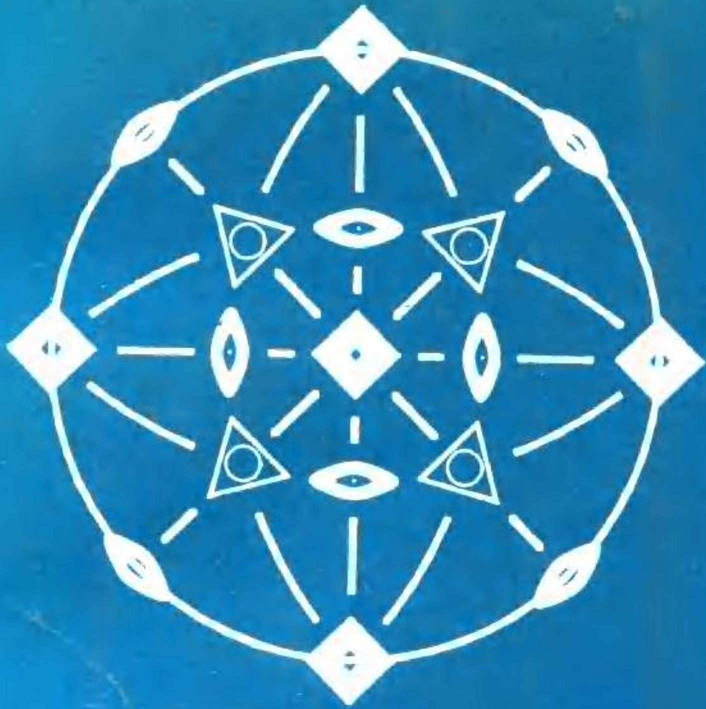

群论与固体能带结构

● 胡德宝

● 吉林大学出版社

群论与固体能带结构

胡德宝

吉林大学出版社

内 容 提 要

本书从晶体宏观对称性出发，引出"摸得着，看得见"的点群，然后以它们为例，讲述群的基本概念和作为群的理论核心的表示及特征标理论。随后讲述群在量子力学中的应用，空间群的性质、不可约表示及其在分类固体电子态中的应用，自旋轨道相互作用与双群，时间反演对称性，最后在星的表示基础上给出一般的选择定则。本书在叙述中力图做到"论"与"用"之间的有机结合，所有关于群论原理的讲述都是围绕实际问题逐渐展开的，没有采用逐条列举和证明定理的方法，而是以阐述概念的方式给出必要的结论。各章之后附有习题。本书可做为固体物理专业和半导体物理及器件专业的研究生教材，亦可供有关专业的科学工作者参考。

群论与固体能带结构

胡德宝

责任编辑：唐万新　　封面设计：张沭沉

吉林大学出版社出版　　吉林省新华书店发行

（长春市东中华路 29 号）　　吉林省计经委印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32　　1991 年 12 月第 1 版

印张：11.5　　1991 年 12 月第 1 次印刷

字数：283 千字　　印数：1—800 册

ISBN 7-5601-1059-6/O·118　　定价：3.75 元

符　　号

a	点阵立方体边长
a, a_j	空间群一般元素 $a \equiv \{\alpha \| \mathbf{a}\}$
$\mathbf{A}$	矢势
$\mathbf{b}_i$	倒易点阵基矢
BZ	布里渊区
c, c_i, c_{ij}	常数
$\mathscr{C}, \mathscr{C}_i$	群元素类
d, d_ν	矩阵或表示的维数
$D^{(\nu)}(R)$	第 ν 个(不可约)表示对应元素 R 的表示矩阵
$D(R)_{ij}$	第 ij 矩阵元
$[D]_{ij}$	第 ij 矩阵块元
$D^{(1/2)}(\alpha)$	对应二维矩阵群的元素 α 的表示矩阵
$\mathscr{D}$	群的表示
$\mathscr{D}^{(\nu)}$	群的第 ν 个(不可约)表示
$\mathscr{D}^{(1/2)}$	二维矩阵群的表示
$\mathscr{D}^{(a)}$	容许表示
$\mathscr{D}^{[a]}$	诱导表示
$\mathscr{D}^{(\mathbf{k})}$	平移群的表示或波矢 $\mathbf{k}$ 群的表示
$\mathscr{D}^{(\mathbf{k},\nu)}$	波矢 $\mathbf{k}$ 群的第 ν 个(不可约)表示
$\mathscr{D}_a$	共轭表示
e	电子电荷
$\mathbf{e}, \mathbf{e}_i$	单位矢量或偏振方向
E	恒等操作
E, E_k	能量本征值
$E(\mathbf{k}), E_\nu(\mathbf{k})$	对应波矢 $\mathbf{k}$ 的本征能值或本征能量函数

