

晶体的单电子能级对称性与 声子对称性的决定方法*

王 国 文
(北 京 大 学)

提 要

本文导出了可以用来简便地决定晶体的单电子能级对称性与声子对称性的公式,并通过具体例子描述了按这种公式所建立的简便决定法。

一、引 言

决定晶体的单电子能级对称性与声子对称性通常是用如文献[1]中所叙述的方法,然而对于含有螺旋对称轴或滑移对称面的晶体,用那种方法来决定是比较不方便的。本文将导出可以用来简便地决定它们的公式。对于某些情形还可以按照这种公式建立一种颇为简便的决定法。

晶体所属的对称群是空间群。空间群 $\mathcal{G}$ 的对称操作按 Seitz^[2] 记作 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ 。虽然空间群是无限群,但因为空间群上平均值泛函存在,所以从有限群得到的公式可以推广使用^[1],于是对称操作 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ 在某一空间 L 上的表象经完全简约以后包含空间群 $\mathcal{G}$ 的第 $\mathbf{k}p$ 个不可约表象次数 $n^{(\mathbf{k}p)}$ 可由下列式子决定,

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \lim_g \frac{1}{g} \sum_{\mathcal{G}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) \chi(\{\alpha|\mathbf{a}\}), \quad (1.1)$$

其中 $\chi(\{\alpha|\mathbf{a}\})$ 是对称操作 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ 在空间 L 上表象的品格, $\chi^{(\mathbf{k}p)*}(\{\alpha|\mathbf{a}\})$ 是空间群 $\mathcal{G}$ 的第 $\mathbf{k}p$ 个不可约表象品格的共轭复数, g 是 $\mathcal{G}$ 的级(对称操作数目), $g \rightarrow \infty$ 。原则上,决定晶体的单电子能级对称性和声子对称性就是去计算相关的 $n^{(\mathbf{k}p)}$ 。

二、求 $n^{(\mathbf{k}p)}$ 的公式的化简

在一个被设想为无限大的晶体中,凡能借所属空间群 $\mathcal{G}$ 的对称操作而相互轮换位置的所有原子组成所谓对称等效组。设第 v 组包含 m_v 个原子, $m_v \rightarrow \infty$ 。与各对称等效组相关的各个子空间(如第 v 组 m_v 个原子的各 n_s 原子轨道波函数组成的 m_v 维函数空间)不会经对称操作而混合,因此与晶体中各对称等效组相联系的空间是不变子空间,所以(1.1)式可以写成

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_v \lim_g \frac{1}{g} \sum_{\mathcal{G}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) \chi_v(\{\alpha|\mathbf{a}\}), \quad (2.1)$$

* 1964年10月26日收到。

其中 $\chi_v(\{\alpha|\mathbf{a}\})$ 是第 v 组所考虑的不变子空间 L_v 关于 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ 的变换品格.

空间群 $\mathcal{G}$ 的对称操作中使晶体的第 v 个对称等效组的第 j 个原子的平衡位置不受影响的全部对称操作组成一个子群 $\mathcal{H}_{vj}$, 这子群的对称操作都是绕该原子的转动或镜象转动, 所以它是一个点群, 把它的对称操作记为 $R^{(vj)}$. 因为第 v 组的 m_v 个原子是彼此对称等效的, 所以 m_v 个子群 $\mathcal{H}_{vj} (j=1, 2, \dots, m_v)$ 具有相同的性质, 因而 $\mathcal{H}_{vj}$ 的级(对称操作数目)与 j 无关, 可设它为 h_v . 对称操作 $R^{(vj)}$ 不仅属于子群 $\mathcal{H}_{vj}$, 它可能同时属于 m_v 个中的 $\lambda_v(R^{(vj)})$ 个子群, 也即 $R^{(vj)}$ 可能同时不影响 m_v 个原子中的 $\lambda_v(R^{(vj)})$ 个原子的平衡位置, 因此总的品格 $\chi_v(R^{(vj)})$ 是第 vj 个原子贡献的品格 $\chi_{vj}(R^{(vj)})$ 的 $\lambda_v(R^{(vj)})$ 倍. 此外, 凡不属于子群 $\mathcal{H}_v$ 的对称操作 $\{\alpha'|\mathbf{a}'\}$ 必改变第 v 组所有原子的平衡位置, 所以 $\chi_v(\{\alpha'|\mathbf{a}'\}) = 0$. 于是我们有

$$\begin{aligned} \sum_{\mathcal{G}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) \chi_v(\{\alpha|\mathbf{a}\}) &= \\ &= \sum_{j=1}^{m_v} \sum_{\mathcal{H}_{vj}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(R^{(vj)}) \chi_v(R^{(vj)}) / \lambda_v(R^{(vj)}) = \\ &= \sum_{j=1}^{m_v} \sum_{\mathcal{H}_{vj}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(R^{(vj)}) \chi_{vj}(R^{(vj)}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

