

# 空间群选择定则的计算方法

马德录

(辽宁大学物理系)

佟天波

(沈阳师范学院物理系)

## 一、引言

晶体空间群选择定则是用群论方法研究光与晶体相互作用(例如红外吸收、 $\gamma$ 散射等过程)的一个基础工作。在晶体特别是在半导体中,跃迁和散射过程涉及电子和声子、电子和光子以及电子同时和声子及光子的相互作用。例如,在锗、硅等半导体中的光跃迁就包括没有声子参加的直接光跃迁和有声子参加的间接光跃迁。只允许某些跃迁的规则称为选择定则。

由量子力学我们知道,由算符  $\hat{H}$  描述的相互作用引起电子从  $\psi_m$  态跃迁到  $\psi_n$  态,跃迁几率的大小,由下面的积分决定:

$$\int \psi_n^* \hat{H} \psi_m d\tau. \quad (1.1)$$

当这个积分为 0 时,跃迁是不允许的;当这个积分不为 0 时,跃迁是允许的。但这个积分计算起来一般是比较困难的。

考虑晶体中的能态属于空间群的不可约表示,因此利用群论的方法,可以根据对称性来讨论跃迁与散射过程的选择定则。若电子的初态属于不可约表示  $*K_j^{(m)}$ ,末态属于不可约表示  $*K_{j'}^{(m')}$ ,光子或声子等的微扰哈密顿属于不可约表示  $*K_{j''}^{(m'')}$ ,由群论可知,

$$\begin{aligned} & *K_j^{(m)}(R) *K_{j'}^{(m')}(R) \\ &= \sum_{j''} \sum_{m''} (K_j^{(m)} K_{j''}^{(m'')} | K_{j'}^{(m')} ) *K_{j''}^{(m'')}(R), \end{aligned} \quad (1.2)$$

式中  $(K_j^{(m)} K_{j''}^{(m'')} | K_{j'}^{(m')})$  称约化系数。

$$\begin{aligned} & (K_j^{(m)} K_{j''}^{(m'')} | K_{j'}^{(m')}) \\ &= \frac{1}{g} \sum_R *K_j^{(m)}(R) *K_{j''}^{(m'')}(R) *K_{j'}^{(m')}(R), \end{aligned} \quad (1.3)$$

式中  $g$  是群的阶,  $R$  是空间群的任一元素。

若约化系数为 0,则跃迁不允许;若约化系数不为 0,则跃迁允许。因此求出了空间群的约化系数,即确定了跃迁或散射过程的选择定则。一般称为空间群选择定则。

因此,计算空间群选择定则实际上是把空间群不可约表示的直积简化成不可约表示的直和。对于晶体,在考虑了 Born-Karman 边界条件后,其对称性群是有限空间群。本来有限空间群的简约,原则上早已由有限群的一般理论所解决。但由于空间群元数量大,在实际计算中不能不设法将其简化。因此,陆续出现的各种计算方法都是围绕这个简化过程进行的。各种方法的差别是他们的出发点不同,简化程度也不一样。这里,根据我们所掌握的材料,对各种方法作一综合介绍,也谈到我们的一些看法。

## 二、符号

为叙述方便,先将本文所用的符号介绍如下:

$G$ : 空间群,群阶  $h\alpha$ ;

$T$ : 平移群,群阶  $\alpha$ ;

$G/T$ : 空间群  $G$  对平移群  $T$  的商群,其阶为  $h$ ;

$\{\alpha | \tau + R_n\}$ :  $G$  的一般元,其中  $\alpha$  是点群操作,  $\tau$  是部分平移,  $R_n$  是整数平移;

$G(\mathbf{K})$ : 波矢  $\mathbf{K}$  所属的波矢群;

$T(\mathbf{K})$ : 平移群  $T$  的核,其元满足  $R_n \cdot \mathbf{K} = 2\pi P$ , ( $P$  为整数);