E	电场强度
$\bar{E}$	转动 2π 的旋转操作 $\bar{E}\equiv R(2\pi,\xi)$
$\mathbf{f},\mathbf{f}_a$	非基平移
g	群的阶
g_0	空间群点群的阶
g_{0k}	$\mathbf{k}$ 的小点群的阶
g_k	波矢 $\mathbf{k}$ 空间群的阶
G,G_i	抽象群
G'	子群或群
$'G$	双群(群 G 的双群)
$G^{(1/2)}$	(有限或无限)二维矩阵群
G_s	空间群
$G_k,G(\mathbf{k})$	波矢 $\mathbf{k}$ 空间群
$G_{0k},G_0(\mathbf{k})$	波矢 $\mathbf{k}$ 点群(小点群)
$G/\mathscr{H}$	商群
h	子群的阶
H	哈密顿算符
$\mathscr{H},\mathscr{H}_i$	正规子群或子群
I	反演(相应对称中心的操作)
$\boldsymbol{I}$	单位矩阵
$\mathbf{k}$	电子的波矢量
$^*\mathbf{k}$	波矢 $\mathbf{k}$ 的星
$\mathbf{K}$	倒易点阵矢量
$\mathscr{K}$	核
L,L_n	矢量空间(n 维)
$\mathbf{L}$	角动量算符
$\mathscr{L},\mathscr{L}_i$	小群
m	电子质量
m	代表整数

$\mathscr{N}, \mathscr{N}_i$	陪集
O_R	对应操作 R 的算符
$O_{\{\alpha\|\mathbf{a}\}}$	对应空间操作$\{\alpha\|\mathbf{a}\}$的算符
$\mathbf{p}$	动量算符
$\mathbf{q}$	点阵振动的波矢量
$\mathscr{Q}$	满足 $\alpha\mathbf{k}=-\mathbf{k}$ 的元素 α 的集合
r	类的数目
$R(\alpha,\xi)$	绕 ξ 轴旋转角 α 的操作
s, s_k	星的阶
T	时间反演算符
$\mathscr{T}, \mathscr{T}_i$	平移群
u_+, u_-	自旋本征函数
$V, V(\mathbf{r}), V'$	势
α, β	空间群中的点操作
δ_{ij}	克隆尼克尔符号
Λ	对角矩阵
$\boldsymbol{\sigma}, \sigma_i$	泡利矩阵
$\boldsymbol{\tau}_i$	点阵基矢
χ	表示的特征标
$\chi^{(\nu)}(R)$	对应(不可约)表示矩阵 $D^{(\nu)}(R)$的特征标
$\chi^{(\mathbf{k},\nu)}(\{\alpha\|\mathbf{a}\})$	对应(不可约)表示矩阵 $D^{(\mathbf{k},\nu)}(\{\alpha\|\mathbf{a}\})$的特征标
$\varphi_j^{(\nu)}$	(不可约)表示 $\mathscr{D}^{(\nu)}$的基函数
$\psi^{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}j}^{(\mathbf{k},\nu)}(\mathbf{r})$	对应波矢 $\mathbf{k}$ 或表示 $\mathscr{D}^{(\mathbf{k},\nu)}$的 Bloch 函数
$\omega(\mathbf{q},t)$	点阵振动的频谱
Ω	单胞体积