由于对称等效组中各原子及相关的函数(如 ns 原子轨道波函数)彼此对称等效, 故上式中不同 j 的项完全相等, 因此

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_v \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{m_v}{g} \sum_{\mathcal{H}_{v1}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(R^{(v1)}) \chi_{v1}(R^{(v1)}). \quad (2.3)$$

空间群 $\mathcal{G}$ 可以分解为关于子群 $\mathcal{H}_{v1}$ 的左陪集, 即

$$\mathcal{G} = \mathcal{H}_{v1} + \{r_2|\mathbf{c}_2\}\mathcal{H}_{v1} + \{r_3|\mathbf{c}_3\}\mathcal{H}_{v1} + \dots + \{r_{m_v}|\mathbf{c}_{m_v}\}\mathcal{H}_{v1}, \quad (2.4)$$

其中 $\{r_j|\mathbf{c}_j\}\mathcal{H}_{v1}$ 是把原子 $v1$ 送到原子 vj 处的对称操作集合, 这种集合包含 h_v 个对称操作, 可见 $m_v h_v = g$, g 和 m_v 都是无限大的, h_v 是有限的, 所以应当写为

$$h_v = \lim_{m_v \rightarrow \infty} \frac{g}{m_v}. \quad (2.5)$$

于是求 $n^{(\mathbf{k}p)}$ 的公式可以化简为

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_v \frac{1}{h_v} \sum_{\mathcal{H}_{v1}} \chi^{(\mathbf{k}p)*}(R^{(v1)}) \chi_{v1}(R^{(v1)}). \quad (2.6)$$

三、 $\chi^{(\mathbf{k}p)}(R^{(v1)})$ 和 $n^{(\mathbf{k}p)}$ 的表达式

对于空间群 $\mathcal{G}$, 其中保持波矢 $\mathbf{k}$ 不变的及使 $\mathbf{k}$ 变到它的等价波矢的所有对称操作 $\{\beta|\mathbf{b}\}$ 组成所谓 $\mathcal{K}$ 群. 设与它相关的所有 $g_{\mathbf{k}}$ 个操作 β 组成的点群为 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$. 空间群 $\mathcal{G}$ 可以分解为关于 $\mathcal{K}$ 群的左陪集, 即

$$\mathcal{G} = \mathcal{K} + \{\alpha_2|\mathbf{a}_2\}\mathcal{K} + \{\alpha_3|\mathbf{a}_3\}\mathcal{K} + \dots + \{\alpha_{q_{\mathbf{k}}}|\mathbf{a}_{q_{\mathbf{k}}}\}\mathcal{K}, \quad (3.1)$$

其中

$$q_{\mathbf{k}} = g_0 / g_{\mathbf{k}}. \quad (3.2)$$

按 Koster^[3] 得到的结果, 对称操作 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ 的第 $\mathbf{k}p$ 个不可约表象矩阵 $D^{(\mathbf{k}p)}(\{\alpha|\mathbf{a}\})$ 的第 (m', l) 块等于

$$D_{m'l}^{(kp)}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) = D_{11}^{(kp)}(\{\alpha_m|\mathbf{a}_m\}^{-1}\{\alpha|\mathbf{a}\}\{\alpha_l|\mathbf{a}_l\})\delta_{m'l}, \quad (3.3)$$

这里的 $D_{11}^{(kp)}(\{\alpha_m|\mathbf{a}_m\}^{-1}\{\alpha|\mathbf{a}\}\{\alpha_l|\mathbf{a}_l\}) = D_{11}^{(kp)}(\{\beta|\mathbf{b}\})$ 是不可约表象矩阵 $D^{(kp)}(\{\beta|\mathbf{b}\})$ 的对角线上第一块, 已知它是 $\mathcal{K}$ 群的不可约表象.