$*\mathbf{K}$ : 由波矢  $(\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots, \mathbf{K}_s)$  所组成的星,共  $s$  个不同波矢;

$D^{(K)(m)}$ : 波矢群  $G(\mathbf{K})$  的第  $m$  个不可约表示, 其维数为  $l_m$ ;

$D^{(*K)(m)}$ : 由商群  $G(\mathbf{K})/T(\mathbf{K})$  的第  $m$  个可允许不可约表示诱导出的空间群不可约表示, 其维数为  $l_m \cdot s$ ;

$\chi^{(K)(m)}$ :  $G(\mathbf{K})$  的第  $m$  个不可约表示  $D^{(K)(m)}$  的特征标;

$\chi^{(*K)(m)}$ : 空间群不可约表示  $D^{(*K)(m)}$  的特征标;

$(KK'|K'')$ : 波矢量  $*K$  和  $*K'$  直积的简约系数;

$(KmK'm'|K''m'')$ : 波矢群不可约表示  $D^{(K)(m)}$  和  $D^{(K')(m')}$  直积的简约系数;

$(*Km*K'm'|*K''m'')$ : 空间群不可约表示  $D^{(*K)(m)}$  和  $D^{(*K')(m')}$  直积的简约系数;

$[D^{(*K)(m)}]_{(a)}$ : 空间群不可约表示  $D^{(*K)(m)}$  的对称化平方;

$[l_m K]_{(a)} | K'$ : 波矢量  $*K$  对称化平方的简约系数;

$[*Km]_{(a)} | *K'm'$ : 空间群不可约表示  $D^{(*K)(m)}$  对称化平方的简约系数;

$[\chi^{(*K)(m)}]_{(a)}$ : 对称化平方  $[D^{(*K)(m)}]_{(a)}$  的特征标.

### 三、波矢简约系数

根据有限群理论:

$$D^{(*K)(m)}(R) \otimes D^{(*K')(m')}(R) = \sum_{*K''m''} (*Km*K'm'|*K''m'') D^{(*K'')(m'')}(R), \quad (3.1)$$

$$\chi^{(*K)(m)}(R) \cdot \chi^{(*K')(m')}(R) = \sum_{*K''m''} (*Km*K'm'|*K''m'') \chi^{(*K'')(m'')}(R). \quad (3.2)$$

利用正交性定理和上式, 可得

$$(*Km*K'm'|*K''m'') = \frac{1}{h\alpha} \sum_R \chi^{(*K)(m)}(R) \chi^{(*K')(m')}(R) \chi^{(*K'')(m'')}(R), \quad (3.3)$$

式中  $R$  是空间群元.

这三个公式是计算空间群选择定则的主要依据. 从前二式可以看出, 欲求空间群简约系数, 首先要解决对  $*K''$  的求和, 即知道第一式或第二式右边包含那些  $*K''$  所对应的不可约表示. Birman (1962)<sup>[1]</sup> 提出了计算波矢量直积简约系数的方法:

$$*K \otimes *K' = \sum_{*K''} (KK'|K'') *K''. \quad (3.4)$$

为了求得系数  $(KK'|K'')$ , 他建议做一个  $s$  行 (列)  $s'$  列 (行) 的表. 第一行写出  $*K$  的  $s$  支波矢, 第一列写出  $*K'$  的  $s'$  支波矢. 然后依次把它们加起来, 填充到表中相应的位置. 从这个表中就可以一目了然地看出波矢量直积  $*K \otimes *K'$  所包含的所有波矢量  $*K''$ . 显然, 波矢简约系数遵守下列守恒规则:

$$s \cdot s' = \sum_{s''} (KK'|K'') s''. \quad (3.5)$$

在解决了对  $*K''$  求和之后, 就要来解决对  $m''$  的求和即计算空间群简约系数了. 计算空间群简约系数比计算波矢简约系数困难得多. 空间群简约系数的计算是由 Elliott 和 Loudon 于 1960 年<sup>[2]</sup> 首先完成的. 接着, 许多作者陆续研究了这一问题. 现在看来, 此问题已基本解决, 各种方法也已基本完善. 这些方法可大体上归纳成三种, 依次介绍如下.

