трансляция совершаются одновременно. Полученный благодаря винтовому движению переход системы τ из положения τ_1 в положение τ_2 всегда можно произвести так, чтобы трансляция и поворот следовали друг за другом в произвольной последовательности. Винтовую ось с углом поворота α вокруг оси α и величиной трансляции $\mathbf{t}$ обозначим через $\boldsymbol{A}(\alpha, \mathbf{t})$. Если тело совмещается само с собой при повороте вокруг оси на угол $\frac{2\pi}{n}$ и одновременной трансляции на $\mathbf{t}$ вдоль этой же оси, то говорят, что тело обладает винтовой *осью n-го порядка. Произведя n раз поворот и перенос относительно винтовой* оси n-го порядка, мы в результате сдвинем тело вдоль оси на расстояние, равное $n\mathbf{t}$. Следовательно, при наличии винтовой оси тело, во всяком случае, должно обладать и обычной периодичностью вдоль этой оси с периодом, не большим чем $n\mathbf{t}$. Это значит, что винтовая ось n-го порядка может быть связана только с переносами на расстояния

$$\mathbf{t}=\frac{p}{n}\mathbf{a} \qquad (p=1,\ 2,\ \ldots,\ (n-1)),$$

где $\mathbf{a}$—наименьший период в направлении оси.

Рассмотрим теперь вместе с системой τ систему $\bar{\tau}$, получающуюся из первой путем зеркального отражения в некоторой плоскости σ. Систему и ее зеркальный образ нельзя совместить друг с другом с помощью обычных движений; это можно сделать лишь с привлечением зеркального отражения. Если τ_1—некоторое положение тела τ и $\bar{\tau}_2$—некоторое другое положение тела $\bar{\tau}$, то можно сначала отразить τ_1 в некоторой плоскости, а затем полученный таким путем зеркальный образ $\bar{\tau}_1$ совместить с $\bar{\tau}_2$ уже с помощью движения. Это—так называемые операции второго рода. Простейшими операциями второго рода являются отражения.

Отражение характеризуется заданием положения некоторой плоскости σ; об отражении в плоскости скольжения говорят тогда, когда к отражению в σ добавляется еще параллельный ей перенос на $\mathbf{t}$. Обозначим отражение в плоскости σ через Σ, а отражение в плоскости скольжения—через $\Sigma(\mathbf{t})$, где $\mathbf{t}$—величина трансляции, параллельной σ. Говорят, что тело обладает плоскостью симметрии σ, если оно совпадает само с собой при отражении в этой плоскости. Тело обладает плоскостью зеркального скольжения, если оно совмещается само с собой при отражении в этой плоскости и одновременном переносе на расстояние $\mathfrak{t}$ в направлении, параллельном этой же плоскости. Двукратное отражение в плоскости скольжения приводит к простому переносу на расстояние $2\mathfrak{t}$. Поэтому тело может обладать лишь такими плоскостями скольжения, в которых величина трансляции $\mathfrak{t}$ равна $\frac{\mathfrak{a}}{2}$, где $\mathfrak{a}$—длина наименьшего периода в направлении этой трансляции.

Зеркально-поворотное преобразование состоит из поворота вокруг некоторой оси a на угол α и последующего отражения в плоскости σ, перпендикулярной этой оси. Говорят, что тело обладает зеркально-поворотной осью n-го порядка, если оно совмещается само с собой при повороте вокруг этой оси на угол $\frac{2\pi}{n}$ и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси. Для зеркально-поворотного преобразования введем обозначение $S(\alpha)$.

Если угол поворота зеркально-поворотного преобразования $\alpha=\pi$, то эта операция приводит к инверсии относительно точки пересечения оси a и плоскости σ.

Симметрия кристалла весьма естественно подразделяется на макроскопическую и микроскопическую. Макроскопическая симметрия определяет те свойства кристалла, которые зависят только от направлений в нем, при этом кристалл ведет себя как однородное сплошное тело. Здесь слово «однородное» подчеркивает, что зависимость физических свойств от направлений одинакова во всех точках кристалла. С чисто структурной кристаллографической точки зрения макроскопическая симметрия задается, как известно, 32-мя кристаллическими классами. Это группы симметрии, составленные из элементов точечной симметрии: поворотов и отражений.

Под микроскопической симметрией понимают полную истинную симметрию кристаллических решеток. Микроскопическая симметрия определяет те свойства кристалла, которые зависят от расположения атомов в его решетке. Мы будем рассматривать, во-первых, трансляционные группы, которые выражают трансляционную симметрию возможных пространственных решеток и, во-вторых, так называемые пространственные группы, которые выражают комбинированную вращательную и трансляционную симметрию.

§ 3. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ГРУПП

Пусть имеется конечная или бесконечная совокупность $\mathfrak{G}$ элементов $g_1, g_2, \ldots, g_k$. Эта совокупность образует группу, если выполняются следующие условия:

1. Произведение g_ig_j двух любых элементов совокупности, взятых в определенном порядке, является элементом той же совокупности

$$g_ig_j = g_k.$$

2. В совокупность $\mathfrak{G}$ входит элемент e, удовлетворяющий соотношению

$$eg_k = g_ke = g_k$$

и называемый единичным.

3. Всякому элементу g_k совокупности $\mathfrak{G}$ соответствует в той же совокупности другой элемент g_k^{-1}, определяемый соотношением

$$g_k g_k^{-1} = g_k^{-1} g_k = e$$

и называемый обратным.

4. Произведение элементов подчиняется ассоциативному закону

$$(g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k).$$

Коммутативный закон, вообще говоря, не имеет места, то есть в общем случае

$$g_i g_j \neq g_j g_i.$$

Если число g элементов группы $\mathfrak{G}$ конечно, то группу называют конечной и говорят, что ее порядок равен g. Когда все элементы группы перестановочны между собой, то группу называют коммутативной, в противном случае некоммутативной.

Совокупность $\mathfrak{H}$, составленную из произвольного числа элементов группы $\mathfrak{G}$, называют подгруппой группы $\mathfrak{G}$, если эта совокупность сама является группой относительно операции, определенной в $\mathfrak{G}$. Число элементов h этой подгруппы называют порядком подгруппы $\mathfrak{H}$.

Пусть в группе $\mathfrak{G}$ дана подгруппа $\mathfrak{H}$. Если g_k — произвольный элемент из $\mathfrak{G}$, то произведение $g_k\mathfrak{H}$ называется левосторонним смежным классом группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{H}$, определенным элементом g_k. Понятно, что сам элемент g_k содержится в классе $g_k\mathfrak{H}$, так как подгруппа $\mathfrak{H}$ содержит единицу. Если g'_k есть произвольный элемент из класса $g_k\mathfrak{H}$, то левосторонние смежные классы $g_k\mathfrak{H}$ и $g'_k\mathfrak{H}$ совпадают, то есть всякий левосторонний смежный класс определяется любым из своих элементов. Действительно, так как $g'_k \in g_k\mathfrak{H}$, то $g'_k = g_k h_k$. Тогда $g'_k\mathfrak{H} = g_k (h_k\mathfrak{H}) = g_k\mathfrak{H}$. Отсюда следует, что два любых левосторонних смежных класса группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{H}$ или совпадают, или же не имеют ни одного общего элемента. Мы получаем, что вся группа $\mathfrak{G}$ распадается на непересекающиеся левосторонние смежные классы по подгруппе $\mathfrak{H}$. Это разложение называется левосторонним разложением группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{H}$. Оно будет иметь вид

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{H} + g_2\mathfrak{H} + \ldots + g_m\mathfrak{H}. \tag{3.1}$$

Вместо левостороннего разложения можно было бы получить правостороннее разложение группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{H}$. Можно утверждать, что оба разложения всякой группы $\mathfrak{G}$ по произвольной подгруппе $\mathfrak{H}$ состоят из равного числа смежных классов. Если вспомнить еще, что каждый смежный класс состоит ровно из h элементов, то из разложения (3.1) непосредственно следует, что

$$g = hm, \tag{3.2}$$

то есть порядок подгруппы является делителем порядка группы.

Подгруппа $\mathfrak{N}$ группы $\mathfrak{G}$ называется нормальным делителем этой группы или инвариантной подгруппой, если левостороннее разложение группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{N}$ совпадает с правосторонним. Иными словами, $\mathfrak{N}$ будет нормальным делителем в $\mathfrak{G}$, если определяемые элементом g_k из $\mathfrak{G}$ смежные классы по $\mathfrak{N}$ — левосторонний и правосторонний — при всех g_k совпадают:

$$g_k\mathfrak{N} = \mathfrak{N}g_k. \tag{3.3}$$

Это показывает, что подгруппа $\mathfrak{N}$ группы $\mathfrak{G}$ тогда и только тогда будет нормальным делителем этой группы, если она перестановочна с любым элементом группы $\mathfrak{G}$.

Дадим теперь следующее определение, позволяющее строить группы, исходя из заданной группы $\mathfrak{G}$. Пусть $\mathfrak{N}$ — нормальный делитель группы $\mathfrak{G}$. Пусть далее N_i и N_j — смежные классы по $\mathfrak{N}$: $N_i = g_i\mathfrak{N}$, $N_j = g_j\mathfrak{N}$. Составим произведение N_iN_j; имеем

$$N_iN_j = g_i\mathfrak{N}g_j\mathfrak{N} = g_ig_j\mathfrak{N}\mathfrak{N} = g_k\mathfrak{N} = N_h,$$

то есть произведение N_iN_j также есть смежный класс по $\mathfrak{N}$. Таким образом, в множестве смежных классов установлен закон перемножения. Покажем, что он удовлетворяет групповым аксиомам 2—4. Ассоциативность очевидна, так как она имеет место в $\mathfrak{G}$. Единицей группы является $\mathfrak{N}$. Действительно, если N_k — какой-нибудь смежный класс, то

$$\mathfrak{N}N_k = \mathfrak{N}g_k\mathfrak{N} = g_k\mathfrak{N}\mathfrak{N} = g_k\mathfrak{N} = N_k.$$

Элементом, обратным к $N_k = g_k\mathfrak{N}$, является $g_k^{-1}\mathfrak{N}$, так как

$$(g_k\mathfrak{N})(g_k^{-1}\mathfrak{N}) = g_kg_k^{-1}\mathfrak{N} = \mathfrak{N}.$$

Полученная таким образом группа смежных классов называется фактор-группой группы $\mathfrak{G}$ по подгруппе $\mathfrak{N}$ и обозначается через $\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{N}}$.