序 言

本书是为固体物理或相关专业的高年级大学生和研究生写的一本关于空间群及其应用的教材。

提到群或群论，有人会感到它太抽象，甚至高深莫测。事实上，群论虽很抽象，但也很具体，而且具体的群太多了，应用太广泛了，因此才有必要和可能进行高度的抽象。一个压扁到一定程度的火柴盒套，或一块砖头，可以在保持它们自身至少有一点在空间不动的情况下，对它们施加各种可能的操作，而那些使它们自身重合的操作的集合，就构成了反映它们自身对称性的群。这时，群就是由一些对称操作组成的，或者说是一些对称操作①的集合。常识可以断定，这样的操作越多，那个物体的对称性（可称为点对称性）越高。一个球，可以在球心不动的情况下施加任意操作都能自身重合，可见球的点对称性是最高的了。实际上，单斜晶体的点阵单胞完全像一个压扁的火柴盒套；而正交晶系的点阵单胞完全像一块砖头，只是大小不同罢了。这样说来，所述的晶体就具有与火柴盒套或砖头相似的点对称性了。

群论与物理问题的联系也是很容易理解的。例如，在初等量子力学中，定态薛定格(Schrodinger)方程

$$H\psi_{nj} = E_n\psi_{nj} \quad j = 1, 2, \cdots, d \tag{0-1}$$

的解告诉我们，对于给定体系的哈密顿算符 H，属于同一能量本征值 E_n 有 d 个线性独立的函数解 $\psi_{nj}, j=1,\cdots,d$，因此，本征值

① 所谓对称操作，不仅包含可实际操作的转动（或移动），也包含在座标变换中可实现的反演和镜映。

E_n 是 d 重简并的，并且 d 个函数 ψ_{nj} 的任何线性组合也是方程(0-1)的解。现在，假定 H 是某晶体的哈密顿算符，而且该晶体具有一系列操作使之自身重合，也就是使算符 H 不变。操作 α 使 H 不变的这一事实，可以体现在与这个 α 对应的某个算符 O_α 与 H 的对易上面，也就是

$$O_\alpha H = HO_\alpha$$

这时，如果我们以算符 O_α 作用到方程(0-1)的两边，并应用上式对易关系，则有

$$HO_\alpha\psi_{nj} = E_n O_\alpha\psi_{nj} \quad j = 1,2,\cdots,d \tag{0-2}$$

它表明，函数 $O_\alpha\psi_{nj}$ 也是该方程属于同一本征值 E_n 的解。一般说来，它等于函数系 $\{\psi_{nj}\}$ 的一个线性组合，即

$$O_\alpha\psi_{nj} = \sum_i^d D(\alpha)_{ij}\psi_{ni} \quad j = 1,2,\cdots,d \tag{0-3}$$

其中 $D(\alpha)_{ij}$ 是组合系数。根据线性矢量空间的概念，$\{\psi_{ni}, i=1,2,\cdots,d\}$ 作为基矢量构成了一 d 维线性空间。如果把它们写成行矩阵的形式，则式(0-3)所示的 d 个方程一并可以写成如下的形式：

$$O_\alpha(\psi_{n_1}\,\psi_{n_2}\cdots\psi_{n_d}) =$$

$$(\psi_{n_1}\psi_{n_2}\cdots\psi_{n_d})\begin{pmatrix} D(\alpha)_{11} & D(\alpha)_{12} & \cdots & D(\alpha)_{1d} \\ D(\alpha)_{21} & \cdots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ D(\alpha)_{d1} & \cdots & & D(\alpha)_{dd} \end{pmatrix} \tag{0-4}$$

其中 $(D(\alpha)_{ij}) \equiv D(\alpha)$ 是由组合系数构成的矩阵。类似地，对于使晶体不变的操作的集合 $\{\alpha\}$ 中的每一个操作，都对应地有类似的方程(0-4)以及相应的矩阵。

至此，我们不得不指出一个新的概念，就是群的表示。如果使晶体自身不变的所有操作的集合 $\{\alpha\} \equiv G$ 构成群(姑且称其为晶体空间群)，那么，由方程(0-4)所决定的和它对应的那些矩阵的集合 $\{D(\alpha)\} \equiv \mathscr{D}$，就叫做群 G 的表示。也就是说，群的每个操

作，都可对应地在它的表示那里找到一个矩阵代表。如果没有外来的微扰，仅是由算符 H 的对称性所决定的本征值 E_n 的简并再也不能消除或部分消除，则上述过程所决定的表示，就叫做不可约表示。因此，不可约表示的维数（表示矩阵的维数）等于本征能值的简并重数。