### 四、整群方法

这种方法从有限群的一般理论出发, 约化过程始终是在空间群内进行的. 因此它普遍适用于普通直积和对称化幂, 是一种正规、传统的方法, 也是一种基本方法. 使用这种方法必须用到空间群元的特征标, 而这可由波矢群的可允许表示特征标按下式求出:

$$\chi^{(*K)(m)}(\{\alpha|\tau\}) = \sum_{\sigma=1}^s \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\sigma|\tau_\sigma\}^{-1} \{\alpha|\tau\} \{\alpha_\sigma|\tau_\sigma\}) \delta_{\alpha K, K}, \quad (4.1)$$

而  $\{\alpha_\sigma|\tau_\sigma\}$  是满足  $G = G(\mathbf{K}) + \dots + \{\alpha_\sigma|\tau_\sigma\} G(\mathbf{K}) + \dots + \{\alpha_s|\tau_s\} G(\mathbf{K})$  的元. 整群方

法在实际运用中有两种具体方法可供选择。

### 1. 代数方程法(直接观察法)

这个方法最先是 Birman (1962)<sup>[1]</sup> 提出来的,而 Birman 和他的合作者在 1968 年完善了它<sup>[3]</sup>。公式

$$\chi^{(*K)(m)}(R) \cdot \chi^{(*K')(m')}(R) - \sum_{*K''m''} (*Km^*K'm'|*K''m'')\chi^{(*K'')(m'')}(R) \quad (4.2)$$

是此法的基础。

在简单情况下,可比较此式左右两边的特征标间的关系,由直接观察而得到约化结果。

稍复杂些,一眼看不出时,可采取对群元按公式(4.2)列代数方程的方法来确定简约系数(\*Km^\*K'm'|\*K''m'')。只要列出与可能出现在(4.2)式右边的简约系数(\*Km^\*K'm'|\*K''m'')个数相等且彼此独立的线性方程即可。解此方程组是容易的,因为这些解只能是0和正整数。至于具体使用那些群元来组成方程组,要视具体情况而定。由于有约化的唯一性做保证,选择方程组的方法不影响约化结果。

再复杂些,(4.2)式右边出现的星较多,且其不可约表示个数亦多,一句话,需要列的线性方程太多(比如15个以上),计算量太大。这时可采用适用性更强的方法——约化群方法。

### 2. 约化群方法

Birman(1962)<sup>[1]</sup> 最早提出了这种方法。其主要思想是用表示矩阵  $D^{(*K)(m)}$ ,  $D^{(*K')(m')}$ ,  $D^{(*K'')(m'')}$  对其平移核的商群去同态空间群,从而达到减少(3.3)式中求和数目的目的。设这三个相关商群中最大者的阶数为  $hn_j$ (此群即约化群),这样(3.3)式求和数目就由  $ha$  减至  $hn_j$ ,减少了  $a/n_j$  倍。于是,(3.3)式变为

$$(*Km^*K'm'|*K''m'') - \frac{1}{hn_j} \sum_Z \chi^{(*K)(m)}(Z)\chi^{(*K')(m')}(Z) \cdot \chi^{(*K'')(m'')}(Z), \quad (4.3)$$

式中  $Z$  是约化群元。

此法是最基本的方法,但是由于  $hn_j$  仍是一个相当大的数目,且要构造空间群特征标,在实用上困难仍然比较大。

## 五、子群方法

子群方法与整群方法不同,约化不是在空间群中进行,而是在其子群——波矢群中进行的,即用波矢群的约化去代替对空间群的约化。之所以可以这样做,是由于空间群的不可约表示是由波矢群的可允许表示诱导出来的。空间群不可约表示的基底也是相应波矢群不可约表示基底的线性组合。