§ 4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ И ИХ СВОЙСТВА[9]

С чисто групповой точки зрения пространственные группы являются частным случаем более общих групп линейных преобразований, при которых сохраняется длина. В общем виде такие преобразования могут быть записаны следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \alpha_{13}x_3 + t_1, \\ x_2' &= \alpha_{21}x_1 + \alpha_{22}x_2 + \alpha_{23}x_3 + t_2, \\ x_3' &= \alpha_{31}x_1 + \alpha_{32}x_2 + \alpha_{33}x_3 + t_3, \end{aligned}\right\} \tag{4.1}$$

или сокращенно

$$\mathbf{x}' = \alpha\mathbf{x} + \mathbf{t}. \tag{4.2}$$

Для того чтобы преобразования вида (4.1) сохраняли длину, необходимо потребовать, чтобы векторы $\mathbf{t}$ имели вещественные составляющие, а матрицы α были вещественными ортогональными матрицами. Из последнего требования вытекает, что с помощью унитарного преобразования матрицы α всегда можно привести к виду

$$\alpha = \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}. \tag{4.3}$$

В такой форме эти матрицы допускают простую интерпретацию, а именно, матрицы со знаком «+» соответствуют вращениям вокруг оси x_1 на угол φ (собственные вращения), а матрицы со знаком «—» можно трактовать как поворот вокруг оси x_1 на угол φ с последующим отражением в плоскости x_2x_3 (несобственные вращения).

Таким образом, преобразования (4.1) можно понимать как поворот α вокруг некоторой оси с последующим переносом на вектор $\mathbf{t}$. Такого рода преобразования координат будем обозначать в операторном виде через

$$\{\alpha \,|\, \mathbf{t}\}. \tag{4.4}$$

В этих обозначениях оператор $\{\varepsilon \,|\, 0\}$ является тождественным преобразованием, операторы $\{\varepsilon \mid \mathbf{t}\}$ представляют трансляции, а операторы $\{\alpha \mid 0\}$ — вращения (собственные или несобственные).

Легко показать, что в операторном виде произведение двух преобразований типа (4.1) записывается следующим образом:

$$\{\alpha \mid \mathbf{t}\}\{\beta \mid \mathbf{u}\} = \{\alpha\beta \mid \alpha\mathbf{u} + \mathbf{t}\}, \tag{4.5}$$

также легко найти и оператор, обратный к данному, а именно

$$\{\alpha \mid \mathbf{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1} \mid -\alpha^{-1}\mathbf{t}\}. \tag{4.6}$$

Таким образом, операторы вида (4.4) образуют группу. Укажем на два очевидных свойства этой группы:

1) операторы $\{\alpha \mid 0\}$ образуют в этой группе подгруппу;

2) операторы $\{\varepsilon \mid \mathbf{t}\}$ также образуют в этой группе подгруппу, причем она является инвариантной подгруппой исходной группы, так как

$$\{\alpha^{-1} \mid -\alpha^{-1}\mathbf{u}\}\{\varepsilon \mid \mathbf{t}\}\{\alpha \mid \mathbf{u}\} = \{\varepsilon \mid \alpha^{-1}\mathbf{t}\}, \tag{4.7}$$

то есть всякий элемент этой подгруппы, сопряженный к данному $\{\varepsilon \mid \mathbf{t}\}$, также принадлежит к ней.

Пространственные группы характеризуются тем, что обладают инвариантной подгруппой трансляций особого рода, а именно: все чистые трансляции пространственной группы имеют вид

$$\{\varepsilon \mid \mathbf{R}_n\}, \tag{4.8}$$

где

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3,$$

n_i — целые числа, а $\mathbf{t}_i$ — три линейно независимые трансляции, называемые примитивными трансляциями. Следовательно, чистые трансляции в пространственной группе есть линейные комбинации с целочисленными коэффициентами трех основных примитивных трансляций. Периодически повторяющаяся совокупность точек, порождаемых векторами $\mathbf{R}_n$, называется решеткой.

Все свойства пространственных групп можно вывести из того факта, что они содержат инвариантную подгруппу указанного вида. Так, например, сразу очевидно, что если $\mathbf{R}_n$ есть допустимая трансляция, то и $\alpha\mathbf{R}_n$, где $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$ — элемент пространственной группы, также будет допустимой трансляцией. Это непосредственно следует из соотношения

$$\{\alpha \mid \mathbf{t}\}\{\varepsilon \mid \mathbf{R}_n\}\{\alpha^{-1} \mid -\alpha^{-1}\mathbf{t}\} = \{\varepsilon \mid \alpha\mathbf{R}_n\}.$$

Одним из следствий того, что пространственные группы обладают инвариантной подгруппой допустимых трансляций вида (4.8), являются ограничения, налагаемые на операторы вращений. Оказывается, что могут осуществляться лишь вращения вокруг осей на углы, кратные 60 и 90°; несобственные вращения являются произведениями указанных вращений и инверсии. При классификации возможных групп, которые образуют в пространственных группах операторы вращений, обнаруживается, что их имеется лишь 32 (32 кристаллических класса или 32 точечные группы). Вращательная часть всякой пространственной группы соответствует одной из этих 32 точечных групп.

С другой стороны, зная, какому кристаллическому классу соответствует пространственная группа, можно получить сведения о возможных инвариантных подгруппах допустимых трансляций. Мы уже видели, что если $\mathbf{R}_n$ — допустимая трансляция и $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$ — элемент пространственной группы, то $\alpha\mathbf{R}_n$ также будет допустимой трансляцией. Следовательно, решетка, порождаемая допустимыми трансляциями пространственной группы, должна оставаться инвариантной под действием операций точечной группы. Этого оказывается достаточно для наложения определенных ограничений на основные векторы трансляции $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$, $\mathbf{t}_3$, из которых получаются все $\mathbf{R}_n$. Исследования показывают, что имеется 14 различных решеток (решетки Браве).

Следует отметить, что пространственная группа лишь отчасти характеризуется своей точечной группой и типом решетки. Пространственные группы, имеющие одинаковые кристаллические классы и одинаковые решетки, могут различаться еще видом операторов трансляционной части (видом $\mathbf{t}$). Однако исследования показывают, что все операторы данной пространственной группы всегда можно представить в виде

$$\{\varepsilon \mid \mathbf{R}_n\}\{\alpha \mid \mathbf{v}(\alpha)\}, \tag{4.9}$$

где $\mathbf{R}_n$ — векторы допустимых трансляций, а $\mathbf{v}(\alpha)$ — некоторый характерный для данного вращения α вектор или равный нулю, или же не являющийся допустимой трансляцией (заметим, что $\mathbf{v}(\varepsilon) \equiv 0$).

Все пространственные группы разбиваются на два типа по векторам $\mathbf{v}(\alpha)$. К первому типу относятся группы, в которых $\mathbf{v}(\alpha)$ равен нулю для всех α. Это так называемые простые пространственные группы, которых имеется 73. Всякому оператору α точечной группы в простой пространственной группе соответствует оператор $\{\alpha \mid 0\}$. Учитывая это и равенство

$$\{\alpha \mid 0\}\{\beta \mid 0\} = \{\alpha\beta \mid 0\}, \tag{4.10}$$

можно утверждать, что операторы $\{\alpha \mid 0)$ образуют группу, изоморфную точечной группе. Иначе говоря, простая пространственная группа целиком содержит точечную группу как подгруппу.

В остальных 157 пространственных группах $\mathbf{v}(\alpha)$, по крайней мере для одного α, не может быть выбрано равным нулю. Движения, содержащие перенос на недопустимую трансляцию, следующую за собственным или несобственным вращением, соответствуют обычно плоскостям скольжения и винтовым осям. Точечная группа в этом случае не является подгруппой пространственной группы.

Однако мы видели, что во всякой пространственной группе допустимые трансляции образуют инвариантную подгруппу. Обозначим пространственную группу через $\mathfrak{G}$, а инвариантную подгруппу трансляций через $\mathfrak{T}$. Тогда можно образовать фактор-группу $\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{T}}$. Легко проверить, что эта фактор-группа изоморфна с точечной группой, состоящей из вращательной части операторов пространственной группы.

§ 5. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП (ОБЩАЯ ТЕОРИЯ)[9]

Нахождение и классификацию неприводимых представлений пространственных групп удобнее всего начать с описания неприводимых представлений групп трансляций $\mathfrak{T}$, состоящих из элементов вида $\{\varepsilon \mid \mathbf{R}_n\}$. Для того чтобы сделать эту группу конечной, предполагают, что

$$\{\varepsilon \mid \mathbf{t}_1\}^N = \{\varepsilon \mid \mathbf{t}_2\}^N = \{\varepsilon \mid \mathbf{t}_3\}^N = \{\varepsilon \mid 0\}. \tag{5.1}$$

Так как различные трансляции $\{\varepsilon \mid \mathbf{t}_i\}$ коммутируют друг с другом, то группу $\mathfrak{T}$ можно считать прямым произведением групп, порожденных каждым из этих элементов. Поэтому достаточно найти представления одной из таких групп, например группы, порожденной элементом $\{\varepsilon \mid \mathbf{t}_1\}$, которая, очевидно, является абелевой группой N-го порядка. Тогда ее представления, согласно общей теории, должны иметь вид

$$\exp\left(i\frac{2\pi p_1}{N}\right), \qquad p=0, 1, \ldots, N-1. \tag{5.2}$$

Произведения всех неприводимых представлений одномерных групп трансляций друг с другом дают неприводимые представления полной группы $\mathfrak{T}$. Таким образом, будем иметь

$$\exp i\,(2\pi \mathbf{k}\mathbf{R}_n), \tag{5.3}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n &= n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3, \\ \mathbf{k} &= k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \end{aligned} \tag{5.4}$$

причем

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_i\mathbf{b}_j &= \delta_{ij}, \qquad i, j = 1, 2, 3, \\ k_i &= \frac{p_i}{N}, \quad p_i = 0, \ldots, (N-1). \end{aligned} \tag{5.5}$$

Следовательно, вектор $\mathbf{k}$ полностью определяет неприводимые представления группы трансляций. Когда N стремится к бесконечности, каждому вектору $\mathbf{k}$ с составляющими, лежащими в интервалах (01), соответствует некоторое неприводимое представление. Следует заметить только, что вектор $\mathbf{k}$ определяется с точностью до произвольного вектора $\mathbf{h}$ вида

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3, \quad h_i \text{ — целые числа} \tag{5.6}$$

(вектор обратной решетки), то есть вектор $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$ характеризует то же самое представление, что и $\mathbf{k}$.

Перейдем теперь к изучению неприводимых представлений пространственных групп. Пространственную группу будем обозначать через $\mathfrak{G}$, ее элементы через $\{\alpha \mid \mathbf{a}\}$, а матрицы неприводимых представлений пространственной группы через $D(\alpha \mid \mathbf{a})$. (Без потери общности эти матрицы можно считать унитарными.)