实际上，群的不可约表示的个数和每个不可约表示的维数是该群自身固有的最根本的属性。寻求每一个已知群的不可约表示，是完全不以具体物理问题为转移的群论本身的最主要的任务。

如此说来，就出现了一个和上述过程相反的课题。那就是，如果我们知道与某个群对应的算符（构成算符群）与晶体的哈密顿算符 H 对易（这样的算符群叫做薛定格方程群），那么，用不着解 H 的本征方程，而仅从薛定格方程群的不可约表示（如果它们是已知的话）就可以确定，本征值的简并重数一定等于某个不可约表示的维数。这同时也说明了，所有的本征值都只能归属某个不可约表示。换句话说，H 的所有本征值将被分成 H 的薛定格方程群的不可约表示的个数那么多类，每类内的本征值不管大小都有相同的简并重数，而等于它所属表示的维数。

当然，空间群所能给予我们的知识不只这么多。

本课程曾为学生出过一道这样的开卷试题：图 0-1 是砷化镓（GaAs）晶体的能带图。已知 GaAs 属于闪锌矿结构。试根据图中的符号和标志，尽你所知说明 GaAs 能带的对称性特点，能态的类型、简并及相容性关系，阐述能带的自旋-轨道劈裂和偶极（矩）近似下光跃迁的选择定则。

现在，我们根据上述的概念来尝试回答题中的某些问题。晶体的 H 本征方程必有布洛赫（Bloch）函数

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \tag{0-5}$$

形式的解，并且其中的 $\mathbf{k}$ 是被限制在倒易点阵空间的所谓简约布里渊（Brillouin）区（BZ）内的波矢量。这一事实完全是晶体结构

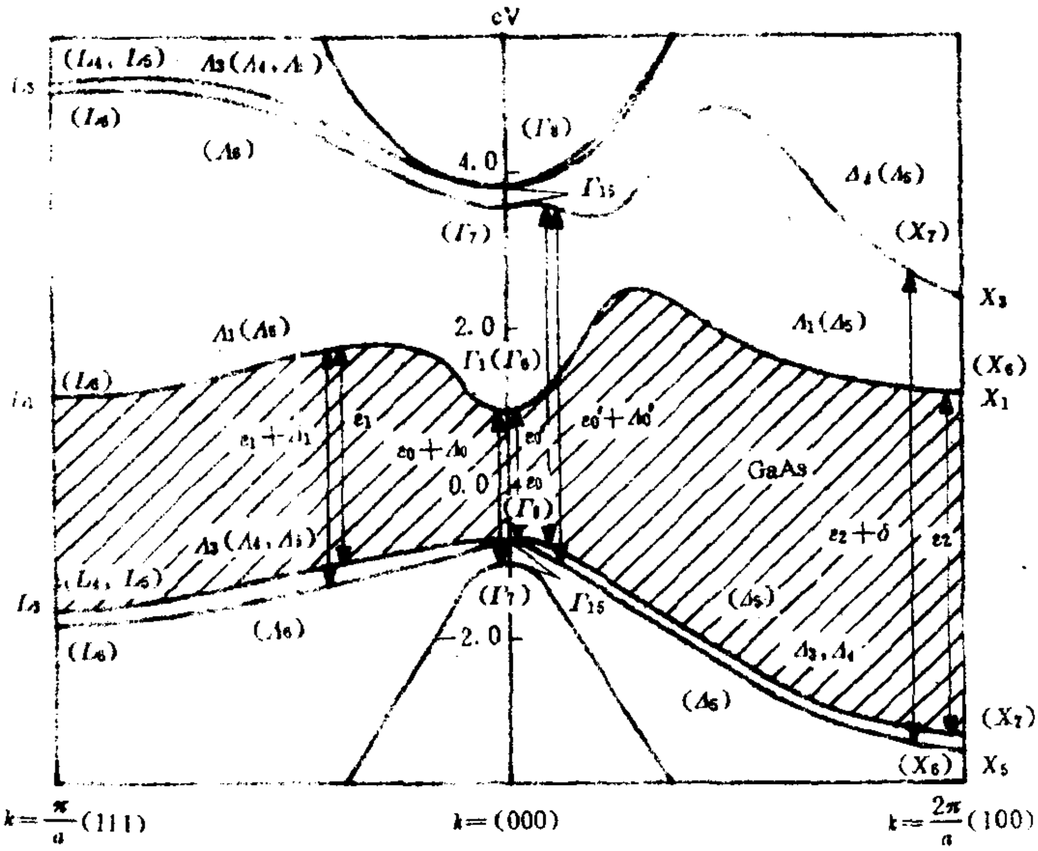

图 0-1　按 $\mathbf{k}\cdot p$ 方法计算的 GaAs 的能带[20]

