

В.О. ГУБАНОВ, А.П. НАУМЕНКО, І.С. ДОЦЕНКО, М.М. САБОВ, Д.В. ГРИНЬ,  
Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

## ТОНКЕ СПІНЗАЛЕЖНЕ РОЗЩЕПЛЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ ТА ЇХНЯ ДИСПЕРСІЯ В ОДНОШАРОВОМУ ГРАФЕНІ І ГРАФІТІ<sup>1</sup>

УДК 535.3; 530.1:512.54

---

*Досліджено дисперсійні залежності електронних збуджень одношарового графену і кристалічного графіту із врахуванням спіну електрона. Вперше визначено умови сумісності двозначних незвідних проективних представлень, що характеризують симетрію спірних збуджень у зазначених вище структурах, та розподіли спірних квантових станів за проективними класами та незвідними проективними представленнями для всіх точок високої симетрії у відповідних цим структурам зонах Бріллюена. Встановлено принципове існування спінзалежних розщеплень енергетичних електронних станів, зокрема, розщеплень електронних  $\pi$ -зон в точках Дірака, або їх принципове об'єднання. Величина спінзалежних розщеплень може бути значною, наприклад, для халькогенідів перехідних металів такої самої просторової групи симетрії, як у кристалічного графіту, але є невеликою для одношарового графену і кристалічного графіту, оскільки вона зумовлена малою енергією спін-орбітальної взаємодії для атомів вуглецю і, як наслідок, є невеликою для всіх вуглецевих структур.*

*Ключові слова:* спірні представлення груп симетрії, фактор-системи, дисперсія елементарних збуджень, графіт, графен.

### 1. Вступ

У роботі [1] для опису дисперсії коливальних та без врахування спіну електронних збуджень одношарового графену та кристалічного графіту, вперше, визначено проективні класи, стандартні фактор-системи та однозначні (векторні) та проективно еквівалентні ( $p$ -еквівалентні) їм незвідні проективні представлення просторових груп симетрії, за якими ці збудження класифікуються в точках високої симетрії зон Бріллюена цих структур. Визначено також умови сумісності незвідних проективних представлень різних проективних класів, що відповідають системі підпорядкування просторових груп симетрії та груп хвильових векторів з

$\mathbf{k} \neq 0$  з реалізацією можливих для цих груп проективних класів.

Врахування спіну електрона для електронних  $\pi$ -зон в одношаровому графені і кристалічному графіті, яке проведено в роботі [2], приводить до подвоєння кількості енергетичних електронних станів та нової їх класифікації вже за двозначними (спірними) незвідними проективними представленнями в новій системі проективних класів. При цьому однозначність у підпорядкуванні просторових груп симетрії для різних точок високої симетрії в  $\mathbf{k}$ -просторі зберігається, але виникає мо-

© В.О. ГУБАНОВ, А.П. НАУМЕНКО, І.С. ДОЦЕНКО,  
М.М. САБОВ, Д.В. ГРИНЬ, Л.А. БУЛАВІН, 2020

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2020. Т. 65, № 7

<sup>1</sup> Ця стаття написана за матеріалами, що були представлені на XXIV Міжнародній Школі-семінарі імені Галини Пучковської "Спектроскопія молекул і кристалів" (25–30 серпня 2019 р., Одеса, Україна).

жливність реалізації спінзалежних розщеплень, або принципових об'єднань енергетичних станів електронних збуджень та прояву цих розщеплень (об'єднань) у тонкій структурі електронних збуджень в кристалічних системах з малою енергією спін-орбітальної взаємодії, тобто, наприклад, у вуглецевих структурах, де енергія спін-орбітальної взаємодії становить лише  $\sim 1,0-1,5$  меВ [3].

