



ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ.
Современная математика и ее приложения.
Тематические обзоры.
Том 231 (2023). С. 74–82
DOI: 10.36535/2782-4438-2023-231-74-82

УДК 512.54, 517.958

УЧЕТ СИММЕТРИИ В МЕТОДЕ РИТЦА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА В КРИСТАЛЛАХ С БАЗИСОМ

© 2023 г. Н. Б. МЕЛЬНИКОВ, Б. И. РЕЗЕР

Аннотация. Работа посвящена учету симметрии в уравнении Шрёдингера с периодическим потенциалом для кристаллов с базисом. Представлен общий теоретико-групповой подход, который дает матричные элементы гамильтониана в приближении сильной связи, используя пространственную симметрию задачи, симметрию обращения времени и эрмитовость гамильтониана. Построенная математическая теория обобщает известный результат для кристаллов с двумя атомами в элементарной ячейке на случай кристаллов с несколькими атомами в элементарной ячейке.

Ключевые слова: уравнение Шрёдингера, периодический потенциал, метод Ритца, кристаллическая решетка, пространственная группа, теория представлений.

TREATMENT OF SYMMETRY IN THE RITZ METHOD FOR THE SCHRÖDINGER EQUATION IN CRYSTALS WITH A BASIS

© 2023 N. B. MELNIKOV, B. I. RESER

ABSTRACT. This paper is devoted to treatment of symmetry in the Schrödinger equation with a periodic potential for crystals with a basis. We present a general group-theoretical approach, which yields the matrix elements of the Hamiltonian in the tight-binding approximation, using the spatial symmetry of the problem, time reversal symmetry, and the Hermitian property of the Hamiltonian. The developed mathematical theory generalizes the well-known result for crystals with two atoms in the unit cell to the case of crystals with several atoms in the unit cell.

Keywords and phrases: Schrödinger equation, periodic potential, Ritz method, crystal lattice, space group, representation theory.

AMS Subject Classification: 20C35, 81Q05

1. Введение. Электронный спектр в кристаллах получается из уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом [1, 10]. Наиболее распространенным методом вычисления приближенного решения является метод Ритца, в котором решение аппроксимируется линейной комбинацией координатных функций. Метод Ритца, использующий в качестве координатных функций линейные комбинации атомных орбиталей, называется методом сильной связи.

Для кристаллов с двумя атомами в элементарной ячейке общий теоретико-групповой подход, который позволяет вычислять матричные элементы гамильтониана в методе сильной связи, был

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Электрон», номер госрегистрации 122021000039-4).

разработан в [4]. Этот метод изложен в книгах [3, 5, 6, 8] и применяется для создания программного обеспечения (см., напр., [6, 12]). В методе используется пространственная симметрия задачи, симметрия обращения времени и эрмитовость гамильтониана; он годится для любой кристаллической структуры, для любого набора атомных волновых функций, как с учетом спина, так и без учета спина.

В настоящей работе дано математическое описание метода учета симметрии, обобщающего метод [4] на случай кристаллов с несколькими атомами в элементарной ячейке. Для простоты изложения рассматривается случай без учета спина. Метод иллюстрируется на примере квазидвумерных дихалькогенидов переходных металлов с кристаллической структурой типа $2H\text{-TaSe}_2$, которые имеют шесть атомов в элементарной ячейке (физические приложения см. в [9]).

Работа организована следующим образом. В разделе 2 изложена постановка задачи. В разделе 3 приведены необходимые сведения, касающиеся приложений теории представлений в квантовой механике, и получены соотношения симметрии между матричными элементами гамильтониана сильной связи. В разделе 4 описанный метод учета симметрии иллюстрируется на примере.

2. Математическая постановка задачи. Стационарное уравнение Шрёдингера

$$-\Delta\psi + V\psi = \varepsilon\psi \quad (1)$$

представляет собой задачу на собственные значения, которая описывает возможные состояния электрона: энергию ε (собственное значение) и волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ (собственную функцию)¹. Рассматривается твердое тело, обладающее кристаллической структурой. Это означает, что электрон находится в поле периодического потенциала $V(\mathbf{r})$, обладающего периодичностью решетки:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_p) = V(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{R}_p$ — произвольный вектор кристаллической решетки:

$$\mathbf{R}_p = p_1\mathbf{a}_1 + p_2\mathbf{a}_2 + p_3\mathbf{a}_3,$$

где $\mathbf{a}_i$ — базисные векторы решетки, p_i — целые числа (подробнее см., напр., [1, 10]).