的周期性（平移对称性）的结果。晶体点阵同它的倒易点阵有相同的点对称性。在固体物理中，BZ 的一些特殊对称点的 $\mathbf{k}$ 值是用一些特别的字母表示的。例如，对于 GaAs 结构，Γ 代表 $\mathbf{k}=0$ 的点（BZ 的原点），Δ 代表 $\mathbf{k}$ 空间坐标轴上的那些点，Σ 表示坐标平面对角线上的那些点，Λ 表示空间对角线上的那些点；X，L，W，Z 等是 BZ 界面上的点。图中只给出了对称点或线 Γ，Δ，X、Λ、和 L。类似方程（0-3）的左边算符对波函数的作用那样，可以用空间群的所有算符作用于给定 $\mathbf{k}$ 的 Bloch 函数（0-5）（这里假定 $\mathbf{k}$ 是上述特殊点中的一个）。其中，那些使波矢 $\mathbf{k}$ 不变（或变成相差一倒易点阵矢量的等价波矢）的所有的空间操作的集合，构成所谓波矢 $\mathbf{k}$ 群（它是被包含在空间群中的子群）。于是，波矢 $\mathbf{k}$ 群成为了反映 BZ 的 $\mathbf{k}$ 点能态的对称性的一个群。$\mathbf{k}$ 点的所有能态 $E_n(\mathbf{k})$ 可以按 $\mathbf{k}$ 点的波矢 $\mathbf{k}$ 群的不可约表示分类。例如，当不考

虑电子的自旋时，GaAs 的 Γ 点的波矢群有五个不可约表示，在固体物理中俗定约成的符号是 Γ_1，Γ_2，Γ_{12}，Γ_{15}和 Γ_{25}，并知不可约表示 Γ_1 和 Γ_2 是一维的，Γ_{12}是二维的，而 Γ_{15}和 Γ_{25}是三维的。这就表明，GaAs 的能带在点 $k=0$ 处，只能有五种类型的态：两类是非简并的（用 Γ_1 和 Γ_2 表示），一类是二重简并的（用 Γ_{12}表示），两类是三重简并的（用 Γ_{15}和 Γ_{25}表示）。出现在图中的只有 Γ_{15}和 Γ_1 态。又如，对于 Δ 轴上的任何点，波矢群的不可约表示有四个，都是一维的，分别用 Δ_1，Δ_2，Δ_3，Δ_4 表示。同理有其它相对不同 k 的各个不可约表示的符号。所谓相容性关系，就是根据能态所属的不可约表示之间的关系，确定能带的联结和走向。例如，图中所示的价带顶 Γ_{15}态是三重简并的。现在问，当沿着 Δ 轴离开原点 Γ 时，Δ 的哪些不可约表示所代表的态能够与 Γ_{15}态相衔接从而是在同一条能带上？群论回答的结果是 Δ_1、Δ_3 和 Δ_4（而 Δ_2 不能）。这三个表示都是一维的。按着一般的理解，离开 Γ 点的能带应该劈裂成三条带，每条带都是非简并的（表示是一维的！），从而简并完全消除。但是，图中所示的却只有两条。对于这一点的解释是三、两句话说不清楚的。而学生可以从简回答：Δ_3、Δ_4 所示的两条能带是因为时间反演简并而“粘”在一起的.

当考虑电子的自旋-轨道相互作用时，同一点 k 的能态，是用所谓的波矢 k 双群（群的操作数是原来群的操作数的两倍）的不可约表示分类的。这些不可约表示在图中是用括号内的符号表示的。例如，Γ 点的 Γ_{15}态，当不考虑自旋时，是三重态，而当考虑到电子的自旋可以有两个取向的时候，Γ_{15}应该是六重简并态。但是，由于自旋-轨道相互作用而使六重态劈裂成一个四重简并态（用 Γ_8 表示）和一个二重简并态（用 Γ_7 表示）。而 Γ_8 和 Γ_7 是双群表示中的维数分别为 4 和 2 的两个不可约表示.