Матрицы неприводимых представлений пространственной группы, соответствующие чистым трансляциям $D(\alpha \mid \mathbf{a})$, дают представление группы трансляций $\mathfrak{T}$, причем снова без потери общности можно считать все $D(\varepsilon \mid \mathbf{R}_n)$ диагональными и имеющими вид

$$D(\varepsilon \mid \mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{R}_n) & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & \ldots & \exp(i\mathbf{k}_q\mathbf{R}_n) \end{pmatrix}. \tag{5.7}$$

В предыдущем параграфе уже указывалось, что если $\mathbf{R}_n$ — некоторая допустимая трансляция, то и $\alpha^{-1}\mathbf{R}_n$ также является допустимой трансляцией. Это следовало непосредственно из равенства

$$\{\alpha \mid \mathbf{a}\}^{-1}\{\varepsilon \mid \mathbf{R}_n\}\{\alpha \mid \mathbf{a}\} = \{\varepsilon \mid \alpha^{-1}\mathbf{R}_n\}. \tag{5.8}$$

Матрица, соответствующая $\alpha^{-1}\mathbf{R}_n$, запишется в виде

$$D(\varepsilon \mid \alpha^{-1}\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\alpha\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & \ldots & \ldots & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & \ldots & \exp(i\alpha\mathbf{k}_j\mathbf{R}_n) & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & \ldots & 0 & \ldots & \exp(i\alpha\mathbf{k}_q\mathbf{R}_n) \end{pmatrix}. \tag{5.9}$$

(Здесь использовано соотношение $\mathbf{k}(\alpha^{-1}\mathbf{R}_n) = \alpha\mathbf{k}\mathbf{R}_n$). Из общих свойств унитарных представлений вытекает соотношение

$$D(\varepsilon\,|\,\alpha^{-1}\mathbf{R}_n) = D^{+}(\alpha\,|\,\mathbf{a})\,D(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n)\,D(\alpha\,|\,\mathbf{a}). \tag{5.10}$$

Легко видеть, что если данная диагональная матрица переводится в другую диагональную матрицу с помощью некоторого унитарного преобразования, то соответствующие матрицы могут отличаться лишь порядком диагональных элементов. Поэтому, если на главной диагонали матрицы (5.7) находится элемент $\exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$, то там должен находиться также и элемент $\exp(i\alpha\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$ для всех α из точечной группы. Можно утверждать даже, что каждый диагональный элемент в (5.7) должен иметь вид $\exp(i\alpha\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$, где α — элемент точечной группы*).

Тогда матрица (5.7) записывается следующим образом:

$$D(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \exp(i\alpha_2\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 \,\ldots\ldots & 0 & \ldots & \exp(i\alpha_q\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) \end{pmatrix}, \tag{5.11}$$

то есть n-мерная матрица $D(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n)$ расщепляется на q диагональных блоков; все остальные элементы равны нулю. Диагональные блоки сами являются диагональными (более того, скалярными) матрицами порядка $d = \frac{n}{q}$; $\alpha = \varepsilon_1$, $\alpha_2, \ldots, \alpha_q$ — набор элементов точечной группы, которые переводят $\mathbf{k}_1$ в $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \ldots, \mathbf{k}_q$ соответственно, то есть

$$\alpha_i\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_i, \tag{5.12}$$

$\mathbf{k}_i$ соответствуют различным представлениям $\mathfrak{T}$.

Матрицы произвольных элементов пространственной группы удобно записать для дальнейшего в виде

$$D(\alpha\,|\,\mathbf{a}) = \begin{pmatrix} D_{11}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & D_{12}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & \ldots & D_{1q}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) \\ D_{21}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & D_{22}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & \ldots & D_{2q}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ D_{q1}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & D_{q2}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) & \ldots & D_{qq}(\alpha\,|\,\mathbf{a}) \end{pmatrix}, \tag{5.13}$$

где $D_{ij}(\alpha\,|\,\mathbf{a})$ $(i, j = 1, 2, \ldots, q)$ d-мерные матрицы. В обозначениях (5.13) матрицы (5.11) будут

$$D_{ij}(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n) = \exp(i\alpha_i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)\,E_d\delta_{ij}. \tag{5.14}$$

Теперь перейдем к изучению матриц, представляющих элементы, отличные от чистых трансляций. Сначала рассмотрим какой-нибудь элемент $\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}$ из $\mathfrak{G}$, обладающий свойством

$$\exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) = \exp(i\beta\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) \tag{5.15}$$

для всех $\mathbf{R}_n$, иначе говоря, это означает, что имеет место соотношение

$$\beta\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1 + 2\pi\mathbf{h}. \tag{5.16}$$

Заметим, что элементы группы $\mathfrak{G}$, обладающие указанным свойством, сами по себе образуют группу (то есть составляют подгруппу группы $\mathfrak{G}$). Будем называть эту группу группой $\mathbf{k}_1$ и обозначать через $\mathfrak{K}$. В частности, эта группа целиком содержит группу $\mathfrak{T}$.

Элемент $\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}$ согласно (5.8) должен удовлетворять соотношению

$$D(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n)\,D(\beta\,|\,\mathbf{b}) = D(\beta\,|\,\mathbf{b})\,D(\varepsilon\,|\,\beta^{-1}\mathbf{R}_n) \tag{5.17}$$

---

*) Доказательство последнего утверждения опускаем.

для всех $\mathbf{R}_n$. Отсюда, используя (5.13) и (5.14) и сравнивая элементы первых столбцов справа и слева, получаем

$$\exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) D_{j1}(\beta \mid \mathbf{b}) = D_{j1}(\beta \mid \mathbf{b}) \exp(i\mathbf{k}_1 \beta^{-1} \mathbf{R}_n) = \\ = D_{j1}(\beta \mid \mathbf{b}) \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n). \quad (5.18)$$

Так как выражение (5.18) можно представить в виде

$$D_{j1}(\beta \mid \mathbf{b}) [\exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) - \exp i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n] = 0$$

и если согласно условию заменить $\alpha_j \mathbf{k}_1$ на $\mathbf{k}_j$, то отсюда непосредственно следует, что $D_{j1}(\beta \mid \mathbf{b})$ равны нулю, если $j \neq 1$. Из унитарности преобразований легко получить, что и $D_{1j}(\beta \mid \mathbf{b}) = 0$ при $j \neq 1$. Таким образом, для всех $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$, принадлежащих группе $\mathfrak{K}$, будем иметь

$$D(\beta \mid \mathbf{b}) = \left(\begin{array}{c|c} D_{11}(\beta \mid \mathbf{b}) & 0 \\ \hline 0 & \end{array} \right), \quad (5.19)$$

то есть матрицы $D_{11}(\beta \mid \mathbf{b})$ образуют представление группы $\mathfrak{K}$.

Рассмотрим теперь матрицу, соответствующую элементу $\{\alpha_j \mid \mathbf{a}_j\}$, для которого $\alpha_j \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_j$. Из соотношения

$$D(\varepsilon \mid \mathbf{R}_n) D(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j) = D(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j) D(\varepsilon \mid \alpha_j^{-1} \mathbf{R}_n) \quad (5.20)$$

следует

$$\exp(i\alpha_i \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) D_{i1}(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j) = D_{i1}(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j) \exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) \quad (5.21)$$

для всех $\mathbf{R}_n$, то есть получаем, что единственным отличным от нуля блоком в первом столбце $D(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j)$ является j-й. Матрицы, представляющие $D(\alpha_j \mid \mathbf{a}_j)$, могут быть выбраны в такой форме, что $D_{j1}\{\alpha_j \mid \mathbf{a}_j\} = \exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) E_d \delta_{j1}$.

Итак, мы охарактеризовали первую строку и первый столбец матриц, представляющих элементы типа $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$, и первый столбец матриц, представляющих $\{\alpha_j \mid \mathbf{a}_j\}$, где $\alpha_j \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_j$. Этого оказывается достаточно для того, чтобы охарактеризовать вид всего представления $D(\alpha \mid \mathbf{a})$.

Прежде всего заметим, что с помощью подгруппы $\mathfrak{K}$ и элементов $\{\alpha_j \mid \mathbf{a}_j\}$ можно произвести разложение $\mathfrak{G}$ на ее смежные классы, то есть

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{K} + \{\alpha_2 \mid \mathbf{a}_2\} \mathfrak{K} + \ldots + \{\alpha_q \mid \mathbf{a}_q\} \mathfrak{K}. \quad (5.22)$$

Рассмотрим l-й столбец $D(\alpha \mid \mathbf{a})$. Согласно (5.22) для всякого α существует некоторое α_m из $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_q$, такое, что справедливо равенство

$$\exp(i\alpha \mathbf{k}_l \mathbf{R}_n) = \exp(i\alpha_m \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n). \quad (5.23)$$

Умножая (5.10) слева на $D(\alpha \mid \mathbf{a})$ и сравнивая l-е столбцы обеих частей для jl-го блока, получаем

$$D_{jl}(\alpha \mid \mathbf{a}) \exp(i\alpha \mathbf{k}_l \mathbf{R}_m) = \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{R}_m) D_{jl}(\alpha \mid \mathbf{a}). \quad (5.24)$$

Отсюда следует, что $D_{jl}(\alpha \mid \mathbf{a}) = 0$ при $j \neq m$. Следовательно, единственным отличным от нуля блоком в l-м столбце является m-й, где m определяется по (5.23).

Теперь мы можем найти явное выражение для $D_{lm}(\{\alpha \mid \mathbf{a}\})$. На основании (5.23) можно записать:

$$\{\alpha \mid \mathbf{a}\} \{\alpha_l \mid \mathbf{a}_l\} = \{\alpha_m \mid \mathbf{a}_m\} \{\beta \mid \mathbf{b}\},$$

или, рассматривая матрицы, будем иметь:

$$D(\{\alpha \mid \mathbf{a}\}) = D(\{\alpha_m \mid \mathbf{a}_m\}) D(\{\beta \mid \mathbf{b}\}) D^{+}(\{\alpha_l \mid \mathbf{a}_l\}). \quad (5.25)$$

Отсюда для ml-го блока получаем

$$D_{ml}(\{\alpha\,|\,\mathbf{a}\}) = \sum_{i,\,j} D_{mi}(\{\alpha_m\,|\,\mathbf{a}_m\})\, D_{ij}(\{\beta\,|\,\mathbf{b}\})\, D^{+}_{lj}(\{\alpha_l\,|\,\mathbf{a}_l\}) =$$
$$= \sum_{i,\,j} E_d\delta_{1i} D_{ij}(\{\beta\,|\,\mathbf{b}\})\, E_d\delta_{1j} = D_{11}(\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}).$$

Таким образом, окончательно находим:

$$D_{ml}(\{\alpha\,|\,\mathbf{a}\}) = D_{11}(\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}). \tag{5.26}$$

Итак, суммируя, получаем следующие результаты. Всякое неприводимое представление $D(\alpha\,|\,\mathbf{a})$ пространственной группы $\mathfrak{G}$ можно привести к виду, в котором инвариантная подгруппа трансляций $\mathfrak{T}$ представляется диагональными матрицами. Если n—размерность представления, то элементы диагональных матриц можно расположить так, чтобы первые d элементов матрицы $D(\varepsilon\,|\,\mathbf{R}_n)$ имели вид $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ для всех $\mathbf{R}_n$, а остальные распадались на $\left(\frac{n}{d}-1\right)$ групп, в каждой из которых находилось бы d элементов вида $\exp(i\alpha_j\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ $\left(j=1,\ \ldots,\ \frac{n}{d}=q\right)$. Здесь α_j — элемент точечной группы, соответствующий $\{\alpha_j\,|\,\mathbf{a}_j\}$ из пространственной группы. Такому блочному расположению матриц трансляций соответствует блочное расположение матриц $D(\{\alpha\,|\,\mathbf{a}_j)$ в неприводимом представлении $\mathfrak{G}$, причем матрицы $D(\alpha\,|\,\mathbf{a})$ разбиваются на q блоков размерности d, которые обозначались через $D_{ij}(\alpha\,|\,\mathbf{a})$. Элементы $\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}$, обладающие свойством

$$\exp(i\beta\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \tag{5.27}$$

образуют группу $\mathfrak{K}$, включающую в себя группу $\mathfrak{T}$. Матрицы $D_{11}(\beta\,|\,\mathbf{b})$ дают неприводимое представление $\mathfrak{K}$.