Определение ряда Фурье для функции периодической на решетке требует понятия обратной решетки по отношению к исходной (прямой) решетке с узлами $\mathbf{R}_p$. Узлы обратной решетки

$$\mathbf{K}_\mu = \mu_1\mathbf{b}_1 + \mu_2\mathbf{b}_2 + \mu_3\mathbf{b}_3,$$

где $\mathbf{b}_i$ — базисные векторы обратной решетки, μ_i — целые числа, определяются соотношением

$$e^{i\mathbf{K}_\mu\mathbf{R}_p} = 1.$$

Это означает, что $e^{i\mathbf{K}_\mu\mathbf{r}}$ — периодическая функция на решетке:

$$e^{i\mathbf{K}_\mu(\mathbf{r}+\mathbf{R}_p)} = e^{i\mathbf{K}_\mu\mathbf{r}}.$$

Следовательно, любая функция, периодическая на решетке,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_p) = f(\mathbf{r}),$$

может быть представлена рядом Фурье вида

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu} e^{i\mathbf{K}_{\mu}\mathbf{r}}.$$

В бесконечном кристалле естественно требовать, чтобы волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ и ее первые производные были непрерывны и ограничены во всем евклидовом пространстве². В этом случае из периодичности потенциала (2) следует теорема Блоха:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_p) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

¹Здесь и далее используются атомные единицы: $\hbar^2/2m = 1$, а энергия дана в ридбергах. Жирные буквы обозначают векторы в трехмерном евклидовом пространстве $\mathbb{R}^3$, как принято в физической литературе.

²Уточнения, которые необходимы, если потенциал становится бесконечным в некоторой точке или имеет поверхность разрыва, можно найти в [2, 11].

где n — индекс (энергетической) полосы, а $\mathbf{k}$ — волновой вектор. Периодическая функция $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ разлагается в ряд Фурье

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^{(n)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{K}_{\mu}\mathbf{r}},$$

где $\mathbf{K}_{\mu}$ — вектор обратной решетки. Нетрудно показать, что волновая функция

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^{(n)}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_{\mu})\mathbf{r}}$$

и энергия $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ суть периодические функции волнового вектора¹:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}_{\mu}}(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\mu}).$$

Поэтому вектор $\mathbf{k}$ достаточно рассматривать в элементарной ячейке обратной решетки, симметричной относительно начала координат (зоне Бриллюэна).

Как правило, рассматривается кристалл большого, но *конечного* объема. Это позволяет использовать теорию представлений конечных групп. На границе кристалла накладывают циклические граничные условия Борна—Кармана:

$$\psi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r} + N_2\mathbf{a}_2) = \psi(\mathbf{r} + N_3\mathbf{a}_3) = \psi(\mathbf{r}).$$

Это приводит к тому, что волновой вектор принимает конечное число значений

$$\mathbf{k} = \frac{k_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{k_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{k_3}{N_3}\mathbf{b}_3, \quad 0 \leq k_i \leq (N_i - 1) — \text{целые}.$$

Число значений волнового вектора $N = N_1N_2N_3$ считается достаточно большим, поэтому дискретный спектр $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ называют *квазинепрерывным* по $\mathbf{k}$.

Задачу (1)–(2) можно ограничить элементарной ячейкой, симметричной относительно начала координат (ячейкой Вигнера—Зейтца Ω_{WS}), наложив граничные условия

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\sigma}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_r}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \frac{\partial\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\sigma})}{\partial\mathbf{n}} = -e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_r}\frac{\partial\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}}.$$

Здесь $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_{\sigma}$ — сопряженные точки на границе ячейки Вигнера—Зейтца, $\mathbf{R}_r$ — вектор смещения решетки между этими точками, $\mathbf{n}$ — вектор внешней нормали к границе ячейки. Тогда исходная задача на собственные значения эквивалентна задаче минимизации интегрального функционала

$$J[\psi] = \int_{\Omega_{\text{WS}}} \psi^* \mathcal{H} \psi d\mathbf{r}, \quad \mathcal{H} \equiv -\Delta + V, \quad (3)$$

при дополнительном ограничении

$$\int_{\Omega_{\text{WS}}} |\psi|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (4)$$

в классе функций, удовлетворяющих тем же граничным условиям (здесь и далее звездочка обозначает комплексное сопряжение).