设 $D^{(kp)}(\{\alpha|\mathbf{a}\})$ 的品格为 $\chi^{(kp)}(\{\alpha|\mathbf{a}\})$, $D_{11}^{(kp)}(\{\beta|\mathbf{b}\})$ 的品格为 $\chi_{11}^{(kp)}(\{\beta|\mathbf{b}\}) = \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}}$, 这里的 $\boldsymbol{\tau}(\beta)$ 是取与操作 β 相关的最小滑移矢量, 或最小螺距矢量, 或零. 按(3.3)式,

$$\begin{aligned} \chi^{(kp)}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) &= \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} \chi_{11}^{(kp)}(\{\alpha_j|\mathbf{a}_j\}^{-1}\{\alpha|\mathbf{a}\}\{\alpha_j|\mathbf{a}_j\}) \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}\alpha\alpha_j} \\ &= \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\alpha_j^{-1}\alpha\mathbf{a}_j + \alpha_j^{-1}\mathbf{a} - \alpha_j^{-1}\alpha_j)} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}\alpha\alpha_j} \\ &= \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} e^{i\alpha_j\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} e^{-i(\beta^{-1}\mathbf{k}-\mathbf{k})\cdot\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1})} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}\alpha\alpha_j}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

其中 $\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1})$ 是 $\{\alpha_j|\mathbf{a}_j\}^{-1} = \{\alpha_j^{-1}|\mathbf{a}_j\} = \{\alpha_j^{-1}|\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1})\}$ 的平移部分. 因此

$$\chi^{(kp)}(R^{(v)}) = \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} e^{-i(\beta^{-1}\mathbf{k}-\mathbf{k})\cdot\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1})} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}R^{(v)}\alpha_j}. \quad (3.5)$$

对于下列四种情形, 上式可变得更简单:

- (1) 所有 $g_{\mathbf{k}}$ 个 β 都满足 $\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k} = 0$. 第一布里渊区内部的波矢 $\mathbf{k}$ 就属于这种情形.
- (2) 所有 $q_{\mathbf{k}}$ 个 α_j 都满足 $\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1}) = 0$. 73 种简单空间群就属于这种情形.
- (3) 对于所有 $g_{\mathbf{k}}$ 个 β 和所有 $q_{\mathbf{k}}$ 个 α_j , 都有矢量 $\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}$ 与 $\boldsymbol{\tau}(\alpha_j^{-1})$ 垂直.
- (4) 在满足 $\beta = \alpha_j^{-1}R^{(v)}\alpha_j$ 的所有 β 中, 其中一部分(或全部) β 不变动给定的 $\mathbf{k}$, 即 $\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k} = 0$, 而其余不满足 $\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k} = 0$ 的那些 β 有 $\chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) = 0$. 对于上述四种情形, (3.5)式就变成

$$\chi^{(kp)}(R^{(v)}) = \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}R^{(v)}\alpha_j}. \quad (3.6)$$

设 $\bar{\beta}$ 代表 $\mathcal{G}_0(0)$ 群中属于 β 共轭类的操作, 并设 $\mathcal{G}_0(0)$ 群中 $\bar{\beta}$ 这样的操作有 $g_{\bar{\beta}}^{(0)}$ 个, 按(3.2)式

$$\sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1}R^{(v)}\alpha_j} = \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} \delta_{R^{(v)}, \alpha_j\beta\alpha_j^{-1}} = q_{\mathbf{k}}\delta_{R^{(v)}, \bar{\beta}}/g_{\bar{\beta}}^{(0)} = \delta_{R^{(v)}, \bar{\beta}}g_0/(g_{\mathbf{k}}g_{\bar{\beta}}^{(0)}).$$

把它代入(3.6)式, 得

$$\chi^{(kp)}(R^{(v)}) = \frac{1}{g_{\mathbf{k}}g_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})}} \sum_{\mathcal{G}_0(\mathbf{k})} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta|\boldsymbol{\tau}(\beta)\}) \delta_{R^{(v)}, \bar{\beta}}g_0/g_{\bar{\beta}}^{(0)}. \quad (3.7)$$

设 $\chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\beta)$ 为点群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ 的不可约表象品格, 已知对于 $\mathbf{k} = 0$ 有

$$\chi_0^{(r)}(\{\alpha|\boldsymbol{\tau}(\alpha)\}) = \chi_0^{(r)}(\alpha). \quad (3.8)$$

利用点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 不可约表象品格的下列关系式:

$$\sum_r \chi_0^{(r)*}(\beta)\chi_0^{(r)}(R^{(v)}) = \delta_{R^{(v)}, \bar{\beta}}g_0/g_{\bar{\beta}}^{(0)},$$