Элементы $\{\alpha_i\,|\,\mathbf{a}_i\}$ и подгруппу $\mathfrak{K}$ можно использовать для разложения $\mathfrak{G}$ в левосторонние смежные классы.

Для любого элемента $\{\alpha\,|\,\mathbf{a}\}$ группы $\mathfrak{G}$ и любого α_l можно найти такое α_m, что

$$\exp(i\alpha\alpha_l\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\alpha_m\mathbf{k}\mathbf{R}_n). \tag{5.28}$$

Тогда получается, что единственным, отличным от нуля, блоком в $D(\alpha\,|\,\mathbf{a})$ является m-й блок в l-й колонке и матрица, которая стоит на этом месте, равна $D_{11}(\beta\,|\,\mathbf{b})$. Единственный отличный от нуля блок в первой колонке блоков для $\{\alpha_j\,|\,\mathbf{a}_j\}$ есть j-й.

Наконец, можно показать, что любое представление $\mathfrak{G}$ выше рассмотренной формы является неприводимым представлением группы $\mathfrak{G}$. В этом доказательстве используется тот факт, что представление является неприводимым, если только матрица, которая коммутирует с ним, равна скалярной матрице.

§ 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП (ВОЗМОЖНЫЕ УПРОЩЕНИЯ)[9]

Представление проще всего построить в зависимости от базисных функций. Пусть d ортогональных функций $u'_1,\ \ldots,\ u'_d$, которые при трансляции на $\mathbf{R}_n$ умножаются на $\exp i\mathbf{k}\mathbf{R}_n$, образуют неприводимое представление $\mathfrak{K}$ группы элементов $\{\beta\,|\,\mathbf{b}\}$, для которой $\exp(i\beta\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ для всех $\mathbf{R}_n$. Тогда $n = dq$ функций

$$\begin{aligned} &u^i_j = \{\alpha_i\,|\,\mathbf{a}_i\}\, u'_1, && i = 1,\ \ldots,\ q, \\ &\{\alpha_1\,|\,\mathbf{a}_1\} = \{\varepsilon\,|\,0\}, && j = 1,\ \ldots,\ d \end{aligned} \tag{6.1}$$

образуют базис неприводимого представления пространственной группы $\mathfrak{G}$. Здесь $\{\alpha_i \mid \mathbf{a}_i\}$ — элементы $\mathfrak{G}$, для которых имеет место разложение (5.22). Используя результаты, изложенные выше, мы можем понять способ получения всех неприводимых представлений пространственной группы. Сперва выбирается вектор $\mathbf{k}$ внутри или на границе зоны Бриллюэна. Вращательная часть оператора $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$ группы $\mathfrak{G}$ должна удовлетворять условию $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. Пользуясь этим соотношением, мы построим все неприводимые представления этой группы элементов, которые обладают тем свойством, что диагональные элементы матриц, представляющих чистые трансляции, имеют вид $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$. Из предыдущего рассмотрения вытекает, что это будет приводить ко всем неприводимым представлениям $\mathfrak{G}$, которые связаны с вектором $\mathbf{k}$. При этом мы получаем все неприводимые представления группы $\mathfrak{G}$, так как полагаем, что вектор $\mathbf{k}$ пробегает все значения зоны Бриллюэна.

При нахождении соответствующих неприводимых представлений $\mathfrak{K}$ можно произвести упрощения. Пусть вращательные части α пространственной группы, элементы которой есть $\{\alpha \mid \mathbf{a}\}$, образуют точечную группу $\mathfrak{G}_0$. Эта группа является одной из 32 допустимых точечных групп, неприводимые представления которых хорошо известны. Очевидно, что вращательные части операторов $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$ в $\mathfrak{K}$ также должны образовывать подгруппу группы $\mathfrak{G}_0$. Будем обозначать ее через $\mathfrak{G}_0(\mathbf{k})$. Сначала рассмотрим точки внутри зоны Бриллюэна. Для любой точки внутри зоны Бриллюэна вращательные операторы в $\mathfrak{K}$ удовлетворяют условию $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k}$. Обозначим одно из неприводимых представлений группы $\mathfrak{G}_0(\mathbf{k})$ через $\Gamma(\beta)$. Покажем, что неприводимое представление $\mathfrak{K}$ определяется выражением

$$D_{11}(\{\beta \mid \mathbf{b}\}) = \exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta), \tag{6.2}$$

если $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$ принадлежит к $\mathfrak{K}$. Произведение $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$ и $\{\beta' \mid \mathbf{b}'\}$ двух операторов в $\mathfrak{K}$ равно $\{\beta\beta' \mid \beta\mathbf{b}' + \mathbf{b}\}$. Умножая матрицы, представляющие эти операторы, получим

$$D_{11}\{\beta \mid \mathbf{b}\} D_{11}\{\beta' \mid \mathbf{b}'\} = \exp i\mathbf{k}\mathbf{b} \exp i\mathbf{k}\mathbf{b}'\Gamma(\beta)\Gamma(\beta') = \\ = \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b} + \mathbf{b}')\Gamma(\beta\beta'). \tag{6.3}$$

Матрица, представляющая произведение этих операторов, определяется через

$$D_{11}(\{\beta\beta' \mid \beta\mathbf{b}' + \mathbf{b}\}) = \exp i\mathbf{k}(\beta\mathbf{b}' + \mathbf{b})\Gamma(\beta\beta') = \\ = \exp(i\beta^{-1}\mathbf{k}\mathbf{b}')\exp(i\mathbf{k}\mathbf{b})\Gamma(\beta\beta') = \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b} + \mathbf{b}')\Gamma(\beta\beta'). \tag{6.4}$$

Из этих соотношений следует, что (6.2) образует представление группы $\mathfrak{K}$, причем это представление неприводимо вследствие неприводимости представления $\Gamma(\beta)$.

Таким образом, зная все представления 32 точечных групп, можно найти все неприводимые представления всех пространственных групп, связанных с вектором $\mathbf{k}$ внутри зоны Бриллюэна.

Рассмотрим теперь точку на поверхности зоны Бриллюэна. В этих точках может иметь место соотношение $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. В этом случае только что полученные выводы о нахождении неприводимых представлений пространственных групп, вообще говоря, не выполняются. Однако, они сохраняются для простых пространственных групп, у которых $\mathbf{v}(\alpha) \equiv 0$. В этих группах $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ являются допустимыми трансляциями. Выберем снова $D_{11}(\{\beta \mid \mathbf{b}\})$ в виде $\exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta)$, где теперь $\{\beta \mid \mathbf{b}\}$ есть оператор, для которого $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. Мы опять получаем неприводимое представление $\mathfrak{R}$. Уравнение (6.3) остается неизменным, однако доказательство (6.4) производится иным образом.

В этом случае имеем

$$D_{11}(\{\beta\beta' \mid \beta\mathbf{b}'+\mathbf{b}\}) = \exp i\mathbf{k}(\beta\mathbf{b}'+\mathbf{b})\,\Gamma(\beta\beta') = \\ = \exp i\beta^{-1}\mathbf{k}\mathbf{b}' \exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta\beta') = \exp i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{h}_j)\,\mathbf{b}' \exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta\beta') = \\ = \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b}+\mathbf{b}')\,\Gamma(\beta\beta'). \quad (6.5)$$

Здесь принято во внимание то, что $\mathbf{b}'$ есть допустимая трансляция и поэтому $\exp i\mathbf{b}'2\pi\mathbf{h}_l = 1$. Следовательно, мы можем найти все неприводимые представления $\mathfrak{G}$ для простых пространственных групп в точках на поверхности зоны Бриллюэна. Для этого нам нужно знать неприводимые представления 32 точечных групп.

Для точек в $\mathbf{k}$-пространстве на границах зоны Бриллюэна, группа $\mathfrak{R}$ которой содержит операторы, обладающие непримитивными трансляциями, положение более сложное. Однако в этом случае можно найти неприводимые представления наиболее простых пространственных групп этого типа, связанных с точками на поверхности зоны Бриллюэна, используя частные свойства каждой группы.

§ 7. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

Теория групп позволяет рассмотреть зонную теорию твердых тел с общей точки зрения. Такое рассмотрение, опирающееся иа учет всех свойств симметрии кристаллической решетки, приводит к выяснению тонких черт в энергетическом спектре электрона (например, вырождение), которое невозможно при использовании простейшей зонной теории, учитывающей только трансляционную симметрию кристалла.

Как известно, волновые функции и энергетические уровни, соответствующие различным квантовым состояниям электрона в кристалле, определяются из решения уравнения Шредингера, которое в одноэлектронном приближении в обычных обозначениях имеет вид

$$[-\Delta + V(\mathbf{r})]\,\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

Наиболее характерной чертой потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ для электрона в кристалле является его симметрия: потенциал электрона должен обладать той же симметрией, что и сам кристалл. В частности, функция $V(\mathbf{r})$ должна быть инвариантной под действием любой трансляции, которая совмещает кристалл сам с собой. Следовательно,

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

где

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3 \quad (7.3)$$

и $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$, $\mathbf{t}_3$ — основные векторы решетки.

Для того чтобы избежать усложнений, которые возникают при попытке наложить на решения реальные граничные условия, обычно используют так называемый «циклический кристалл». Циклический кристалл есть не что иное, как часть бесконечного кристалла, заключенная в параллелепипеде с ребрами $N\mathbf{t}_1$, $N\mathbf{t}_2$, $N\mathbf{t}_3$, центр которого совпадает с началом координат. Число N является произвольно большим целым числом. Легко установить, что циклический кристалл содержит N^3 единичных ячеек с объемом $\mathbf{t}_1[\mathbf{t}_2\times\mathbf{t}_3]$. Циклические граничные условия требуют, чтобы любые две точки в пространстве, если они отличаются на вектор $N\mathbf{t}$, рассматривались как физически эквивалентные, то есть

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r}+N\mathbf{t}). \tag{7.4}$$

Итак, математически задача формулируется следующим образом. Требуется найти решения уравнения (7.1) с потенциалом $V(\mathbf{r})$, обладающим полной пространственной симметрией решетки, удовлетворяющие граничным условиям (7.4).