Наиболее распространенным методом получения приближенного решения вариационной задачи (3)–(4) является метод Ритца. Искомая функция ψ аппроксимируется линейной комбинацией некоторых координатных функций χ_{μ} :

$$\psi^{(M)} = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu}.$$

Коэффициенты c_{μ} находятся из системы уравнений

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0, \quad \mu, \nu = 1, \dots, M,$$

¹Энергия $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ является аналитической, хотя и не обязательно однозначной, функцией волнового вектора $\mathbf{k}$.

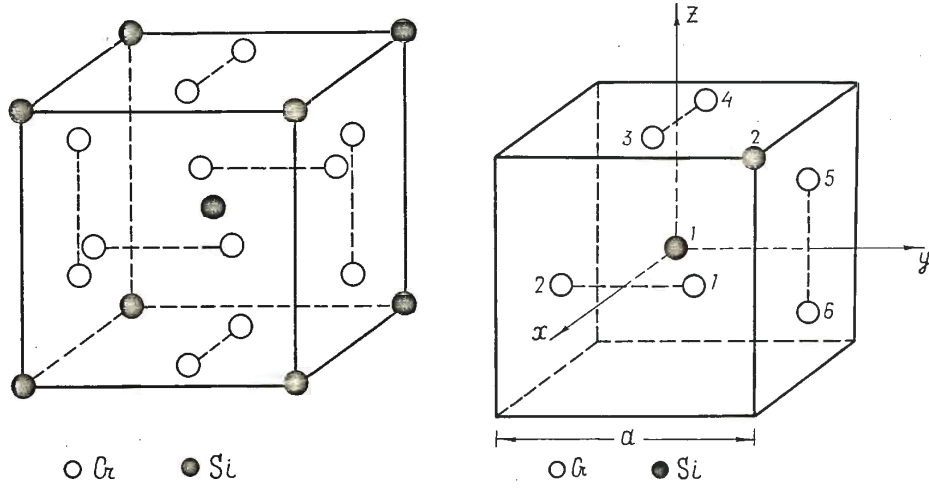


Рис. 1. Слева: кристаллическая структура типа Cr_3Si . Справа: ячейка Вигнера–Зейтца; номерами s показаны базисные векторы τ_s атомов Cr и Si.

где матричные элементы имеют вид

$$H_{\mu\nu} = \int_{\Omega_{\text{WS}}} \chi_{\mu}^* \mathcal{H} \chi_{\nu} d\mathbf{r}, \quad S_{\mu\nu} = \int_{\Omega_{\text{WS}}} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\mathbf{r}.$$

Значения энергии ε находятся из обобщенной задачи на собственные значения

$$\det(H - \varepsilon S) = 0.$$

Методом сильной связи называют метод Ритца, использующий в качестве координатных функций χ_{μ} блоховские суммы

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \tau_s)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \tau_s). \quad (5)$$

Здесь N — общее количество элементарных ячеек в кристалле, τ_s — базисный вектор, характеризующий положение атома в элементарной ячейке, а φ — решение уравнения Шрёдингера с центрально-симметричным потенциалом (атомная орбиталь). Тогда блоховская сумма (5) — это линейная комбинация атомных орбиталей, центрированных на атомах в кристалле, $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \tau_s)$.

Как известно [2, 11], атомные орбитали имеют вид

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}),$$

где радиальная функция $R_{nl}(r)$ зависит только от модуля радиус-вектора $\mathbf{r}$, а сферическая функция

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad l = 0, 1, \dots, (n-1), \quad m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l,$$

зависит только от углов ϑ и φ (и не зависит от явного вида атомного потенциала). Индексы n, l, m называются квантовыми числами. Главное квантовое число n принимает значения $0, 1, 2, \dots$. Азимутальное квантовое число l традиционно заменяют буквой: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) и т. д. Скажем, атомную орбиталь, отвечающую квантовым числам $n = 3$ и $l = 0$, называют 3s-орбиталью, $n = 4$ и $l = 1$ — 4p-орбиталью, а $n = 5$ и $l = 2$ — 5d-орбиталью.