可得

$$\delta_{R^{(\nu 1)}, \beta} g_0 / g_{\beta}^{(0)} = \sum_r \chi_0^{(r)*}(\{\beta | \tau(\beta)\}) \chi_0^{(r)}(R^{(\nu 1)}),$$

因此

$$\chi^{(\mathbf{k}p)}(R^{(\nu 1)}) = \sum_r \frac{1}{g_{\mathbf{k}} g_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta | \tau(\beta)\}) \chi_0^{(r)*}(\{\beta | \tau(\beta)\}) \chi_0^{(r)}(R^{(\nu 1)}),$$

令

$$n_{\mathbf{k}r}^{(p)} = \frac{1}{g_{\mathbf{k}} g_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta | \tau(\beta)\}) \chi_0^{(r)*}(\{\beta | \tau(\beta)\}), \quad (3.9)$$

则得

$$\chi^{(\mathbf{k}p)}(R^{(\nu 1)}) = \sum_r n_{\mathbf{k}r}^{(p)} \chi_0^{(r)}(R^{(\nu 1)}). \quad (3.10)$$

由此可见, 在前述四种情形下, 空间群 $\mathcal{G}$ 的对称操作 $R^{(\nu 1)}$ 的第 $\mathbf{k}p$ 个不可约表象品格 $\chi^{(\mathbf{k}p)}(R^{(\nu 1)})$ 可按点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 的操作 $R^{(\nu 1)}$ 的一系列不可约表象品格展开, 展开项的系数就是 $\mathcal{G}_0(0)$ 群的第 r 个不可约表象与 $\mathcal{K}$ 群的第 p 个不可约表象的相关值 $n_{\mathbf{k}r}^{(p)}$. 对于其它情形则需直接用(3.5)式计算 $\chi^{(\mathbf{k}p)}(R^{(\nu 1)})$.

按(2.6)式和(3.5)式,

$$\begin{aligned} n^{(\mathbf{k}p)} &= \sum_{\nu} \frac{1}{h_{\nu}} \sum_{\mathcal{G}_{\nu 1}} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)*}(\{\beta | \tau(\beta)\}) \chi_{\nu 1}(R^{(\nu 1)}) \cdot \\ &\cdot \sum_{j=1}^{q_{\mathbf{k}}} e^{i(\beta^{-1}\mathbf{k}-\mathbf{k}) \cdot \tau(\alpha_j^{-1})} \delta_{\beta, \alpha_j^{-1} R^{(\nu 1)}} a_j. \end{aligned} \quad (3.11)$$

关于前述四种情形, 按(3.10)式

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_{\nu} \frac{1}{h_{\nu}} \sum_{\mathcal{G}_{\nu 1}} \sum_r n_{\mathbf{k}r}^{(p)} \chi_0^{(r)}(R^{(\nu 1)}) \chi_{\nu 1}^*(R^{(\nu 1)}), \quad (3.12)$$

令

$$n_{\nu r} = \frac{1}{h_{\nu}} \sum_{\mathcal{G}_{\nu 1}} \chi_0^{(r)}(R^{(\nu 1)}) \chi_{\nu 1}^*(R^{(\nu 1)}), \quad (3.13)$$

则

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_{\nu} \sum_r n_{\mathbf{k}r}^{(p)} n_{\nu r}. \quad (3.14)$$

对于 $\mathbf{k} = 0$,

$$n^{(0r)} = \sum_{\nu} \sum_{r'} n_{\mathbf{k}r'}^{(r)} n_{\nu r'} = \sum_{\nu} \sum_{r'} \delta_{rr'} n_{\nu r'} = \sum_{\nu} n_{\nu r}, \quad (3.15)$$

把它代入(3.14)式得

$$n^{(\mathbf{k}p)} = \sum_r n_{\mathbf{k}r}^{(p)} n^{(0r)}. \quad (3.16)$$

已知简单空间群的任何 $\mathcal{K}$ 群和复杂空间群的第一布里渊区内部的 $\mathcal{K}$ 群的 $\chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\{\beta | \tau(\beta)\})$ 是等于点群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ 的不可约表象品格 $\chi_{\mathbf{k}}^{(p)}(\beta)$, 因此对于这种情形, (3.9)式变为 Frobenius 公式

$$n_{\mathbf{k}r}^{(p)} = \frac{1}{g_{\mathbf{k}} g_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^{(p)*}(\beta) \chi_0^{(r)}(\beta), \quad (3.17)$$