Как впервые показал Блох, всякое решение поставленной таким образом задачи должно иметь вид

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\, u(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \tag{7.5}$$

где $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — периодическая с периодом решетки функция

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}+\mathbf{R}_n) \tag{7.6}$$

и $\mathbf{k}$ — волновой вектор или квазиимпульс электрона в кристалле. Условие (7.4) может быть выполнено только в том случае, когда

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{N}(\varkappa_1\mathbf{b}_1 + \varkappa_2\mathbf{b}_2 + \varkappa_3\mathbf{b}_3), \tag{7.7}$$

где $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$, — целые числа и $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — основные векторы так называемой обратной решетки, определяемые равенствами

$$\mathbf{t}_i\mathbf{b}_j = \delta_{ij}, \qquad i, j = 1, 2, 3.$$

Можно показать, что две блоховские функции, волновые векторы которых отличаются на вектор обратной решетки

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 \qquad (h_i \text{ — целые числа}),$$

умноженной на 2π, физически эквивалентны. Для того чтобы не рассматривать физически эквивалентных решений, следует ограничить область изменения $\mathbf{k}$ в обратном пространстве. Наиболее просто это можно сделать, потребовав, чтобы вектор $\mathbf{k}$ лежал в центральной единичной ячейке обратной решетки. Для этого достаточно положить

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \qquad \left(-\frac{\pi}{a} \leqslant k_i \leqslant \frac{\pi}{a}\right). \tag{7.8}$$

Волновые векторы, значения которых лежат в центральной единичной ячейке обратной решетки, называются приведенными волновыми векторами, а сама центральная единичная ячейка — приведенной зоной Бриллюэна. Следовательно, всякая блоховская функция может быть охарактеризована некоторым приведенным волновым вектором $\mathbf{k}$. Отсюда непосредственно следует, что собственные значения уравнения (7.1) также будут функциями волнового вектора $\mathbf{k}$. В действительности волновое уравнение (7.1) при всяком допустимом значении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ имеет не одно собственное значение и собственную функцию. Будем нумеровать эти различные квантовые состояния, соответствующие одному и тому же значению приведенного волнового вектора, некоторым индексом n, причем этот индекс можно приписывать различным квантовым состояниям в порядке возрастания их энергии, то есть состояния нумеруются значком n так, чтобы имело место равенство

$$E_1(\mathbf{k}_0) \leqslant E_2(\mathbf{k}_0) \leqslant \ldots \leqslant E_j(\mathbf{k}_0) \leqslant \ldots$$

Проделав это для всех значений $\mathbf{k}$, получим систему энергетических функций

$$E_1(\mathbf{k}) \leqslant E_2(\mathbf{k}) \leqslant \ldots \tag{7.9}$$

При изменении $\mathbf{k}$ в приведенной зоне Бриллюэна каждая из функций определяет в четырехмерном пространстве некоторую гиперповерхность. Проекции этих поверхностей на координатные плоскости и дают так называемые энергетические полосы. Таким образом, каждое состояние полностью определяется заданием двух величин: приведенного волнового вектора и номера полосы, то есть

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{kr})\, u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \tag{7.10}$$

$$E = E_n(\mathbf{k}). \tag{7.11}$$

Теперь мы несколько более подробно остановимся на теоретико-групповой трактовке вопроса. Как уже говорилось, уравнение Шредингера для определения электронных состояний в кристалле должно оставаться инвариантным при преобразованиях, совмещающих данный кристалл сам с собой, которые в случае бесконечного кристалла образуют бесконечную группу, называемую пространственной группой симметрии. Из полной пространственной группы всегда можно выделить бесконечную абелеву подгруппу трансляций. Базисными функциями, осуществляющими неприводимые представления этой подгруппы, являются блоховские функции (7.10), и действие операций трансляций сводится к умножению на $\exp(-i\mathbf{kt})$, то есть

$$\{\varepsilon\,|\,\mathbf{t}\}\,\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{kt})\,\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{7.12}$$

Используя эти функции, можно построить неприводимые представления и для полной пространственной группы. В дальнейшем временно исключим из рассмотрения сложные элементы симметрии, то есть будем считать, что всякую операцию группы $\{\alpha\,|\,\mathbf{t}\}$ можно представить в виде $\{\varepsilon\,|\,\mathbf{t}\}\{\alpha\,|\,0\}$, причем $\{\varepsilon\,|\,\mathbf{t}\}$ и $\{\alpha\,|\,0\}$ сами являются операциями группы. Следовательно, при исследовании такого рода пространственных групп в добавление к трансляциям необходимо рассмотреть лишь еще операции соответствующей точечной группы. Как известно, их действие сводится к тому, что функция с волновым вектором $\mathbf{k}$ переходит в волновую функцию с волновым вектором $\mathbf{k}'$, который получается из $\mathbf{k}$ с помощью данной операции, то есть

$$\{\alpha\,|\,0\}\,\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{7.13}$$

Действительно, возьмем функцию $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и подействуем на нее элементом $\{\alpha\,|\,0\}$:

$$\{\alpha\,|\,0\}\,\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\alpha^{-1}\mathbf{r})\, u_n(\mathbf{k}\alpha^{-1}\mathbf{r}) = \exp(i\alpha\mathbf{kr})\,u_n'(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

С другой стороны,

$$\psi_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\alpha\mathbf{kr})\, u_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

и, следовательно, формула (7.13) доказана.

Если вектор $\mathbf{k}$ лежит в общем направлении, то отсюда следует, что вместе со всякой функцией $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ к тому же самому значению энергии принадлежит и функция $\psi_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Это, с одной стороны, определяет симметрию $E_n(\mathbf{k})$, а с другой — указывает на вырождение данного значения энергии, так как

$$E_n(\mathbf{k}) \equiv E_n(\alpha\mathbf{k}). \tag{7.14}$$

Следует заметить, что поскольку речь идет об исследовании спектра многомерной задачи, то всегда имеет место бесконечно-кратное вырождение, так как уравнению

$$E_n(\mathbf{k}) = \mathrm{const}$$

удовлетворяет бесконечное число состояний, а именно целая поверхность в $\mathbf{k}$-пространстве. Однако даже при незначительном изменении потенциала $V(\mathbf{r})$ получается, вообще говоря, уже другая поверхность

$$E'_n(\mathbf{k}) = \mathrm{const},$$

при этом, если симметрия осталась прежней, равенство

$$E'_n(\mathbf{k}) \equiv E'_n(\alpha\mathbf{k})$$

все еще будет выполняться. Поэтому следует различать вырождение, связанное с многомерностью задачи, которые мы будем называть несущественным, и вырождение, обусловленное симметрией системы. Здесь же необходимо указать, что если вектор $\mathbf{k}$ лежит в общем направлении, то вырожденные между собой состояния имеют различные значения приведенного волнового вектора и поэтому заданием $E_n(\mathbf{k})$ и $\mathbf{k}$ состояние системы полностью определяется*).

Если же вектор $\mathbf{k}$ лежит не в общем направлении, то есть имеются элементы симметрии, оставляющие $\mathbf{k}$ инвариантным, то картина становится несколько более сложной. Вырождение, связанное с симметрией системы, в этом случае частично снимается, то есть функции $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r})$ при

$$\alpha\mathbf{k} - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{h}$$

могут принадлежать различным значениям энергии. В то же время, поскольку вырождение снимается не полностью, оказывается, что вырожденные между собой функции имеют одинаковые приведенные волновые векторы $\mathbf{k}$. Поэтому для полной характеристики такого сорта состояний, кроме значений $E_n(\mathbf{k})$ и $\mathbf{k}$, необходимо задавать значения некоторых других квантовых чисел. Эти рассуждения могут быть проведены с некоторыми изменениями и в том случае, когда в группе имеются сложные элементы.

§ 8. ОБЩИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА И КЛАССИФИКАЦИЯ СОСТОЯНИЙ (ЛИНЕЙНАЯ ЦЕПОЧКА)[10]

Когда электрон находится в поле кристалла, то уравнение Шредингера для него остается инвариантным лишь под действием операций симметрии этого поля. Иными словами, среди движений, оставляющих инвариантными уравнение Шредингера, уже не будет бесконечно малых преобразований, что, в свою очередь, ведет к нарушению обычных законов сохранения. Теперь роль сохраняющихся величин будут играть некоторые квазивеличины, связанные с симметрией исследуемого поля кристалла. Знание группы симметрии данной решетки позволяет определить эти квазивеличины, выбрать из них одновременно измеримые, подробно обсудить проблему вырождения, указать правила отбора и т. п. Все рассмотрение может быть проведено в общем виде и получатся результаты, дополняющие и поясняющие материал предыдущего параграфа, но мы ограничимся примерами и изложим их возможно более подробно, чтобы лучше разъяснить метод исследования.

Уравнение для определения электронных состояний в одномерном периодическом поле записывается в виде

$$\psi''(x) + [E - V(x)]\,\psi(x) = 0, \tag{8.1}$$

где потенциал $V(x)$ обладает свойствами $V(x+a) = V(x)$ и $V(-x) = V(x)$.

*) Это равносильно заданию квантовых чисел: номера n энергетической полосы и составляющих квазиимпульса $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$, $\mathbf{k}_z$.

Следовательно, группой симметрии исследуемой задачи является пространственная группа, состоящая из трансляций вдоль оси x: $\{\varepsilon\,|\,t\}$ (здесь $t=ap$ и $p=0,\ \pm 1, \ldots$), инверсии $\{i\,|\,0\}$ в начале координат и произведений этих элементов $\{i\,|\,0\}\,\{\varepsilon\,|\,t\}$. В качестве образующих элементов указанной пространственной группы могут быть выбраны

$$\{\varepsilon\,|\,a\} \quad \text{и} \quad \{i\,|\,0\}, \tag{8.2}$$

а их собственными значениями являются

$$\exp(ika) \quad \text{и} \quad \pm 1. \tag{8.3}$$

Первый из операторов (8.2) легко может быть выражен через бесконечно малое движение по оси x: $\frac{\partial}{\partial x}$, а именно, имеет вид $\exp\left(a\frac{\partial}{\partial x}\right)$ или, так как $\frac{\partial}{\partial x}=i\hat{p}$, то

$$\exp(ia\hat{p}). \tag{8.4}$$

Таким образом, можно сделать вывод, что оператор (8.4) представляет некоторую физическую величину, тесно связанную с импульсом электрона. Так как можно записать, что

$$\exp(ia\hat{p})\,\psi=\exp(iak)\,\psi, \tag{8.5}$$

то вектор $\mathbf{k}$, фигурирующий в этом выражении, называют квазиимпульсом электрона в кристалле. Заметим, что замена k на $k+\frac{2\pi n}{a}$ не меняет собственного значения оператора (8.4), поэтому вводят приведенный волновой вектор k, который изменяется в пределах от $-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$. Пока мы этого делать не будем. Собственные значения оператора инверсии характеризуют четность состояний. Следует отметить, что операторы (8.2) в общем случае не перестановочны, и поэтому квазиимпульс электрона и четность состояния не могут быть определены одновременно.