Зваживши на те, що основою електронних “скелетів”, зокрема, гексагонального нітриду бора ( $h$ -BN або  $\gamma$ -BN) і гексагональних політипів  $2H_a$  і  $2H_c$  дихалькогенідів перехідних металів ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $TeS_2$ ,  $TeSe_2$ ) також є  $sp^2$ -гібридизація електронних станів і симетрія їх кристалічних графок також, як і у кристалічному графіті описується просторовою групою  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ), а енергії їх спін-орбітальних взаємодій для відповідних  $\pi$ -зон значно більші, ніж для вуглецевих  $\pi$ -зон, ми вирішили детальніше розглянути якісний характер впливу електронного спіну на структуру електронних  $\pi$ -зон і дисперсію  $\pi$ -електронних станів графіту та інших сполук, що кристалізуються в ґратках цієї просторової симетрії.

## 2. Симетрійні основи визначення якісного характеру впливу електронного спіну на структуру енергетичних спектрів електронних збуджень та їхньої дисперсії в кристалічному графіті $\gamma$ -C і одношаровому графені $C_{L,1}$

З електронних збуджень для різних точок високої симетрії у відповідних зонах Бріллюена, що представлені у роботах [1, 2], і в кристалічному графіті  $\gamma$ -C, і в одношаровому графені  $C_{L,1}$  ми розглядаємо тільки збудження електронних  $\pi$ -зон, хвильові функції яких ортогональні хвильовим функціям  $sp^2$ -гібридизованих  $\sigma$ -зон ( $sp^2$ -гібридизованих зон  $\sigma$ -електронів).

Для визначення характеристик проєктивних представлень  $D_\pi$ , що описують симетрію електронних станів без врахування спіну електрона у точці  $D$  відповідної зони Бріллюена, нами використано формули (1)–(18) [1], а для знаходження характеристик проєктивних представлень  $D'_\pi$ , які визначають симетрію електронних станів із врахуванням спіну електрона – формули (2)–(8) [2]. Належність проєктивних представлень груп хвильового вектора просторових груп симетрії  $i$ -му проєктивному класу  $K_i$  визначалась побудовою фактор-

систем  $\omega(r_2, r_1)$  та їх зведенням за допомогою функцій на групах – коефіцієнтів  $u(r)$  до стандартного вигляду.

В даній роботі для визначення відповідності між проєктивними представленнями  $D_\pi$  і  $D'_\pi$ , що характеризують симетрію електронних станів без врахування спіну електрона і представлень з його врахуванням, відповідно, для кожної групи хвильового вектора просторових груп симетрії кристалічного графіту і одношарового графену ми будемо додатково використовувати співвідношення

$$D'_\pi = D_\pi \times D_{1/2}^+, \quad (1)$$

де  $D_{1/2}^+$  – парне двовимірне (спінорне) проєктивне представлення групи обертань для квантового числа повного моменту електрона  $j = 1/2$ , характерні для повороту на кут  $\phi$  якого визначаються за формулою [2]

$$\chi_j(e_\phi) = \frac{\sin[(j + 1/2)\phi]}{\sin(\phi/2)}. \quad (2)$$

Так, у точках  $\Gamma$  зон Бріллюена кристалічного графіту (просторова група симетрії  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ) і одношарового графену (диперіодична просторова група симетрії  $P6/mmm$  ( $DG80$ )) [4], графік якої збігається з графіком триперіодичної просторової групи симетрії  $P6/mmm$  ( $D_{6h}^1$ )) точкової групи симетрії еквівалентних напрямків однакової – це групи  $6/mmm$  ( $D_{6h}$ ), які співпадають з групами кристалічного і макромолекулярного класів, відповідно.