Кристалл с базисом определяется решеткой (совокупностью узлов решетки $\mathbf{R}_n$) и набором атомных позиций (базисных векторов τ_s) в элементарной ячейке Вигнера–Зейтца. Для примера на рис. 1 слева изображена кристаллическая структура типа Cr_3Si (подробнее см. [8]). Атомы кремния Si расположены в центре и вершинах куба, а атомы хрома Cr расположены попарно на гранях куба. Поскольку противоположные грани ячейки Вигнера–Зейтца отождествляются, достаточно указать позиции τ_s лишь восьми атомов в ячейке Вигнера–Зейтца, как показано на рис. 1 справа. Все остальные атомы в кристалле будут иметь вид $\mathbf{R}_n + \tau_s$.

3. Учет симметрии в кристаллах с базисом. Сначала напомним необходимые сведения о пространственных группах, теории представлений и их приложениях в квантовой механике (подробнее см. [8]).

Пространственные преобразования $\{\alpha | \mathbf{t}\}$ векторов $\mathbf{r}$ в трехмерном евклидовом пространстве,

$$\{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r} = \alpha\mathbf{r} + \mathbf{t},$$

порождают преобразования $P_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$ функций $f(\mathbf{r})$:

$$P_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}f(\mathbf{r}) = f(\{\alpha | \mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r}).$$

Здесь α — точечное преобразование: вращение или вращение с инверсией (несобственное вращение), а $\mathbf{t}$ — вектор трансляции.

Пространственная группа G состоит из всех преобразований $\{\alpha | \mathbf{t}\}$, переводящих кристалл в себя. Набор соответствующих операторов $P_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$ образует (изоморфную) группу операторов симметрии. Операторы симметрии коммутируют с гамильтонианом $\mathcal{H}$:

$$P_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}\mathcal{H} = \mathcal{H}P_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$$

и всегда могут быть выбраны унитарными.

Рассмотрим l -мерное унитарное представление $\mathcal{D} = \{D(g), g \in G\}$ группы G . Функции f_λ ($\lambda = 1, \dots, l$) называются *базисными функциями* представления $\mathcal{D}$, если

$$P_g f_\lambda = \sum_{\mu=1}^l D_{\mu\lambda}(g) f_\mu, \quad g \in G, \quad \lambda = 1, \dots, l.$$

В этом случае говорят, что функция f_λ принадлежит строке с номером λ представления G .

Теорема 1 (Ю. Вигнер). *Собственные функции ψ оператора $\mathcal{H}$ при наличии группы симметрии G можно занумеровать тройками индексов, $\psi_{jn\mu}$:*

- (i) j — номер неприводимого представления $\mathcal{D}_j$ группы операторов симметрии, которому принадлежит ψ ;
- (ii) n — номер собственного подпространства оператора $\mathcal{H}$, отвечающего представлению $\mathcal{D}_j$ (может принимать бесконечное число значений $n = 1, 2, \dots$);
- (iii) μ — номер строки представления $\mathcal{D}_j$.

Атомные орбитали удобно индексировать, исходя из вращательной симметрии кристалла. Рассмотрим точечную группу G'_0 всех «чистых» вращений α , отвечающих преобразованиям симметрии без сдвига:

$$G'_0 = \{\alpha : \exists \{\alpha | 0\} \in G\}.$$

В соответствии с теоремой Вигнера занумеруем атомные орбитали $\varphi(\mathbf{r})$ индексами (j, μ) , связанными с группой G'_0 ¹:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_\mu^j(\mathbf{r}).$$

Это означает, что функция $\varphi_\mu^j(\mathbf{r})$ принадлежит μ -й строке j -го неприводимого представления группы G'_0 :

$$P_{\{\alpha|0\}}\varphi_\mu^j(\mathbf{r}) = \sum_\nu D_{\nu\mu}^j(\alpha)\varphi_\nu^j(\mathbf{r}).$$

В соответствии с принятой индексацией атомных орбиталей блоховская сумма записывается в виде

$$\Phi_\mu^{sj}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s)} \varphi_\mu^j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_s), \quad (6)$$

¹В данном случае индекс n в теореме Вигнера — это главное квантовое число. Здесь и далее n для краткости опускаем.