Теперь разобьем элементы группы на классы сопряженных элементов. Для этого надо трансформировать каждый элемент группы всеми остальными. Нетрудно понять, что получаются следующие типы сопряженных элементов:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{I} & \{\varepsilon\,|\,\mathbf{t}\},\ \{\varepsilon\,|\,i\mathbf{t}\}, \\ \mathrm{II} & \{i\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,i\mathbf{u}-\mathbf{u}+\mathbf{t}\},\ \{i\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,i\mathbf{u}-\mathbf{u}+i\mathbf{t}\}. \end{array}$$

Отсюда легко получить классы сопряженных элементов: $\hat{K}_1=\{\varepsilon\,|\,0\}$, $\hat{K}_2$ состоит из элементов вида $\{i\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,2qa\}$, $\hat{K}_3$ — из элементов $\{i\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,(2q+1)\,a\}$, и, кроме того, имеется еще бесконечное число классов типа $\hat{K}_p=\{\varepsilon\,|\,\pm pa\}$ и $p=1,\ 2,\ \ldots$

Образуем операторы классов:

$$\hat{K}_1=\{\varepsilon\,|\,0\},$$

$$\hat{K}_2=\{i\,|\,0\}\sum_q\{\varepsilon\,|\,2qa\}/\sum_q 1,$$

$$\hat{K}_3=\{i\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,a\}\sum_q\{\varepsilon\,|\,2qa\}/\sum_q 1,$$

$$\hat{K}_p=\frac{1}{2}\left[\{\varepsilon\,|\,pa\}+\{\varepsilon\,|\,-pa\}\right]$$

и определим их собственные значения:

$$\hat{K}_1\psi(k, x) = \psi(k, x),$$
$$\hat{K}_2\psi(k, x) = \{i\,|\,0\}\,\delta\left(k, \frac{\pi n}{a}\right)\psi(k, x) = \varkappa\psi(k, x),$$
$$\hat{K}_3\psi(k, x) = \{i\,|\,0\}\exp(ika)\,\delta\left(k, \frac{\pi n}{a}\right)\psi(k, x) = \varkappa\exp(ika)\,\psi(k, x),$$
$$\hat{K}_p\psi(k, x) = \cos pka\,\psi(k, x),$$

причем $\varkappa = 0$ для $k \neq \frac{\pi n}{a}$ и $\varkappa = \pm 1$ для $k = \frac{\pi n}{a}$.

Хотя при вычислении собственных значений операторов классов и использовался тот факт, что собственные функции имеют блоховский вид, но это не обязательно, так как собственные значения определяются через характеры представлений и, следовательно, не зависят от вида базисных функций.

Согласно общему правилу, энергия будет зависеть от собственных значений операторов классов, то есть

$$E = E(\varkappa, \cos ka). \tag{8.6}$$

Так как операторы (8.2) не перестановочны между собой, то энергетические термы в общем случае вырождены. Для нумерации вырожденных состояний можно использовать или собственные значения оператора $\{\varepsilon\,|\,a\}$, или собственные значения оператора $\{i\,|\,0\}$; в первом случае будет задаваться вектор $\mathbf{k}$, во втором — четность состояния.

Анализируя таблицу собственных значений операторов классов, можно сделать следующие выводы:

1. При $k \neq \frac{\pi n}{a}$ энергия является функцией $\cos ka$ и, конечно, зависит еще, кроме того, от конкретного вида потенциала

$$E = E(\cos ka). \tag{8.7}$$

Состояния с данной энергией двукратно вырождены, так как каждому уровню соответствуют две функции, которые, в частности, можно выбрать в виде

$$\psi^{(1)}(k, x) = \exp(ikx)\,u(k, x),$$
$$\psi^{(2)}(k, x) = \exp(-ikx)\,u(-k, x).$$

2. При $k = \frac{\pi n}{a}$ энергия испытывает разрыв, так как в этих точках проявляется ее зависимость от собственных значений $\varkappa$. Иначе говоря, в этих точках одновременно могут быть определены и собственные значения оператора (8.4) — квазиимпульс $\mathbf{k}$ и четность состояния. Наиболее просто это можно показать в матричной форме. Если считать, что собственные функции имеют блоховский вид, то оператор трансляции вдоль оси x на a запишется в матричном представлении в виде

$$\begin{pmatrix} \exp(ika) & 0 \\ 0 & \exp(-ika) \end{pmatrix},$$

а оператор инверсии в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

При $k = \frac{\pi n}{a}$ эти операторы перестановочны, а следовательно, могут быть одновременно приведены к главным осям.

Таким образом, при $k \neq \frac{\pi n}{a}$ энергия является непрерывной функцией $\mathbf{k}$ и испытывает разрыв при $k = \frac{\pi n}{a}$, то есть энергетический спектр имеет «полосатую» структуру. Вводя приведенный волновой вектор k, изменяющийся в пределах от $-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$, и номер энергетичеткой полосы n, мы приходим к обычной схеме зонной теории, то есть

$$E = E_n(\cos ka),$$
$$\psi_n^{(1)}(k, x) = \exp(ikx)\, u_n(k, x),$$
$$\psi_n^{(2)}(k, x) = \exp(-ikx)\, u_n(-k, x).$$

В дополнение к обычной зонной теории получается, что состояния, соответствующие краям полос, должны характеризоваться определенной четностью.

§ 9. ЭЛЕКТРОНЫ В ПОЛЕ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

Исследование энергетического спектра электронов в кристалле в случае, когда учитывается полная пространственная симметрия решетки, может быть проведено точно так же, как и для двух предыдущих случаев. Легко получить, что сохраняющимися величинами для электрона будут квазимомент количества движения, квазиимпульс и четность.

Энергетический спектр имеет полосатую структуру и внутри полосы энергия является функцией величин:

$$\begin{gathered}\cos k_1 a + \cos k_2 a + \cos k_3 a, \\ \cos k_1 a \cos k_2 a + \cos k_2 a \cos k_3 a + \cos k_3 a \cos k_1 a, \\ \cos k_1 a \cos k_2 a \cos k_3 a.\end{gathered} \tag{9.1}$$

Вырожденные между собой состояния можно нумеровать, например, значениями волнового вектора $\mathbf{k}$.

Значительный интерес представляет исследование появляющегося в этом случае смыкания энергетических полос. Прежде чем переходить к исследованию конкретной задачи, сделаем несколько общих замечаний. Мы уже знаем, что операции симметрии, удовлетворяющие равенству $\alpha\mathbf{k} - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{h}$, образуют группу, которую называют группой волнового вектора. Волновая функция $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ с волновым вектором $\mathbf{k}$ или остается инвариантной под действием преобразований группы $\mathbf{k}$, или же преобразуется в другую с тем же самым волновым вектором. В первом случае будет существовать лишь одна волновая функция с волновым вектором $\mathbf{k}$; во втором — несколько волновых функций, преобразующихся под действием преобразований группы $\mathbf{k}$ по некоторому неприводимому представлению этой группы. В случае, когда группа волнового вектора содержит не только тождественное преобразование, соответствующие элементам группы операторы перестановочны для функций с данным $\mathbf{k}$ с операторами трансляций и потому их собственные значения могут быть определены одновременно с $\mathbf{k}$.

В случае, когда несколько (например, s) волновых функций имеют одинаковые волновые векторы $\mathbf{k}$ и если выбрать волновой вектор $\varkappa$ так, чтобы $\mathbf{k} + \varkappa$ лежал в общем направлении; то появится s волновых функций с энергией, близкой к $E_n(\mathbf{k})$, а так как для волновых векторов, лежащих в общем направлении, никогда не может быть, чтобы две различные волновые функции с одним и тем же волновым вектором принадлежали к одному и тому же значению энергии, то, следовательно, все они принадлежат к различным энергетическим полосам, которые при малых $\varkappa$ близки и соприкасаются в точке $\mathbf{k}$. Вообще говоря, следует иметь в виду еще два замечания. Во-первых, $\varkappa$ может быть таким, что $\mathbf{k}+\varkappa$ все еще имеет группу $\mathbf{k}$. В этом случае соприкосновение полос будет прежним. Во-вторых, группа $\mathbf{k}+\varkappa$ может оказаться подгруппой $\mathbf{k}$, но все еще содержит не только тождественное преобразование. Тогда при переходе от $\mathbf{k}$ к $\mathbf{k}+\varkappa$ энергетические полосы будут частично размыкаться.

Это же рассуждение может быть проведено и в другой форме. Уравнение Шредингера для электрона в кристалле (7.1) остается инвариантным под действием всех преобразований симметрии данного кристалла, то есть трансляциях, поворотах, отражениях и т. п. Собственные функции всегда могут быть выбраны в блоховской форме (7.5), и если подставить их в уравнение (7.1), то для периодической части $U(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ будем иметь

$$[-(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})]\, u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\, u(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{9.2}$$

Оператор

$$\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [-(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})] \tag{9.3}$$

все еще остается инвариантным под действием трансляций, но применение операции точечной симметрии переводит $\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ в $\hat{H}(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Очевидно, что

$$\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \hat{H}(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r}) \tag{9.4}$$

только в том случае, когда $\{\alpha\,|\,0\}$ принадлежит к группе данного волнового вектора $\mathbf{k}$.

Пусть теперь группой волнового вектора $\mathbf{k}$ является группа $\mathfrak{G}(\mathbf{k})$. Тогда оператор (9.3) остается инвариантным под действием элементов из (9.3) и потому собственные функции $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и собственные значения $E(\mathbf{k})$ можно классифицировать согласно неприводимым представлениям этой группы. В частности, размерность представления равна кратности вырождения данного энергетического значения $E(\mathbf{k})$.

Переход из точки $\mathbf{k}$ в точку $\mathbf{k}+\varkappa$ соответствует переходу от группы $\mathfrak{G}(\mathbf{k})$ к группе $\mathfrak{G}(\mathbf{k}+\varkappa)$ и если переход совершается от точки с более высокой симметрией к точке с более низкой симметрией, то группа $\mathfrak{G}(\mathbf{k}+\varkappa)$ является подгруппой группы $\mathfrak{G}(\mathbf{k})$. В этом случае неприводимые представления $\mathfrak{G}(\mathbf{k})$ будут осуществлять, вообще говоря, уже приводимые представления для $\mathfrak{G}(\mathbf{k}+\varkappa)$ и могут быть разложены на неприводимые составляющие группы $\mathfrak{G}(\mathbf{k}+\varkappa)$, что и означает размыкание энергетических полос, соприкасающихся в точке $\mathbf{k}$ при переходе к точке $(\mathbf{k}+\varkappa)$. Такое размыкание может или совсем отсутствовать, если симметрия не понижается, или быть полным, если симметрия понижается существенно.

Разберем теперь это более подробно на примере простой кубической решетки. Зоной Бриллюэна в этом случае является куб с ребром $\frac{2\pi}{a}$, и отличными от единичной группами симметрии будут обладать векторы $\mathbf{k}$, лежащие на элементах симметрии или оканчивающиеся на поверхности зоны Бриллюэна.

Очевидно, что группы волновых векторов должны являться подгруппами полной кубической группы $\mathfrak{O}_h$. Поэтому достаточно найти все подгруппы этой группы и посмотреть, для каких $\mathbf{k}$ справедливо равенство

$$\alpha\mathbf{k} - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{h},$$

если $\{\alpha\,|\,0\}$ пробегает все элементы данной подгруппы.