Симетрія валентної зони ( $\pi$ -зони) одношарового графену  $C_{L,1}$  в центрі його зони Бріллюена, в точці  $\Gamma$ , для електронних станів без врахування спіну електрона визначається представленням  $\Gamma_3^-(A_3^-)$  точкової групи  $6/mmm$  ( $D_{6h}$ ) (найвища за енергією зв'язуюча  $\pi$ -орбіталь з  $\psi_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r})]$ ), а зони провідності ( $\pi^*$ -зони) (антизв'язуюча  $\pi^*$ -орбіталь з  $\psi_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})]$ ) – представленням  $\Gamma_2^+(A_2^+)$ , де  $\phi_1(\mathbf{r})$  і  $\phi_2(\mathbf{r})$  – атомні  $\pi$ -орбіталі першого і другого кристаліграфічно нееквівалентних атомів  $C$ , що формують елементарну комірку одношарового графену. Використовуючи метод лінійних комбінацій атомних орбіт (метод ЛКАО), легко визначити, що найвища валентна зона в точці  $\Gamma$  у кристалічному графіті  $\gamma$ -C (без врахування спіну електрона) також, як і у одношаровому графені  $C_{L,1}$ , має симетрію  $\Gamma_3^-(A_3^-)$ , а

Таблиця 1. Характери однозначних незвідних представлень  $(\Gamma_2^{(0)+})$ ,  $(\Gamma_2^+)$  і  $(\Gamma_3^{(0)-})$ ,  $(\Gamma_3^-)$  (проективний клас  $K_0$ ), спірного представлення  $D_{1/2}^+$  (проективний клас  $K_1$ ) і добутків проективних представлень  $(\Gamma_2^{(0)+}) \otimes D_{1/2}^+$  і  $(\Gamma_3^{(0)-}) \otimes D_{1/2}^+$  (проективний клас  $K_1$ ) групи  $6/mmm$  ( $D_{6h}$ )

Проективний клас	Позначення незвідного проективного представлення	$6/mmm$ ( $D_{6h}$ )															
		$e$	$c_3$	$c_3^2$	$3u_2$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$3u_2'$	$i$	$ic_3$	$ic_3^2$	$3iu_2$	$ic_2$	$ic_6^5$	$ic_6$	$3iu_2'$
$K_0$	$(\Gamma_2^{(0)+})$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	$(\Gamma_2^+)$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
$K_1$	$D_{1/2}^+$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma_2^{(0)+}) \otimes D_{1/2}^+ = ((\Gamma')_1^{(1)+})$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma_2^+) \otimes D_{1/2}^+ = \Gamma_7^+$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma_3^{(0)-}) \otimes D_{1/2}^+ = ((\Gamma')_2^{(1)-})$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma_3^-) \otimes D_{1/2}^+ = \Gamma_8^-$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0

нижча від неї за енергією  $\pi$ -зона має симетрію  $\Gamma_2^+(A_2^+)$ . Нижча за енергією  $\pi^*$ -зона провідності в кристалічному графіті (без врахування спіну), знову, як і в одношаровому графені, має симетрію  $\Gamma_2^+(A_2^+)$ , а вища від неї за енергією  $\pi^*$ -зона провідності має симетрію  $\Gamma_3^-(A_3^-)$ .

З табл. 1 (з врахуванням табл. 4 [1] і табл. 1 [2]) легко бачити, що при врахуванні спіну електрона, як у одношаровому графені, так і у кристалічному графіті, безспінова орбіталь  $\Gamma_2^+$  проективного класу  $K_0$  (в наших позначеннях  $(\Gamma_2^{(0)+})$  переходить в спінову (спіорну) орбіталь  $\Gamma_7^+$  проективного класу  $K_1$  (в наших позначеннях  $((\Gamma')_1^{(1)+})$ ), а безспінова орбіталь  $\Gamma_3^-$  проективного класу  $K_0$  (в наших позначеннях  $(\Gamma_3^{(0)-})$ ) переходить в спінову (спіорну) орбіталь  $\Gamma_8^-$  проективного класу  $K_1$  (в наших позначеннях  $((\Gamma')_2^{(1)-})$ ).

Встановимо спочатку співвідношення сумісності незвідних проективних представлень для електронних збуджень без врахування і з врахуванням спіну електрона для кристалічного графіту вздовж лінії  $\Gamma - \Delta - A$  його зони Бріллюена [1].