где $\mathbf{k}$ — фиксированный волновой вектор, принадлежащий зоне Бриллюэна. Для системы блоховских сумм матричные элементы гамильтониана имеют вид

$$\left(\Phi_{\mu}^{sj}, \mathcal{H}\Phi_{\mu'}^{s'j'}\right) = \int_{\Omega_{\text{WS}}} \Phi_{\mu}^{sj*}(\mathbf{r}) \mathcal{H}\Phi_{\mu'}^{s'j'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = e^{i\mathbf{k}(\tau_{s'} - \tau_s)} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}),$$

где не все интегралы

$$I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}) = \int \varphi_{\mu}^{j*}(\mathbf{r} - \tau_s) \mathcal{H}\varphi_{\mu'}^{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \tau_{s'}) d\mathbf{r}$$

независимы. Наша цель — получить соотношения на $I_{\mu\mu'}^{jj'}$, вытекающие из симметрии задачи (но не из явного вида $\mathcal{H}$).

Прежде всего, из эрмитовости гамильтониана

$$\left(\Phi_{\mu}^{sj}, \mathcal{H}\Phi_{\mu'}^{s'j'}\right) = \left(\Phi_{\mu'}^{s'j'}, \mathcal{H}\Phi_{\mu}^{sj}\right)^* \quad (7)$$

следуют соотношения

$$I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}) = I_{\mu'\mu}^{j'j*}(\tau_{s'}; -\mathbf{R}_n + \tau_s).$$

Кроме того, атомные орбитали обладают определенной четностью. В случае, если пространственная группа содержит преобразование $\{i | \tau\}$, где i — инверсия, справедливо соотношение

$$I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}) = \omega^j \omega^{j'} I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau - \tau_s; -\mathbf{R}_n + \tau - \tau_{s'}). \quad (8)$$

Здесь ω^j — множитель, отвечающий за четность j -й атомной орбитали. Как известно, $\omega = (-1)^l$, где l — азимутальное квантовое число атомной орбитали [2, 11]. Например, для s-орбитали ($l = 0$) имеем $\omega = 1$, для p-орбитали ($l = 1$) имеем $\omega = -1$ и т. д. Из соотношения (8) следует

$$\left(\Phi_{\mu}^{\tau_s, j}, \mathcal{H}\Phi_{\mu'}^{\tau_{s'}, j'}\right) = \omega^j \omega^{j'} \left(\Phi_{\mu'}^{\tau - \tau_{s'}, j'}, \mathcal{H}\Phi_{\mu}^{\tau - \tau_s, j}\right). \quad (9)$$

Наконец, рассмотрим учет симметрии обращения времени. Оператор обращения времени можно записать в виде

$$\theta = \begin{cases} K & \text{без учета спина,} \\ \sigma_y K & \text{с учетом спина,} \end{cases}$$

где K — оператор комплексного сопряжения, а σ_x , σ_y , σ_z — матрицы Паули. Отметим основные свойства оператора обращения времени:

- (i) $\theta(a\psi_1 + b\psi_2) = a^*\theta\psi_1 + b^*\theta\psi_2$ (оператор θ антилинейный);
- (ii) $(\theta\psi_1, \theta\psi_2) = (\psi_2, \psi_1)$ (оператор θ антиунитарный);
- (iii) $\theta^2 = 1$ (без учета спина), и $\theta^2 = -1$ (с учетом спина).