Легко видеть, например, что группа $k=(000)$ совпадает с $\mathfrak{O}_h$. Анализируя ее таблицу характеров (таблица I), видим, что для данного $\mathbf{k}$ возможны невырожденные, двукратно вырожденные и трехкратно

Таблица I

$\mathfrak{O}_h$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	I	$8C_3I$	$3C_2I$	$6C_2I$	$6C_4I$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
Γ_3	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0
Γ_4	3	0	−1	−1	−1	3	0	−1	1	−1
Γ_5	3	0	−1	1	1	3	0	−1	−1	1
Γ_1'	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
Γ_2'	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
Γ_3'	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0
Γ_4'	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1
Γ_5'	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1

вырожденные состояния. Посмотрим, что произойдет с этими уровнями, если мы перейдем из точки $\mathbf{k}=(000)$ в точку $\mathbf{k}=(00z)$. Группой этого волнового вектора является группа $\mathfrak{C}_{4v}$ с характерами, приведенными в таблице II. Разлагая неприводимые представления $\mathfrak{O}_h$ по неприводимым

Таблица II

$\mathfrak{C}_{4v}$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_r'$
γ_1	1	1	1	1	1
γ_2	1	1	1	−1	−1
γ_3	1	1	−1	1	−1
γ_4	1	1	−1	−1	1
γ_5	2	−2	0	0	0

представлениям $\mathfrak{C}_{4v}$, получаем так называемую таблицу совместности (таблица III), показывающую, как происходит размыкание полос при

Таблица III

$\mathfrak{O}_h$	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1'	Γ_2'	Γ_3'	Γ_4'	Γ_5'
$\mathfrak{C}_{4v}$	γ_1	γ_3	$\gamma_1+\gamma_3$	$\gamma_4+\gamma_5$	$\gamma_2+\gamma_5$	γ_2	γ_4	$\gamma_2+\gamma_4$	$\gamma_3+\gamma_5$	$\gamma_1+\gamma_5$

переходе от центра симметрии к зеркально-поворотной оси симметрии 4-го порядка. Аналогичное рассмотрение можно провести и для всех других точек.

§ 10. ИЗМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ И СОСТОЯНИЯХ ПРИ УЧЕТЕ СПИНА. ДВОЙНЫЕ ГРУППЫ

Уравнение Шредингера для электрона в кристалле при учете спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$\left[-\Delta+\mathbf{V}(\mathbf{r})-\frac{i}{2mc^2}(\nabla\mathbf{V}(\mathbf{r})\times\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\sigma})\right]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}), \tag{10.1}$$

где $-\frac{i}{2mc^2}(\nabla V(\mathbf{r})\times\nabla\sigma)$ — энергия спин-орбитального взаимодействия и σ — оператор спина.

В этом случае гамильтониан

$$\hat{H}=\left[-\Delta+V(\mathbf{r})-\frac{i}{2mc^2}(\nabla V(\mathbf{r})\times\nabla\sigma)\right] \tag{10.2}$$

(а следовательно и волновые функции) все еще обладает трансляционной и точечной симметрией решетки. Поэтому по-прежнему можно получить свойства симметрии функции ψ, рассматривая пространственную группу кристалла. Разница заключается лишь в том, что теперь приходиться иметь дело с двухзначными представлениями группы симметрии.

До сих пор в качестве базисов представлений рассматривались функции координат. Нужно произвести некоторое обобщение в случае, когда учитывается спин электрона и, следовательно, операторы действуют на спиноры.

Трансформационные свойства спиноров под действием вращений определяются матрицами унимодулярной группы преобразований, которые можно записать в виде $\pm U(R_s)$, где

$$U_{11}(R_s)=U_{22}^*(R_s)=\exp\left[-\frac{i(\varphi+\psi)}{2}\right]\cos\frac{\theta}{2},$$

$$U_{12}(R_s)=U_{21}^*(R_s)=\exp\left[i\frac{\varphi+\psi}{2}\right]\sin\frac{\theta}{2}.$$

Это представление группы вращений является двузначным, так как матрица с измененными знаками у всех элементов также изоморфна вращению. Это как раз та двузначность, которая необходима для описания спина. Таким образом, мы работаем с группой, в которой каждое вращение соответствует двум элементам, представляемым двумя указанными матрицами.

Если мы имеем спинор, две компоненты которого являются скалярными функциями координат, то полный оператор, соответствующий этому преобразованию координат, равен

$$\pm U(R_s)R_s. \tag{10.3}$$

Здесь R_s — оператор, который действует на две скалярные составляющие спинора, которые являются функциями координат.

Если задана совокупность g пространственных операторов R_s, которые образуют группу, то $2g$ операторов вида (10.3), соответствующих им, образуют двойную группу. Операторы двойной группы, соответствующие инверсии, есть

$$\pm U(I_s)I_s, \tag{10.4}$$

где $U(I_s)$ — двумерная единичная матрица, а I_s — оператор пространственной инверсии.

Обозначим два оператора двойной группы, соответствующие оператору R_s, который действует на скалярные функции координат через R и $\bar{R}$. Оба они соответствуют обычному вращению в декартовом пространстве и потому их действие на некоторый вектор одинаково с действием соответствующего пространственного оператора R_s. Отсюда следует, что «двойная» точечная группа может оставлять решетку инвариантной, если только простая точечная группа, соответствующая ей, оставляет ее инвариантной. Поэтому возможные двойные точечные группы являются двойными группами, которые соответствуют 32 простым точечным группам.

Аналогичное положение имеет место для двойных пространственных групп. Операторы вращательных частей в пространственной группе являются теперь операторами 32 двойных точечных групп R и $\bar{R}$.

Двузначные представления действительной пространственной группы будут, очевидно, однозначными представлениями соответствующей двойной пространственной группы, так что для их отыскания можно применить обычные приемы. Нам следует найти неприводимые представления группы волнового вектора $\mathbf{k}$, считая, что точечная группа $\mathfrak{G}_0(\mathbf{k})$, соответствующая группе волнового вектора, является теперь двойной точечной группой. Из этого рассмотрения вытекает, что знание неприводимых представлений 32 двойных точечных групп позволяет найти неприводимые представления всех двойных пространственных групп для точек внутри зоны Бриллюэна.

Для произвольной точки в зоне Бриллюэна учет спин-орбитального взаимодействия приводит к изменениям энергии в полосе, но эффект будет, вообще говоря, мал, так как энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с шириной полос. В точках высокой симметрии в зоне Бриллюэна введение спина может вызвать некоторое расщепление. Чтобы выяснить, когда это имеет место, рассмотрим состояние, собственные функции которого преобразуются по представлению $\Gamma_i(\mathbf{k})$ группы волнового вектора $\mathbf{k}$.

При учете спина волновая функция является произведением координатной функции на спиновую функцию, которая преобразуется по представлению $D_{1/2}$ группы вращений. Полная волновая функция будет тогда преобразовываться как прямое произведение $\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2}$. Это прямое произведение можно затем разложить на неприводимые представления двойной группы

$$\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2} = \sum a_{ij} \Gamma_j(\mathbf{k}) \tag{10.5}$$

(в сумму справа входят лишь двузначные представления двойной группы). Если в разложении прямого произведения встречается более одного представления двойной группы, то это будет означать расщепление полос за счет энергии спин-орбитального взаимодействия.

Группой волнового вектора $\mathbf{k} = (000)$ в кубической решетке, как уже упоминалось, является полная кубическая группа $\mathfrak{O}_h$, и ее характеры приведены в таблице I. Характеры двузначных представлений

Таблица IV

$\mathfrak{O}_h$	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ $3\bar{C}_2$	$6C_2$ $6\bar{C}_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	I	$\bar{I}$	$8C_3I$	$8\bar{C}_3I$	$3C_2I$ $3\bar{C}_2I$	$6C_2I$ $6\bar{C}_2I$	$6C_4I$	$6\bar{C}_4I$
Γ_6	2	−2	1	−1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	2	−2	1	−1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ_7	2	−2	1	−1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	2	−2	1	−1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ_8	4	−4	−1	1	0	0	0	0	4	−4	−1	1	0	0	0	0
Γ_6'	2	−2	1	−1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	−2	2	−1	1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ_7'	2	−2	1	−1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	−2	2	−1	1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ_8'	4	−4	−1	1	0	0	0	0	−4	4	1	−1	0	0	0	0

соответствующей двойной группы даются таблицей IV. Легко видеть, что, например,

$$\Gamma_5 \times D_{1/2} = \Gamma_6 + \Gamma_8, \tag{10.6}$$

то есть три смыкающиеся при $\mathbf{k} = (000)$ полосы при учете спин-орбитального взаимодействия расщепляются на две смыкающиеся и одну невырожденную.

Можно показать также, как будет происходить размыкание полос при переходе от одной точки зоны Бриллюэна к другой, то есть составить таблицы совместности *).

§ 11. ОБРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ [11,7]

Кроме вырождения, вызываемого пространственной симметрией, может существовать вырождение, обусловленное инвариантностью гамильтониана относительно обращения знака времени. Известно, что когда гамильтониан задачи веществен, то есть в простейшей шредингеровской теории, наличие операции обращения знака времени приводит лишь к тому, что вместе со всякой функцией ψ к тому же самому уровню энергии будет принадлежать и функция ψ^*. Оператор обращения времени для частиц без спина есть оператор комплексного сопряжения, то есть

$$\boldsymbol{K}\psi = \psi^*, \tag{11.1}$$

тогда как соответствующий оператор для частиц со спином 1/2 является произведением матрицы Паули is_y и оператора, который преобразует спинор в комплексно-сопряженный.

В случае учета спин-орбитального взаимодействия оператор Гамильтона уже перестает быть вещественным, но можно показать, что

$$\hat{H}^* = \hat{\sigma}_y^{-1}\hat{H}\hat{\sigma}_y. \tag{11.2}$$

Отсюда непосредственно вытекает, что действие операции обращения знака времени на собственные функции дает

$$\hat{\boldsymbol{K}}\psi = \hat{\sigma}_y\psi^*. \tag{11.3}$$

Теперь к одному и тому же собственному значению гамильтониана вместе со всякой функцией ψ принадлежит и $\hat{\sigma}_y\psi^*$.

Таким образом, наличие операции обращения времени, вообще говоря, может приводить к удвоению вырождения.

В обоих случаях эти операторы преобразуют все координаты сами в себя, а все импульсы в их отрицательные значения.

Если мы подействуем на систему собственных состояний, вырождение которой обусловлено пространственной симметрией гамильтониана, оператором обращения времени, то получим новую систему собственных состояний, которая преобразуется по представлению, комплексно сопряженному к исходному. Очевидно, могут иметь место две возможности: новая система состояний является линейной комбинацией первоначальных или они линейно независимы. В первом случае дополнительного вырождения нет, во втором оно появляется.

Рассмотрим случай частиц без спина. Оператор обращения знака времени $\hat{\boldsymbol{K}}$, как и всякий элемент симметрии, перестановочен с гамильтонианом. Он также перестановочен со всеми пространственными элементами симметрии, так что полная группа симметрии абстрактно является прямым произведением пространственной группы симметрии и оператора обращения времени. Исследуем случай, когда имеется некоторая пространственная симметрия, и рассмотрим собственные функции $\psi_1, \psi_2, \ldots$ $\ldots, \psi_l$, которые по отношению к этой симметрии принадлежат к непри-

*) Полные таблицы для основных групп симметрии можно найти, например, в работе Эллиота [8].