这里的 $n_{\mathbf{k}r}^{(p)}$ 就是晶体点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 的第 r 个不可约表象包含子群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ 的第 p 个不可约表象的个数, 可以从点群与其子群表象相关表^[4]中查出. 我们注意到, (3.15) 式的 $n^{(0r)}$ 就是由所有那些子群 $\mathcal{G}_{v1}$ 以 $\chi_{v1}(R^{(v1)})$ 表示的表象所诱导出的空间群 $\mathcal{G}$ 的第 $0r$ 个不可约表象的数目, 所以 (3.15) 式事实上也可以由 Frobenius 互易定理^[5]直接导出. 再者, 如果 $n_{\mathbf{k}r}^{(p)}$ 可由 (3.17) 式决定, 那末 (3.16) 式在这种特殊情形下也可以由这定理导出.

四、晶体的单电子能级对称性与声子对称性的决定方法

先来研究对称等效组各原子上 ns 轨道联合所给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性. 原子 $v1$ 上 ns 轨道函数 $x^2 + y^2 + z^2$ 是球形对称的, 它按子群 $\mathcal{G}_{v1}$ 的全对称表象变换, 即这时 $\chi_{v1}(R^{(v1)}) = 1$. 我们把 s 函数 $x^2 + y^2 + z^2$ 的变换品格 1 记作 $\chi_{v1}^{[s]}(R^{(v1)})$, 按 (3.13) 式

$$n_{vr}^{[s]} = \frac{1}{h_v} \sum_{\mathcal{G}_{v1}} \chi_{v1}^{[s]}(R^{(v1)}) \chi_0^{(r)}(R^{(v1)}), \quad (4.1)$$

这里的 $n_{vr}^{[s]}$ 表示晶体点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 的第 r 个不可约表象包含子群 $\mathcal{G}_{v1}$ 的全对称表象的个数, 可从点群与其子群表象相关表^[4]中查出. 第 v 个对称等效组各原子上的 ns 轨道联合共给出 $\sum_r n_{vr}^{[s]}$ 个 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级, 其中属于晶体点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 第 r 个表象 $\Gamma^{(r)}$ 的有 $n_{vr}^{[s]}$ 个能级, 我们把所有这些能级的对称性记作

$$\Gamma_v^{[s]} = \sum_r n_{vr}^{[s]} \Gamma^{(r)}. \quad (4.2)$$

设原子 $v1$ 上 $n'p$ 轨道函数 (x, y, z) 按子群 $\mathcal{G}_{v1}$ 变换的品格为 $\chi_{v1}^{[p]}(R^{(v1)})$, 按 (3.13) 式

$$\begin{aligned} n_{vr}^{[p]} &= \frac{1}{h_v} \sum_{\mathcal{G}_{v1}} \chi_0^{(r)}(R^{(v1)}) \chi_{v1}^{[p]*}(R^{(v1)}) \\ &= \frac{1}{g_0} \sum_{\mathcal{G}_0(0)} \chi_0^{(r)*}(R) \frac{g_0}{h_v} \chi_{v1}^{[p]}(R^{(v1)}) \delta_{R, R^{(v1)}} \\ &= \frac{1}{g_0} \sum_{\mathcal{G}_0(0)} \chi_0^{(r)*}(R) \frac{g_0}{h_v} \chi_{v1}^{[s]}(R^{(v1)}) \delta_{R, R^{(v1)}} \chi_{v1}^{[p]}(R). \end{aligned} \quad (4.3)$$

(4.1) 式也可以写作

$$n_{vr}^{[s]} = \frac{1}{g_0} \sum_{\mathcal{G}_0(0)} \chi_0^{(r)*}(R) \frac{g_0}{h_v} \chi_{v1}^{[s]}(R^{(v1)}) \delta_{R, R^{(v1)}}. \quad (4.4)$$

比较 (4.3) 式与 (4.4) 式就可以看出, 如同文献[6]中所述的方法一样, 第 v 组的各原子上 $n'p$ 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性可以由 ns 轨道联合给出的 $\Gamma_v^{[s]}$ 与 p 函数 (x, y, z) 按 $\mathcal{G}_0(0)$ 群的变换表象 $\Gamma(p)$ 的直接乘积来决定, 即

$$\Gamma_v^{[p]} = \Gamma_v^{[s]} \times \Gamma(p). \quad (4.5)$$

同理, 第 v 组各原子上 $n'd$ 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性为

$$\Gamma_v^{[d]} = \Gamma_v^{[s]} \times \Gamma(d), \quad (4.6)$$

这里 $\Gamma(d)$ 代表 d 函数 $(x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$ 按 $\mathcal{G}_0(0)$ 群的变换表象. 直接乘积的运算可以利用现成的表^[4].