Оператор θ является одним из операторов симметрии, поэтому

$$\theta\mathcal{H} = \mathcal{H}\theta.$$

В случае без учета спина имеем

$$I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}) = I_{\mu\mu'}^{jj'*}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}).$$

Полученные соотношения симметрии (7) и (9) позволили уменьшить число матричных элементов гамильтониана, которые необходимо вычислить. Следующий шаг — упрощение выражения

$$\left(\Phi_{\mu}^{sj}, \mathcal{H}\Phi_{\mu'}^{s'j'}\right) = e^{i\mathbf{k}(\tau_{s'} - \tau_s)} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'})$$

для оставшихся матричных элементов с помощью симметрии. Для этого разбиваем сумму по узлам решетки $\mathbf{R}_n$ в кристалле на две:

- (a) по векторам фиксированной координационной сферы, т.е. по всем атомам, находящимся на равном расстоянии от начала координат;
- (b) по номерам координационных сфер $p = 1, 2, \dots$

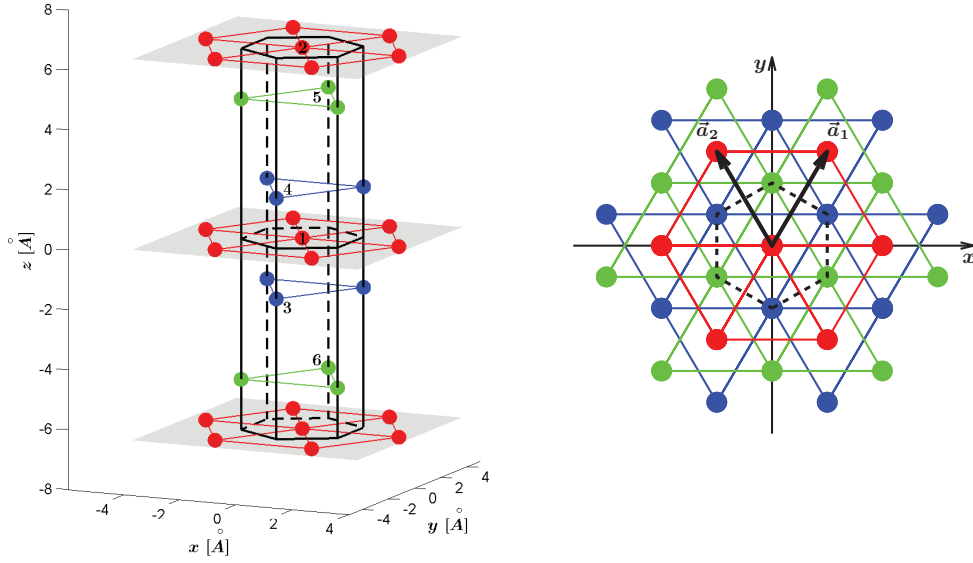


Рис. 2. Слева: кристаллическая структура: атомы Ta (красные), атомы Se — близкие к $z = 0$ (синие) и близкие к соседним слоям Ta (зеленые). Номерами обозначены позиции τ_s шести атомов в ячейке Вигнера—Зейтца, которая ограничена шестиугольной призмой. Справа: проекция кристаллической структуры $2H$ -TaSe₂ вдоль оси z .

Для p -й координационной сферы выбираем такой набор векторов $\mathbf{Q}_p^l$, что любой вектор координационной сферы преобразуется в вектор этого набора преобразованием $\alpha \equiv \{\alpha \mid 0\}$ из G'_0 :

$$\exists \alpha \in G'_0 : \quad \alpha(\mathbf{R}_n + \tau_{s'}) = \mathbf{Q}_p^l. \quad (10)$$

Может существовать несколько α из G'_0 , которые переводят заданный вектор $\mathbf{R}_n + \tau_{s'}$ в $\mathbf{Q}_p^l$; достаточно взять один из них. В результате

$$\left(\Phi_\mu^{sj}, \mathcal{H} \Phi_{\mu'}^{s'j'} \right) = e^{-i\mathbf{k}\tau_s} \sum_p \sum_l \sum_\alpha e^{i\mathbf{k}\alpha^{-1}\mathbf{Q}_p^l} I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \alpha^{-1}\mathbf{Q}_p^l).$$