### 2.1. Точка $\Delta$

Фактор-група групи хвильового вектора за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій в точці  $\Delta$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  ізоморфна точковій групі  $6mm$  ( $C_{6v}$ ), яка є гру-

пою симетрії еквівалентних напрямів в цій точці. Зірка хвильового вектора в точці  $\Delta$  містить два промені – два вектори, направлені вздовж осі  $\mathbf{k}_z$  ( $(\mathbf{k}_\Delta)_1 = -\mathbf{k}_z$  і  $(\mathbf{k}_\Delta)_2 = \mathbf{k}_z$  ( $0 < |\mathbf{k}_z| < |\mathbf{b}_1|/2$ )).

Легко бачити, що всі значення розрахованої за формулою (8) [1] фактор-системи  $\omega_{1,\Delta}(r_2, r_1)$ , котра визначається симетрійними властивостями просторової групи кристала, дорівнюють “+1”. Це означає, що  $\omega_{1,\Delta}(r_2, r_1) = \omega'_{(0)}(r_2, r_1)$ , тобто, фактор-система  $\omega_{1,\Delta}(r_2, r_1)$  є стандартною фактор-системою проективного класу  $K_0$  і всі однозначні представлення групи  $6mm$  ( $C_{6v}$ ) в точці  $\Delta$  співпадають з векторними. Перетворення спіорів – хвильових функцій станів з напівцілим спіном характеризуються двозначними представленнями, які повинні бути проективними представленнями звичайної групи симетрії [1]. Структуру двозначних представлень визначають фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$ , що відображають симетрійні перетворення спіорів, а точніше, описують перетворення їх спінових змінних.

Методика побудови фактор-систем  $\omega_2(r_2, r_1)$  і методика зведення її до стандартного вигляду  $\omega'_2(r_2, r_1)$  детально описані в розділі 5 роботи [1]. Побудована за цією методикою фактор-система  $\omega_2(r_2, r_1)$  для точкової групи  $6mm$  ( $C_{6v}$ ) представлена в табл. 2, а. Для побудови цієї фактор-системи було вибрано твірні елементи  $a = c_3$ ,  $b = i(u_2)_1$  і  $c = c_2$ , що задовольняють визначаючі

Таблиця 2. Фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$  для точки  $\Delta$  кристала графіту (просторова група симетрії  $R6_3/mmc (D_{6h}^4)$ , точкова –  $6mm (C_{6v})$ ) (а) та стандартна фактор-система  $\omega'_2(r_2, r_1)$ , що відповідає стандартному вигляду фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$  (б)

$\omega_2(r_2, r_1)$		$r_1$	$(\sigma_v)_1$ $(\sigma_v)_2$ $(\sigma_v)_3$						$(\sigma'_v)_1$ $(\sigma'_v)_2$ $(\sigma'_v)_3$					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		$r_2$	$e$	$c_3$	$c_3^2$	$i(u_2)_1$	$i(u_2)_2$	$i(u_2)_3$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$i(u'_2)_1$	$i(u'_2)_2$	$i(u'_2)_3$
$(\sigma_v)_1$	1	$e$	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>
	2	$c_3$	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>
	3	$c_3^2$	1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>
	4	$i(u_2)_1$	1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>
	5	$i(u_2)_2$	1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>
	6	$i(u_2)_3$	1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>
$(\sigma'_v)_1$	7	$c_2$	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>
	8	$c_6^5$	1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>
	9	$c_6$	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>
	10	$i(u'_2)_1$	1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>
	11	$i(u'_2)_2$	1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>
	12	$i(u'_2)_3$	1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>
		$u_2(r)$	1	-1	1	$i$	$i$	$i$	$i$	- $i$	- $i$	-1	-1	-1