子群方法最早是由 Elliott 和 Loudon (1960)<sup>[2]</sup> 以及 Lax 和 Hepfield (1961, 1965)<sup>[4,5]</sup> 提出的。它的基础是运用特征标乘积的技巧,在满足  $K_s + K' = K''$  的条件下( $\doteq$ 表示等价),把空间群的特征标乘积  $\chi^{(*K)(m)}(\{\alpha|\tau\})\chi^{(*K')(m')}\{\alpha|\tau\}$  用波矢群可允许表示特征标表示出来。它的具体公式较长,故略去。这种子群方法,求和的群元数大为减少,且不必构造空间群元特征标,显得简单、灵活。但是子群方法局限性也很大。它不能应用于二次以上对称幂的计算<sup>[6]</sup>,求和群元数虽然少了,但是要做不少共轭乘积,并且需满足条件:  $K_s + K'_s = K''_s$ 。算起来麻烦事还不少,故亦不是理想的方法。

## 六、Zak-Bradley 方法

和整群方法一样,它也从空间群的约化出发,但它又利用了条件  $K + K' = K''$ ,把空间群的约化还原为波矢群的约化,这一点与子群方法相同。所以它是介于整群方法和子群方法之间,兼有二者的长处,是比较实用的一种方法。

与 Birman<sup>[1]</sup> 提出整群方法同时,Zak<sup>[7]</sup> 得到了一个计算空间群简约系数的简约公式。在满足条件:

$$K + K' = K'' \quad (6.1)$$

时,简约系数为

$$(*Km^*K'm'|*K''m'') - \frac{1}{h_\lambda} \sum_\lambda \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\lambda|\tau_\lambda\})$$

$$\cdot \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}) \chi^{(K'')(m'')}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}), \quad (6.2)$$

其中  $\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}$  是三个波矢商群  $G(\mathbf{K})/T$ ,  $G(\mathbf{K}')/T$ ,  $G(\mathbf{K}'')/T$  的公共元,  $h_\lambda$  是其阶, 求和是对这些公共元进行的。

与整群方法比较, 它避免了构造空间群特征标的麻烦, 而且求和群元数大大减少; 与子群方法比较, 求和群元数也有很大减少, 且避免了不少共轭类乘法的计算, 使用起来, 比上述两种方法简单易行。

1964年谢希德、陈孝琛<sup>[8]</sup>在 Birman<sup>[12]</sup> 工作的基础上, 首先提出了公共波矢群  $G(\mathbf{K}, \mathbf{K}', \mathbf{K}'')$  的概念, 用跟 Zak 不同的证明方法, 得到了与 Zak 基本一致的结论。1969年 J. F. Cornwell 在他的一本书<sup>[9]</sup>中也使用了公共波矢群的概念, 介绍的公式基本上与谢希德、陈孝琛的公式相同。

1966年 Bradley<sup>[10]</sup>指出, Zak 的方法在大多数情况下是能给出正确的约化结果的, 但是在满足(6.1)式的三个波矢不只一组时, 可能出现混乱。他从最一般的诱导表示的理论出发, 经过较严格的证明, 考虑了满足(6.1)式的三个波矢的所有组合, 得到了一个普遍适用的公式。

给出如下条件:

$$\mathbf{K}_a + \mathbf{K}'_b = \mathbf{K}'', \quad (6.3)$$

其中

$$\mathbf{K}_a = \alpha_a \mathbf{K}, \quad \mathbf{K}'_b = \alpha_b \mathbf{K}'. \quad (6.4)$$

在满足(6.3)式给出的条件下, 简化系数为

$$\begin{aligned} & (*K_m * K'_m' | *K''_m'') \\ &= \frac{1}{h_\lambda} \sum_{\lambda} \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_a | \tau_a\}^{-1} \{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\} \{\alpha_a | \tau_a\}) \\ & \quad \cdot \chi^{(K')(m')}(\{\alpha_b | \tau_b\}^{-1} \{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\} \{\alpha_b | \tau_b\}) \\ & \quad \cdot \chi^{(K'')(m'')}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}), \quad (6.5) \end{aligned}$$