Пусть $P_{\{\alpha|0\}}$ — оператор симметрии, где α — элемент G'_0 . Поскольку оператор $P_{\{\alpha|0\}}$ унитарный и коммутирует с $\mathcal{H}$, имеем

$$\begin{aligned} I_{\mu\mu'}^{jj'}(\tau_s; \mathbf{R}_n + \tau_{s'}) &= \int [P_{\{\varepsilon|\alpha\tau_s\}} P_{\{\alpha|0\}} \varphi_\mu^j(\mathbf{r})]^* \mathcal{H} [P_{\{\varepsilon|\alpha\mathbf{R}_n + \alpha\tau_{s'}\}} P_{\{\alpha|0\}} \varphi_{\mu'}^{j'}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\nu\nu'} D_{\nu\mu}^{j*}(\alpha) D_{\nu'\mu'}^{j'}(\alpha) I_{\nu\nu'}^{jj'}(\alpha\tau_s; \alpha(\mathbf{R}_n + \tau_{s'})). \end{aligned}$$

С учетом (10) и унитарности α получим окончательное выражение для матричного элемента:

$$\left(\Phi_\mu^{sj}, \mathcal{H} \Phi_{\mu'}^{s'j'} \right) = e^{-i\mathbf{k}\tau_s} \sum_p \sum_l \sum_{\nu\nu'} \left[\sum_\alpha e^{i\alpha\mathbf{k}\mathbf{Q}_p^l} D_{\nu\mu}^{j*}(\alpha) D_{\nu'\mu'}^{j'}(\alpha) I_{\nu\nu'}^{jj'}(\alpha\tau_s; \mathbf{Q}_p^l) \right]. \quad (11)$$

На практике обычно берется несколько первых координационных сфер: ближайшие соседи, вторые соседи и т. д.

4. Пример приложения метода. В качестве примера приложения метода учета симметрии рассмотрим квазидвумерный диселенид тантала $2H$ -TaSe₂ (подробнее см. [9]). Кристаллическая структура этого диселенида изображена на рис. 2. Ячейка Вигнера—Зейтца содержит шесть атомов.

Зона Бриллюэна обратной решетки и точки высокой симметрии изображены на рис. 3 слева. На рис. 3 справа изображен энергетический спектр $\varepsilon(\mathbf{k})$, рассчитанный для $\mathbf{k}$ вдоль сторон

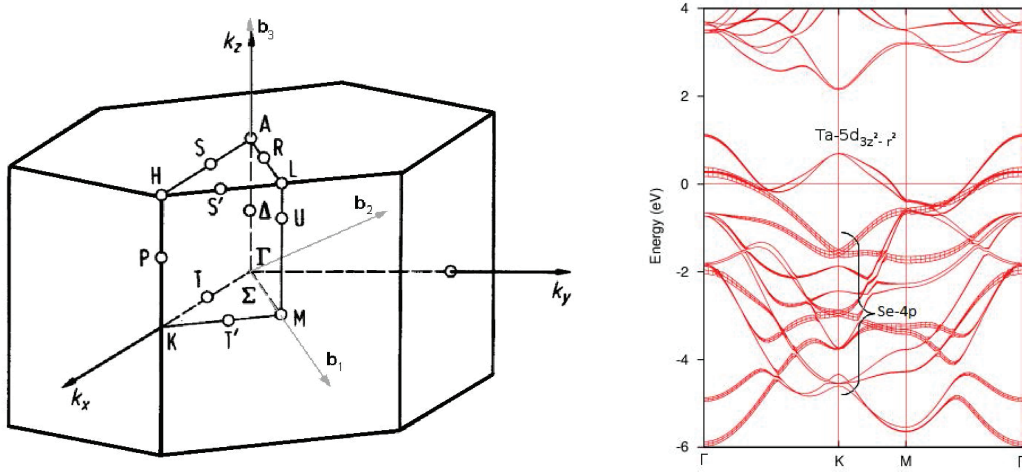


Рис. 3. Слева: зона Бриллюэна и точки высокой симметрии. Справа: Энергетические полосы $2H$ - $TaSe_2$, полученные в приближении локальной плотности. Толщина линии показывает вклад $4p_z$ -орбитали в соответствующую полосу.

треугольника с вершинами в точках высокой симметрии ГКМ в плоскости $z = 0$, которая исследуется в связи с экспериментом (подробнее см. [8, 9]). Наибольший интерес представляют две $5d_{3z^2-r^2}$ -орбитали, соответствующие двум атомам Ta в элементарной ячейке, и четыре $4p_z$ -орбитали, соответствующие четырём атомам Se в элементарной ячейке.