布里渊区内部的 $\mathbf{k} \neq 0$ 单电子能级对称性可按 (3.16) 式来决定, 这时 $\mathcal{H}$ 群的不可约表象与点群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ 的不可约表象类型一样, 利用点群 $\mathcal{G}_0(0)$ 与其子群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ 表象的相关表^[4]即可找出与 $\Gamma_{\nu}^{[1]}$, $\Gamma_{\nu}^{[p]}$ 和 $\Gamma_{\nu}^{[d]}$ 相关的表象, 找出的那些表象就是指示那些原子轨道联合给出的这种 $\mathbf{k} \neq 0$ 单电子能级的对称性。

关于布里渊区表面上的 $\mathbf{k}$ 的单电子能级对称性的决定法, 对于 73 种简单空间群则象关于布里渊区内部的 $\mathbf{k} \neq 0$ 单电子能级对称性的决定法一样, 而对于 157 种复杂空间群, 如果遇到前述四种情形的后两种, 则也可以用类似的方法决定。如果不属于这些情形, 则需按 (3.11) 式来决定。

决定晶体声子对称性的方法与决定 np 轨道联合给出的单电子能级对称性的方法完全相同, 这是因为原子的位移矢量 $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ 的变换性质与 p 函数 (x, y, z) 的变换性质完全一样。

五、金刚石结构的单电子能级的对称性

金刚石结构属于空间群 O_h , 其内仅有一个对称等效组。绕任一给定原子的所有对称操作组成的点群是 $\mathcal{T}_d$ 。各原子的 ns 轨道函数 $x^2 + y^2 + z^2$ 是按 $\mathcal{T}_d$ 群的全对称表象 Γ_1 变换。点群 O_h 与其子群 $\mathcal{T}_d$ 的表象相关性如表 1 的第 1 和第 2 列所示, (4.1) 式告诉我们, 在这表中, Γ_1 所在的那些行上的 Γ_1^+ 和 Γ_2^- 就是指示金刚石结构中各原子 ns 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性。 p 轨道函数 (x, y, z) 及 d 轨道函数

表 1 点群 O_h 与其子群 $\mathcal{T}_d$, C_{4v} , C_{3v} , $\mathcal{D}_{3d}$ 的表象相关表^[4,7]

O_h	$\mathcal{T}_d$	C_{4v}	C_{3v}	$\mathcal{D}_{3d}$
$\Gamma_1^+ x^2 + y^2 + z^2$	Γ_1	Δ_1	A_1	L_1^+
Γ_2^+	Γ_2	Δ_2	A_2	L_2^+
$\Gamma_{12}^+ (x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2)$	Γ_{12}	$\Delta_1 + \Delta_2$	A_3	L_3^+
Γ_{15}^+	Γ_{15}	$\Delta_1' + \Delta_5$	$A_2 + A_3$	$L_2^+ + L_3^+$
$\Gamma_{25}^+ (xy, yz, zx)$	Γ_{25}	$\Delta_2' + \Delta_5$	$A_1 + A_3$	$L_1^+ + L_3^+$
Γ_1^-	Γ_2	Δ_1'	A_2	L_1^-
Γ_2^-	Γ_1	Δ_2'	A_1	L_2^-
Γ_{12}^-	Γ_{12}	$\Delta_1' + \Delta_2'$	A_3	L_3^-
$\Gamma_{15}^- (x, y, z)$	Γ_{25}	$\Delta_1 + \Delta_5$	$A_1 + A_3$	$L_2^- + L_3^-$
Γ_{25}^-	Γ_{15}	$\Delta_2 + \Delta_5$	$A_2 + A_3$	$L_1^- + L_3^-$

$(x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2)$ 和 (xy, yz, zx) 是按 O_h 群的表象 Γ_{15}^- 及 Γ_{12}^+ 和 Γ_{25}^+ 变换, 按 (4.5) 式和 (4.6) 式及利用本文附录的乘法表, 立即可以决定金刚石结构中由 $n'p$ 轨道联合和 $n''d$ 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性。 $n'p$ 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性为

$$(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-) \times \Gamma_{15}^- = \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^+,$$