其中  $\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}$  是公共群  $G(\mathbf{K}_a)/T \cap G(\mathbf{K}'_b)/T \cap G(\mathbf{K}'')/T$  的元,  $h_\lambda$  是其阶。  $\{\alpha_a | \tau_a\}$ ,  $\{\alpha_b | \tau_b\}$  的转动部分  $\alpha_a, \alpha_b$  满足(6.4)式。在使用时, 应注意对所有可能的  $(a, b)$  组合都要考虑到, 否则可能产生同 Zak 一样的遗漏。至此, Zak-Bradley 方法就被最后完善了。

但是, 正如 Zak<sup>[11]</sup> 后来自己说的, 他的方

物理

法所遗漏的东西对选择定则来说是无足轻重的。的确, 漏掉的只是简约系数的倍数, 而且可以从前面说过的波矢星简约系数找回来。

## 七、对称化平方的简约

鉴于对称化幂的特殊意义, 下面单独讨论一下对称化平方的简约。

根据对称化平方的定义, 可证明它的特征标公式是<sup>[12]</sup>

$$\begin{aligned} & [\chi^{(*K)(m)}(\{\alpha | \tau + \mathbf{R}_n\})]_{(\alpha)} \\ &= \frac{1}{2} [\chi^{(*K)(m)^2}(\{\alpha | \tau + \mathbf{R}_n\}) \\ & \quad + \chi^{(*K)(m)}(\{\alpha | \tau + \mathbf{R}_n\}^2)]. \quad (7.1) \end{aligned}$$

星的对称化平方的简约系数可由下式计算:

$$\begin{aligned} l_m = 1, \quad [*K]_{(\alpha)} &= \frac{1}{2} \{ *K \otimes *K + *(2K) \} \\ &= \sum_{*K'} ([K]_{(\alpha)} | K') *K'; \quad (7.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} l_m > 1, \quad [l_m^* K]_{(\alpha)} &= \frac{1}{2} \{ l_m^2 *K \otimes *K + l_m^*(2K) \} \\ &= \sum_{*K'} ([K]_{(\alpha)} | K') *K'. \quad (7.3) \end{aligned}$$

对称化平方的简约系数的计算有以下几个较简便的方法:

### 1. 整群方法中的代数方程法

当(7.3)式右边包含较少的  $*K'$  时, 只要把  $\{\alpha | \tau + \mathbf{R}_n\}^2$  的特征标算出来, 就可以象普通直积的约化那样, 选取相应的元, 列出彼此无关的足够的线性方程, 从而解出简约系数。

### 2. 谢希德、陈孝琛方法

在 Bradley 把普通直积的简约公式推广到对称化平方之前, 谢、陈<sup>[13]</sup>把他们的方法已经推广到对称化和反对称化的  $n$  次幂, 并得到了一个简约公式。这里仅介绍对称化平方的公式。

当  $K' = 2K$  时,

$$\begin{aligned} & [*K_m]_{(\alpha)} | *K'_m' \\ &= \frac{1}{2h_\lambda} \sum_{\lambda} [\chi^{(K)(m)^2}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}) \\ & \quad + \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}^2)] \chi^{(K'')(m'')}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}), \quad (7.4) \end{aligned}$$

其中  $\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}$  是公共波矢群  $G(\mathbf{K}) \cap G(\mathbf{K}')$  的元,  $h_\lambda$  是其阶。