至于空间群理论在选择定则方面的应用，简单说来，就是不必具体计算跃迁的矩阵元，而只从所涉及态的不可约表示之间的关系就可确定出哪些态之间的跃迁是允许的，而哪些是禁戒

的。

空间群除了使 k 不变的对称操作以外的所有操作将使同一个 k 发生改变。由这些操作的作用而得到的所有不等价的波矢连同 k 自己构成的集合，叫做波矢 k 的星。例如，对于图中 Δ 轴上的一点 $\mathbf{k}=k_0\mathbf{i}_1$，它的星就包含 $\pm k_0\mathbf{i}_1$，$\pm k_0\mathbf{i}_2$，$\pm k_0\mathbf{i}_3$ 六个矢量（$\mathbf{i}_1$，$\mathbf{i}_2$，$\mathbf{i}_3$ 分别代表 K_x，K_y，K_z 方向的单位矢量，$0<k_0<1$）。实际上作用于这个 k 的操作并不止六个。星中的每个矢量可被重复得到。"星"这个术语的来由，可以认为是由于上述的六个矢量叫做它的"射线"的缘故。以原点为中心"辐射"出若干根射线，构成了星。最常见的半导体硅(Si)的导带的极小点（导带底），就位于 Δ 的星上（对于 Si，有与 GaAs 相同的 BZ），那里的 $k_0=0.85\dfrac{2\pi}{a}$。它们因具有相同的能值而称做是按星六重简并的。星，在固体空间群理论中是一个很重要的概念。

以上是全书内容的概述，也是学习的导引。

原则上说，凡是因外界的作用（压力、场强等）而使体系的对称性发生改变，从而引起体系的状态和性质发生变化的现象，都可在群论的基础上得以一定的预言或解释。就这个意义来说，本书也能为从事固体或半导体实验的工作者提供有用的基础。

关于群论及其在物理学中应用方面的著作已有许多。本书很得益于这些专著。[1-4]

本书从晶体的宏观对称性出发，引出"摸得着、看得见"的点群（第一章），然后以它们为例，讲述群的基本概念和作为群的理论核心的表示及特征标理论（第二章）。除此以外，所有关于群的知识的进一步展开都是密且结合着它的应用进行的。第三章讲述在量子力学中的应用。第四章是全书核心的一章，讲述空间群的性质、不可约表示及其在分类固体中的电子态方面的应用。之后，再回头讲述空间群不可约表示的一般理论（第五章）。这样的"颠倒"，从学习的角度来说，也许会因为有了必要的基础和应用

的范例而心理比较宽松，不致感到理论的枯燥。实际上，初读此书或从事实验工作的读者也可以完全不读这一章而不致在后面遇到困难。第六章是在作了旋转群的准备之后，从转动对自旋波函数的作用而引出双群，并给出它的附加不可约表示。在讲述自旋-轨道耦合引起能阶劈裂的过程中，着重分析了群的直积和双群态的概念。第七章讲述时间反演对称性。这是与空间对称性性质不同的另一种对称性。在最后一章中，首先在星的表示基础上给出一般的选择定则，然后以谷间散射和偶极近似下的光跃迁为例说明它的应用。

本书在叙述中力图做到“论”与“用”之间的有机结合。除了最低限度的基础准备（第二章）以外，所有关于群论原理的讲述都是围绕实际问题逐步展开的；而且没有采用逐条列举和证明定理的方法（必要的定理证明放在了附录中），而是以阐述概念的方式给出必要的结论，这样，就显得“数学味”不那么浓。书中还建议读者做一个可以拿在手里的立方块，由它可以操作出一个经常用到的群的所有坐标变换。甚至习题中还有糊制对称模型的内容。这些看来很初级的做法倒也说明群论并不总是那么抽象。

习题备有解答，采用本书作为教材的教师可以向作者索阅。

目　录

第六章 自旋-轨道相互作用与双群

第七章 时间反演对称