a

$\omega'_2(r_2, r_1) = \omega'_{(1)}(r_2, r_1)$		$r_1$	a						b						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
		$r_2$	$e$	$c_3$	$c_3^2$	$i(u_2)_1$	$i(u_2)_2$	$i(u_2)_3$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$i(u'_2)_1$	$i(u'_2)_2$	$i(u'_2)_3$	
a	$a_1$	1	$e$	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>
		2	$c_3$	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>
		3	$c_3^2$	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>
	$a_2$	4	$i(u_2)_1$	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>
		5	$i(u_2)_3$	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>
		6	$i(u_2)_3$	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(12)</sub>	-1 <sub>(10)</sub>	-1 <sub>(11)</sub>	-1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(7)</sub>
b	$b_1$	7	$c_2$	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>
		8	$c_6^5$	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>	1 <sub>(5)</sub>
		9	$c_6$	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(3)</sub>	1 <sub>(1)</sub>	1 <sub>(2)</sub>	1 <sub>(5)</sub>	1 <sub>(6)</sub>	1 <sub>(4)</sub>
	$b_2$	10	$i(u'_2)_1$	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>
		11	$i(u'_2)_2$	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>
		12	$i(u'_2)_3$	1 <sub>(12)</sub>	1 <sub>(10)</sub>	1 <sub>(11)</sub>	1 <sub>(8)</sub>	1 <sub>(9)</sub>	1 <sub>(7)</sub>	-1 <sub>(6)</sub>	-1 <sub>(4)</sub>	-1 <sub>(5)</sub>	-1 <sub>(2)</sub>	-1 <sub>(3)</sub>	-1 <sub>(1)</sub>

б

Таблиця 3. Характери незвідних представлень подвійної групи  $(6mm)' (C'_{6v})$ 

$(6mm)' (C'_{6v})$	$e$	$q$	$c_3, qc_3^2$	$c_3^2, qc_3$	$3iu_2, 3qiu_2$	$c_2, qc_2$	$c_6^5, qc_6$	$c_6, qc_6^5$	$3iu'_2, 3qiu'_2$
$\Gamma_1 A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 A_3$	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1
$\Gamma_4 A_4$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$\Gamma_5 E_1$	2	2	-1	-1	0	2	-1	-1	0
$\Gamma_6 E_2$	2	2	-1	-1	0	-2	1	1	0
$\Gamma_7 E'_1$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$\Gamma_8 E'_2$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$\Gamma_9 E'_3$	2	-2	-2	2	0	0	0	0	0

Таблиця 4. Характери однозначних та двозначних незвідних представлень точки  $\Delta$ 

Проективний клас	Позначення незвідного проективного представлення		$6mm (C_{6v})$							
			$e$	$c_3$	$c_3^2$	$3iu_2$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$3iu'_2$
$K_0$	$\Delta_1^{(0)}$	$\Delta_1$	1	1	1	1	$\eta_k$	$\eta_k$	$\eta_k$	$\eta_k$
	$\Delta_2^{(0)}$	$\Delta_2$	1	1	1	-1	$\eta_k$	$\eta_k$	$\eta_k$	$-\eta_k$
	$\Delta_3^{(0)}$	$\Delta_3$	1	1	1	-1	$-\eta_k$	$-\eta_k$	$-\eta_k$	$\eta_k$
	$\Delta_4^{(0)}$	$\Delta_4$	1	1	1	1	$-\eta_k$	$-\eta_k$	$-\eta_k$	$-\eta_k$
	$\Delta_5^{(0)}$	$\Delta_5$	2	-1	-1	0	$2\eta_k$	$-\eta_k$	$-\eta_k$	0
	$\Delta_6^{(0)}$	$\Delta_6$	2	-1	-1	0	$-2\eta_k$	$\eta_k$	$\eta_k$	0
$K_1$	$(\Delta'_1)^{(1)}$	$\Delta_7(E'_1)$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}\eta_k$	$-\sqrt{3}\eta_k$	0
	$(\Delta'_2)^{(1)}$	$\Delta_8(E'_2)$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}\eta_k$	$\sqrt{3}\eta_k$	0
	$(\Delta'_3)^{(1)}$	$\Delta_9(E'_3)$	2	-2	2	0	0	0	0	0

$$\eta_k = e^{-\mathbf{k}\mathbf{a}_1/2} = e^{-i(\mathbf{k}\Delta)_1\mathbf{a}_1/2} = e^{-i(-\mathbf{k}_z)\mathbf{a}_1/2}.$$

співвідношення для подвійної групи  $(6mm)' (C'_{6v})$ :  $a^6 = e$ ,  $b^4 = e$ ,  $c^4 = e$ ,  $ab = qba^2$ ,  $ac = ca$ ,  $bc = qcb$ .