当  $\mathbf{K}' \neq 2\mathbf{K}$  时, 这时有  $\{\alpha_n | \tau_n\} \in G(\mathbf{K}')$ , 满足关系:

$$\alpha_n \mathbf{K} + \mathbf{K} = \mathbf{K}' \quad (7.5)$$

若做乘积  $\{\alpha_n | \tau_n\} G(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$ ,  $G(\mathbf{K}, \mathbf{K}') \equiv G(\mathbf{K}) \cap G(\mathbf{K}')$ , 共可得  $h_\lambda$  个元。记为  $\{\alpha_\sigma | \tau_\sigma\}$  ( $\sigma = 1, 2, \dots, h_\lambda$ ), 则(7.4)式变为

$$\begin{aligned} & ([*K m]_{\omega} | [*K' m']) \\ &= \sum_{\sigma} \frac{1}{2h_\lambda} \left[ \sum_{\lambda} \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}) \right. \\ & \quad \chi^{(K')(m)*}(\{\alpha_\lambda | \tau_\lambda\}) \\ & \quad \left. + \sum_{\sigma} \chi^{(K)(m)}(\{\alpha_\sigma | \tau_\sigma\})^2 \right. \\ & \quad \left. \cdot \chi^{(K')(m)*}(\{\alpha_\sigma | \tau_\sigma\}) \right], \quad (7.6) \end{aligned}$$

其中  $\sum_{\sigma}$  表示对不同的公共波矢星  $*(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$  的求和。

### 3. Bradley 和 Davies 方法

Bradley<sup>[10]</sup>关于普通直积简约结果由 Bradley 和 Davies<sup>[14]</sup>加以推广, 在更加普遍的意义得上得

到了对称化平方简约系数的计算公式。其实质与谢、陈的方法完全一致, 故略去。

### 参 考 文 献

- [1] J. L. Birman, *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1093.
- [2] R. J. Elliott, R. Loudon, *J. Phys. Chem. Solids*, **15** (1960), 146.
- [3] L. C. Chen, R. Bevenson, J. L. Birman, *Phys. Rev.*, **170** (1968), 639.
- [4] M. Lax, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **124** (1961), 115.
- [5] M. Lax, *Phys. Rev. A*, **138** (1965), 793.
- [6] J. L. Birman, *Phys. Rev.*, **150** (1966), 771.
- [7] J. Zak, *J. Math. Phys.*, **3** (1962), 1278.
- [8] 谢希德, 陈孝琛, 物理学报, **20**(1964), 970.
- [9] J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*, North Holland, Amsterdam, (1969), 165—190.
- [10] C. J. Bradley, *J. Math. Phys.*, **7** (1966), 1145.
- [11] J. Zak, *Phys. Rev.*, **151** (1966), 464.
- [12] M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley Publishing Company, INC Reading, Massachusetts, U. S. A. (1962), 132.
- [13] 陈孝琛, 谢希德, 物理学报, **21**(1965), 519.
- [14] C. J. Bradley, B. L. Davies, *J. Math. Phys.*, **11**, (1970), 1536.

## 讲 座 内 容 预 告

本刊将于1984年的第8期起连续刊载“固体的光散射”讲座。该讲座是由上海交通大学方俊鑫教授亲自组织的。具体讲题有:(1)光散射基础理论;(2)晶

格振动的光散射谱;(3)(自发)喇曼散射;(4)非线性光散射;(5)共振喇曼散射;(6)瑞利散射。请读者届时订阅。

(上接第238页)

值趋近于  $0^\circ$ , 测量误差增大, 所以一般取测量下限频率  $f_{min}$  为  $f_0$  的一半, 或者取相位  $\varphi \geq 10^\circ$  时的频率为下限, 则精度可保持  $\pm 10\%$ 。

本系统可在 10 kHz 以下频率范围中连续测量复模量, 这是目前国内上述专用仪器无法达到的。本设备的变温装置尚未完备, 有待于进一步建立。

本工作中有关机械设计是由高秀珍同志协助进行的; 工作中得到徐其昌、曹念甫、朱厚卿等同志的关心, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] T. Pritz, *J. Sound Vib.*, **72-3** (1980), 317.
- [2] J. C. Snowdon, *Vibration and Shock in Damped Mechanical Systems*, New York: John Wiley and Sons, (1968), 151.