$n''d$ 轨道联合给出的 $\mathbf{k} = 0$ 单电子能级的对称性为

$$(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-) \times (\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{25}^+) = \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^+ + \Gamma_{15}^-.$$

以上的结果都列在表 2 的第二列中。

表2 金刚石结构的某些单电子能级的对称性

原子轨道	Γ 点	Δ 点	A 点	X 点	L 点
s	Γ_1^+ Γ_2^-	Δ_1 Δ_2'	A_1 A_1	X_1	L_1^+, L_2^-
p	Γ_{25}^+ Γ_{15}^-	Δ_2', Δ_5 Δ_1, Δ_5	A_1, A_3 A_1, A_3	X_1, X_3, X_4	$L_1^+, L_2^-, L_3^+, L_3^-$
d	Γ_{12}^+ Γ_{12}^- Γ_{25}^+ Γ_{15}^-	Δ_1, Δ_2 Δ_1', Δ_2' Δ_2', Δ_5 Δ_1, Δ_5	A_3 A_3 A_1, A_3 A_1, A_3	$2X_1, X_2, X_3, X_4$	$L_1^+, L_2^-, 2L_3^+, 2L_3^-$

$\mathbf{k} \neq 0$ 的某些特殊点的单电子能级对称性也很容易决定。例如金刚石结构的第一布里渊区(见图1)内部的 Δ 和 A 点,其点群 $\mathcal{G}_0(\Delta)$ 和 $\mathcal{G}_0(A)$ 为 C_{4v} 和 C_{3v} , 点群 O_h 与其子群 C_{4v} 和 C_{3v} 的表象相关性如表1的第1, 3和4列所示。(3.16)式告诉我们,从表1上找出的与 $\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-$, $\Gamma_{25}^+ + \Gamma_{15}^-$ 或 $\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{25}^+ + \Gamma_{15}^-$ 相关的表象 $\Delta_1 + \Delta_2'$, $\Delta_1 + \Delta_2' + 2\Delta_5$ 或 $2\Delta_1 + \Delta_1' + \Delta_2 + 2\Delta_2' + 2\Delta_5$, 就是表示金刚石结构中各原子 ns , $n'p$ 或 $n''d$ 轨道联合在 Δ 点上给出的单电子能级的对称性。这些结果及在 A 点上给出的结果都列在表2

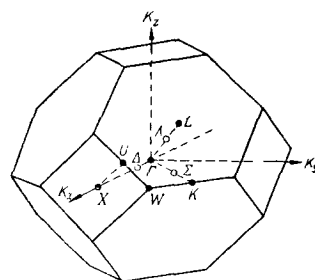


图1 面心立方格子的第一布里渊区图形

中。布里渊区表面上的 X 点,其点群 $\mathcal{G}_0(X)$ 为 $\mathcal{D}_{4h}$, 它的操作与点群 $\mathcal{S}_d$ 的操作共轭的只有 $E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, 2S_4, 2\sigma_d$, 其中 $E, C_{2x}, 2\sigma_d$ 都不改变给定的 X 点,而 $C_{2y}, C_{2z}, 2S_4$ 虽然把这 X 点变到它的等价点,但从 X 群的品格表^[3]知道,这些操作的 $\chi_X^{(p)}(\{\beta|\tau(\beta)\})=0$, 因此(3.16)式可以应用。因为 X 群的品格表不同于 $\mathcal{G}_0(X)(=\mathcal{D}_{4h})$ 的品格表,所以不能利用点群 O_h 与其子群 $\mathcal{D}_{4h}$ 的表象相关表,这时的 $n_X^{(p)}$ 需按(3.9)式求出。按(3.9)式可以作出点群 O_h 与 X 群的表象相关表,如表3所示,表中 X_p 的系数就是 $n_X^{(p)}$ 。利用表3及仿照布里渊区内部点上的决定法就可以立即找出在 X 点上的单电子能级的对称性。例如在 X 点上由各原子 ns 轨道联合给出的单电子能级对称性,就是与 $\Gamma^{[1]} = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^-$ 相关的那