водимому представлению D:

$$O_R\psi_\varkappa = \sum_{\lambda=1}^{l} D(R)_{\lambda\varkappa}\psi_\lambda. \tag{11.4}$$

Волновые функции $\psi_\varkappa$ ($\varkappa = 1, \ldots, l$) удовлетворяют уравнению Шредингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\psi_\varkappa = E\psi_\varkappa. \tag{11.5}$$

Умножая (11.5) слева на $\hat{\boldsymbol{K}}$:

$$\hat{\boldsymbol{K}}\hat{H}\psi_\varkappa = \hat{H}(\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa) = E(\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa), \tag{11.6}$$

мы видим, что $\psi_\varkappa$ и $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ являются, вообще говоря, вырожденными собственными функциями. Отметим, что поскольку оператор обращения времени не является линейным, то нельзя применять теорию представлений в обычной форме. Поэтому надо детализировать применяемые положения и рассмотреть три случая:

1. Представление D вещественно.
2. Представления D и D^* не эквивалентны.
3. Представления D и D^* эквивалентны, но не эквивалентны вещественным.

Покажем, что в первом случае операция обращения времени не обусловливает никакого дополнительного вырождения, а приводит лишь к тому, что все собственные функции, которые принадлежат к вещественной форме представления, могут быть сделаны вещественными. Умножив (11.4) на $\hat{\boldsymbol{K}}$, получим

$$\hat{\boldsymbol{K}}O_R\psi_\varkappa = O_R\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa = \sum_{\lambda=1}^{l} D(R)_{\lambda\varkappa}\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\lambda. \tag{11.7}$$

Из (11.4) и (11.7) следует, что $\psi_\varkappa$ и $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ преобразуются по одному и тому же представлению D. Вместо функций $\psi_\varkappa$ и $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ можно рассматривать их комбинации

$$u_\varkappa = \psi_\varkappa + \hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa \quad \text{и} \quad v_\varkappa = i(\psi_\varkappa - \hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa) \quad (\varkappa = 1, 2, \ldots, l),$$

которые также удовлетворяют уравнению (11.7) и являются вещественными.

Как $u_\varkappa$, так и $v_\varkappa$ преобразуются сами в себя как при пространственных преобразованиях, так и при обращении знака времени, то есть они, вообще говоря, образуют два отдельных набора функций. Это вместе с тем означает, что $\psi_\varkappa$ и $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ также образуют два отдельных набора.

Согласно (11.6) $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ и $\psi_\varkappa$ являются вырожденными функциями. Однако, так как $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ и $\psi_\varkappa$ преобразуются по одному и тому же представлению D, то вырождение $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ и $\psi_\varkappa$ уже включено в вырождение, обусловленное группой пространственной симметрии. Это возможно только в случае 1, так как $\hat{\boldsymbol{K}}\psi_\varkappa$ линейно связаны с $\psi_\varkappa$, то есть эти наборы, с точностью до эквивалентного преобразования, совпадают.

Перейдем к рассмотрению случая 2. Если собственные функции все вещественны, то соответствующие им представления также вещественны. Это следует из (11.4):

$$(\psi_\mu, O_R\psi_\varkappa) = \int \psi_\mu \sum_{\lambda=1}^{l} D(R)_{\lambda\varkappa}\psi_\lambda\, d\tau = \sum_{\lambda=1}^{l} D(R)_{\lambda\varkappa} \int \psi_\mu\psi_\lambda\, d\tau =$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{l} D(R)_{\lambda\varkappa}\delta_{\mu\lambda} = D(R)_{\mu\varkappa},$$

потому что слева как ψ_μ, так и $O_R\psi_\varkappa$ вещественны. Если представления не могут быть сделаны вещественными, то соответствующие функции также не могут быть вещественными.

Покажем, что в этом случае операция обращения времени вызывает дополнительное вырождение, не требуемое пространственной симметрией.

Хотя набор функций $\hat{K}\psi_1, \ldots, \hat{K}\psi_l$ принадлежит к тому же самому собственному значению, что и набор $\psi_1, \ldots, \psi_l$, однако функции набора $(\hat{K}\psi)$ не могут более линейно выражаться через функции $\psi_1, \ldots, \psi_l$, как это имело место в случае 1. Действительно, из (11.4), учитывая нелинейность оператора $\hat{K}$, получим

$$\hat{K}O_R\psi_\varkappa = O_R\hat{K}\psi_\varkappa = \sum_{\lambda=1}^{l} D^*(R)_{\lambda\varkappa}\hat{K}\psi_\lambda. \tag{11.8}$$

На основании (11.4) и (11.8) мы видим, что $\psi_\varkappa$ принадлежит D, а $\hat{K}\psi_\varkappa - D^*$. Вместе с тем оба набора (или оба представления D и D^*) принадлежат к одному собственному значению энергии. Поэтому наличие операции симметрии $\hat{K}$ удваивает вырождение.

Наконец, в случае 3 новый элемент симметрии — обращение знака времени—также вызывает дополнительное вырождение.

Действительно, на основании вышеизложенного и поскольку D и D^* эквивалентны, но различны можно сделать вывод о том, что имеет место совпадение двух собственных значений энергии с эквивалентными представлениями, то есть дополнительное вырождение, не требуемое пространственной симметрией. В этом случае представление D всегда двойное.

При наличии спина дело обстоит иначе: роли 1 и 3 меняются. Вырождение появляется в случае 1. Число состояний удваивается. Число состояний также удваивается в случае 2, но не 3, как в предшествующем рассмотрении.

Не является неожиданным, что положение различно для спиновых и бесспиновых частиц. Квадрат оператора обращения времени в случае частиц без спина равен единичному оператору. Всегда можно выбрать собственные функции так, чтобы они переходили сами в себя под действием операции обращения времени, потому что их всегда можно выбрать вещественными. Этого нельзя сделать для частиц со спином $^1/_2$. Квадрат оператора обращения времени умножает всякий спинор на -1. Поэтому нельзя образовать собственных функций оператора обращения времени. Следствием этого является то, что спинор и тот же спинор, обращенный во времени, всегда линейно-независимы для частиц со спином $^1/_2$. Следовательно, если гамильтониан инвариантен относительно обращения времени, то собственные значения задачи всегда, по крайней мере, дважды вырождены.

Существует простой критерий, позволяющий определить, к какому из трех указанных типов относится представление, а именно для случаев 1, 2 или 3 имеем соответственно

$$\sum_Q \chi(Q^2) = \begin{matrix} g \\ 0. \\ -g \end{matrix} \tag{11.9}$$

Здесь Q — матрица соответствующего элемента группы и g — порядок этой группы.

Таким образом, для любой группы можно использовать таблицу характеров группы, чтобы решить, имеется ли дополнительное вырождение, обусловленное инвариантностью гамильтониана относительно обращения знака времени.

Херринг[7] детально рассмотрел применение этого критерия к случаю пространственных групп. Он показал, что соотношение (11.9) сводится к следующему:

$$\sum_{Q_0} \chi (Q_0^2) = g,\ 0, -g, \tag{11.10}$$

где Q_0 — элемент пространственной группы, который переводит $\mathbf{k}$ в $-\mathbf{k}$.

Если группа волнового вектора не содержит инверсии I, то $Q_0 = I \times \mathfrak{K}$. *Если же* I *содержится в* $\mathfrak{K}$, *то* Q_0 — просто элементы группы $\mathfrak{K}$. Операция Q_0^2 входит в группу $\mathfrak{K}$, поэтому фигурирующие выше характеры можно брать для неприводимого представления группы волнового вектора $\mathbf{k}$, содержащего g элементов. В произвольной точке зоны Бриллюэна фактор-группа содержит группу трансляций и единицу, которой теперь соответствуют два элемента ε и $\bar{\varepsilon}$. Единственные элементы Q_0, превращающие $\mathbf{k}$ в $-\mathbf{k}$, — *это инверсии* $\{i \mid \mathbf{t}\}$ *и* $\{\bar{i} \mid \mathbf{t}\}$. Поэтому, *если* пространственная группа содержит инверсию, то

$$\sum_{Q_0} \chi (Q_0^2) = 2\chi (\varepsilon) = 2. \tag{11.11}$$

Это означает, что имеет место 1-й случай, и в произвольной точке зоны Бриллюэна всегда существует двукратное вырождение вследствие обращения знака времени. Таким образом, если кристалл имеет центр симметрии, то в любой точке зоны должно быть двукратное вырождение. Следовательно, любые сами по себе вырожденные представления, встречающиеся *в точках с более высокой симметрией, должны относиться к* случаям 1 и 2.

В заключение отметим, что вопрос об обращении знака времени наиболее строго рассмотрен в работе Джонстона[12], который исследовал его на основе релятивистского уравнения Дирака.

§ 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящем обзоре общие принципы исследования квантово-механических систем с помощью теории групп показывают, что вопросы, лежащие в основании квантовой физики твердого тела, могут быть рассмотрены с наибольшей глубиной и полнотой только при использовании аппарата теории пространственных групп.

Свойства симметрии физических систем должны шире использоваться при решении конкретных задач и особенно в случае сложных квантово-механических систем, где точные количественные расчеты не могут быть проведены, и поэтому важно получить возможно большее количество результатов обоими методами. Кроме того, выводы, получаемые с помощью теории групп, являются наиболее строгими в силу феноменологического характера самой теории симметрии.

Общие положения, изложенные в данном обзоре, могут быть применены к любым кристаллическим решеткам. Эти общие *положения были* детализированы при рассмотрении зонной теории твердых тел с точки зрения теории групп и проиллюстрированы, в частности, на исследовании энергетического спектра и классификации состояний в линейной цепочке и свойств электрона в поле кубической симметрии. В принципе они могут быть применены и к решеткам более сложной симметрии.

Теория пространственных групп начинает занимать выдающееся место в исследовании магнитной симметрии. Здесь следует отметить чрезвычайную актуальность исследования теории магнитных пространственных групп и ее применения к ферро- и антиферромагнитным веществам[13]. Истоки последних работ восходят еще к исследованиям Ландау и Лифшица[14].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Соколов и В. И. Широковский, УФН **60**, 617 (1956).
2. H. Bethe, Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
3. F. Seitz, Z. Kristallogr. **88**, 433 (1934); **80**, 289 (1935); **91**, 336 (1935); **94**, 100 (1936); Ann. Math. **37**, 17 (1936).
4. L. Bouckaert, M. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936).
5. C. Herring, J. Franklin Inst. **233**, 525 (1942).
6. W. Döring, V. Zehler, Ann. Phys. **13**, 214 (1953).
7. C. Herring, Phys. Rev. **52**, 361 (1937).
8. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 280 (1954).
9. G. F. Koster, Solid State phys. **5**, 174 (1957).
10. В. И. Широковский, Физ. металлов и металловедение 6, 3 (1958).
11. E. Wigner, Göttingen. Nachr., 546 (1932).
12. Jonston, Proc. Roy. Soc. **A 243**, 546 (1958).
13. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1546 (1957).
14. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, М.—Л., 1951; Е. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 255 (1941).