Блоховские суммы, построенные на выбранных атомных орбиталях, рассматриваем как набор координатных функций в методе сильной связи для построения матричных элементов гамильтониана. Соответствующие неприводимые представления группы G'_0 : $j = 1$ для $5d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей Ta и $j = 4$ для $4p_z$ -орбиталей Se, в этом случае одномерны, поэтому индекс μ в блоховской сумме (6) опускаем. Эффективный гамильтониан, построенный на этих функциях, будет матрицей размера 6×6 . Для краткости блоховские суммы Φ^{11} и Φ^{21} двух атомов Ta и Φ^{34} , Φ^{44} , Φ^{54} и Φ^{64} четырех атомов Se обозначаем $\Phi_1, \dots, \Phi_6$. Используя соотношения симметрии (7) и (9), имеем

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{12}^* & H_{11} & -H_{16}^* & -H_{15}^* & -H_{14}^* & -H_{13}^* \\ H_{13}^* & -H_{16} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{14}^* & -H_{15} & H_{34}^* & H_{44} & H_{45} & H_{35} \\ H_{15}^* & -H_{14} & H_{35}^* & H_{45}^* & H_{44} & H_{34} \\ H_{16}^* & -H_{13} & H_{36}^* & H_{35}^* & H_{34}^* & H_{33} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где диагональные элементы матрицы H_{11} , H_{33} , H_{44} вещественны. Ограничивая гамильтониан (12) на плоскость $z = 0$ в $\mathbf{k}$ -пространстве, получаем

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{12}^* & H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ 0 & 0 & H_{34}^* & H_{44} & H_{45} & H_{35} \\ 0 & 0 & H_{35}^* & H_{45}^* & H_{44} & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{36}^* & H_{35}^* & H_{34}^* & H_{33} \end{pmatrix}.$$

Блочный вид гамильтониана указывает на отсутствие взаимодействия между $5d_{3z^2-r^2}$ -орбиталями Ta и $4p_z$ -орбиталями Se. Явные выражения для матричных элементов, полученные с помощью формулы (11), приведены в [9]. Полученный аналитический вид матричных элементов гамильтониана $2H$ - $TaSe_2$ можно использовать для любого другого соединения, имеющего такую же структуру [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джонс Г.* Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. — М.: Мир, 1968.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1989.
3. *Callaway J.* Quantum Theory of the Solid State. — New York: Academic, 1991.
4. *Egorov R. F., Reser B. I., Shirokovskii V. P.* Consistent treatment of symmetry in the tight binding approximation// Phys. Stat. Sol. — 1968. — 26, № 2. — P. 391–408.
5. *Fletcher G. C.* The Electron Band Theory of Solids. — Amsterdam: North-Holland, 1971.
6. *Hergert W., Geilhufe R. M.* Group Theory in Solid State Physics and Photonics. — New York: Wiley, 2018.
7. *Katzke H., Tolédano P., Depmeier W.* Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides// Phys. Rev. B. — 2004. — 69. — 134111.
8. *Melnikov N. B., Reser B. I.* Space Group Representations: Theory, Tables and Applications. — Berlin: Springer, 2023.
9. *Melnikov N. B., Reser B. I.* Treatment of symmetry in the tight-binding method for crystals with several atoms per unit cell// Phys. Scr. — 2023. — 98. — 065952.
10. *Raimes S.* The Wave Mechanics of Electrons in Metals. — Amsterdam: North-Holland, 1963.
11. *Schiff L.* Quantum Mechanics. — New York: McGraw-Hill, 1968.
12. *Zhang Z., Yu Z.-M., Liu G.-B., Yao Y.* MagneticTB: A package for tight-binding model of magnetic and non-magnetic materials// Comput. Phys. Commun. — 2022. — 270. — 108153.

ДЕКЛАРАЦИЯ АВТОРОВ

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Электрон», номер госрегистрации 122021000039-4).

Финансовые интересы. Авторы заявляют об отсутствии подлежащих раскрытию финансовых или нефинансовых интересов, связанных с публикуемым материалом.

Мельников Николай Борисович

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: melnikov@cs.msu.ru

Резер Борис Ильич

Институт физики металлов им. М. Н. Михеева

Уральского отделения РАН, Екатеринбург

E-mail: reser@imp.uran.ru