表3 点群 O_h 与 X 群的表象相关表

O_h	X	O_h	X
Γ_1^+	$\frac{1}{2} X_1 + \frac{1}{4} X_3 - \frac{1}{4} X_4$	Γ_1^-	$\frac{1}{2} X_2 + \frac{1}{4} X_3 - \frac{1}{4} X_4$
Γ_2^+	$\frac{1}{2} X_2 - \frac{1}{4} X_3 + \frac{1}{4} X_4$	Γ_2^-	$\frac{1}{2} X_1 - \frac{1}{4} X_3 + \frac{1}{4} X_4$
Γ_{12}^+	$\frac{1}{2} X_1 + \frac{1}{2} X_2$	Γ_{12}^-	$\frac{1}{2} X_1 + \frac{1}{2} X_2$
Γ_{15}^+	$\frac{1}{2} X_2 + \frac{1}{4} X_3 + \frac{3}{4} X_4$	Γ_{15}^-	$\frac{1}{2} X_1 + \frac{1}{4} X_3 + \frac{3}{4} X_4$
Γ_{25}^+	$\frac{1}{2} X_1 + \frac{3}{4} X_3 + \frac{1}{4} X_4$	Γ_{25}^-	$\frac{1}{2} X_2 + \frac{3}{4} X_3 + \frac{1}{4} X_4$

些 X 群表象, 即 X_1 , 这一结果及与 $\Gamma^{[p]}$ 和 $\Gamma^{[d]}$ 相关的表象都列在表 2 中. 关于表面上的 L 点, 点群 $\mathcal{G}_0(L)$ 为 $\mathcal{D}_{3d}$, 它的操作与点群 $\mathcal{S}_d$ 的操作共轭的只有 E , $2C_3$ 和 $3\sigma_d$, 它们都不变动给定的 L 点, 因此 (3.16) 式也可以应用. 已知 L 群的品格表全同于点群 $\mathcal{G}_0(L)(=\mathcal{D}_{3d})$ 的品格表, 因此 $n_L^{(p)}$ 值就是 O_h 群的第 r 个不可约表象包含 $\mathcal{D}_{3d}$ 群的第 p 个不可约表象的个数. 点群 O_h 与其子群 $\mathcal{D}_{3d}$ 的表象相关性如表 1 的第 1 和第 5 列所示, L 点上单电子能级对称性的决定法与布里渊区内部点上的决定法完全一样, 其结果也列在表 2 中.

本文在定稿过程中得到赵广增先生, 黄昆先生和甘子钊同志的帮助, 在此谨向他们表示感谢.

附录 O_h 群的不可约表象乘法表

$$\begin{aligned} \pm \times \pm (\text{或}^\mp) &= + (\text{或}^-), \Gamma_1 \times \Gamma = \Gamma, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_2 &= \Gamma_1, \Gamma_2 \times \Gamma_{12} = \Gamma_{12}, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_{15} &= \Gamma_{25}, \Gamma_2 \times \Gamma_{25} = \Gamma_{15}, \\ \Gamma_{12} \times \Gamma_{12} &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_{12}, \\ \Gamma_{12} \times \Gamma_{15} (\text{或} \Gamma_{25}) &= \Gamma_{15} + \Gamma_{25} \\ \Gamma_{15} \times \Gamma_{15} (\text{或} \Gamma_{25}) &= \Gamma_{25} \times \Gamma_{25} (\text{或} \Gamma_{15}) \\ &= \Gamma_1 (\text{或} \Gamma_2) + \Gamma_{12} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25}. \end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] Любарский, Г. Я., Теория групп и её применение в физике, §§. 39—40, §. 42.
- [2] Seitz, F., *Ann. of Math.*, **37** (1936), 17.
- [3] Koster, G. F., *Solid State Physics*, vol. 5, p. 173.
- [4] Wilson, E. B., Jr., Decius, J. C., Cross, P. C., *Molecular Vibrations*, Appendix X.
- [5] Lomont, J. S., *Applications of Finite Groups*, p. 226.
- [6] Kun Huang (黄 昆), *Z. Physik*, **171** (1962), 213.
- [7] Bouckaert, L. P., Smoluchowski, R., Wigner, E., *Phys. Rev.*, **50** (1936), 58.

DETERMINATIONS OF THE SYMMETRIES OF SINGLE-ELECTRONIC LEVELS AND PHONONS IN A CRYSTAL

WANG GUO-VEN

(Peking University)

ABSTRACT

In this paper, the formulas for convenient determinations of the symmetries of single-electronic levels and phonons in a crystal are obtained, and the simple methods based on these formulas are described through applications to some examples.