Зведено до стандартного вигляду цю фактор-систему – фактор-систему  $\omega'_2(r_2, r_1)$  зображено в табл. 2, б. В нижній частині табл. 2, а наведено значення коефіцієнтів  $u_2(r)$ , за допомогою яких фактор-система  $\omega_2(r_2, r_1)$  точкової групи  $6mm (C_{6v})$  зводиться до її стандартного вигляду  $\omega'_2(r_2, r_1)$ .

В табл. 3 зображені незвідні представлення подвійної групи  $(6mm)' (C'_{6v})$ , де представлення, що є додатковими до незвідних представлень звичайної групи  $6mm (C_{6v})$ , є для останньої проективними і такими, що належать проективному класу  $K_1$ . Це доводить, що фактор-система

$\omega'_2(r_2, r_1)$  дійсно є стандартною фактор-системою проективного класу  $K_1$  групи  $6mm (C'_{6v})$ , тобто,  $\omega'_2(r_2, r_1) = \omega'_{(1)}(r_2, r_1)$ , де в символі стандартної фактор-системи цифрою в його нижньому індексі в круглих дужках позначений її проективний клас. В наведеній табл. 2, б використана додаткова розбивка елементів симетрії групи  $6mm (C_{6v})$  на блоки  $a$  і  $b$  по горизонталі та блоки  $a(a_1, a_2)$  і  $b(b_1, b_2)$  по вертикалі. В табл. 2, б суцільними лініями виділені контури блоків для коефіцієнтів, що мають значення “-1”.

Характери незвідних представлень проективних класів  $K_0$  (звичайних однозначних або векторних) і  $K_1$  (двозначних проективних або спірних) для точки  $\Delta$  наведені в табл. 4. Додаткове виродження

Таблиця 5. Розрахунок співвідношень сумісності для електронних станів без врахування спіну електрона і з його врахуванням в точках  $\Gamma$  і  $A$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$

Позначення незвідного проективного представлення	$6/mmm (D_{6h})$															
	$e$	$c_3$	$c_3^2$	$3u_2$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$3u_2'$	$i$	$ic_3$	$ic_3^2$	$3iu_2$	$ic_2$	$ic_6^5$	$ic_6$	$3iu_2'$
$\Gamma_{eq}$	4	4	4	0	0	0	0	4	0	0	0	4	4	4	4	0
$A_{eq}$	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
$\Gamma_2^+$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$u_{1,A}(r)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$u_{1,A}(r)\Gamma_2^+$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_3^-$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
$u_{1,A}(r)\Gamma_3^-$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
$(\Gamma_2^+ + \Gamma_3^-)$	2	2	2	0	0	0	0	-2	0	0	0	2	-2	-2	-2	0
$u_{1,A}(r)(\Gamma_2^+ + \Gamma_3^-)$	2	2	2	0	0	0	0	-2	0	0	0	2	2	2	2	0
$A_1^{(5)}$	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
$2A_1^{(5)}$	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
$((\Gamma_7^{(1)})^+ (\Gamma_7^+))$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$((\Gamma_8^{(1)})^- (\Gamma_8^-))$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$((\Gamma_1^{(1)})^+ + ((\Gamma_2^{(1)})^-))$	4	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2\sqrt{3}$	$-2\sqrt{3}$	0
$u_{1,A}(r)((\Gamma_1^{(1)})^+ + ((\Gamma_2^{(1)})^-))$	4	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	0
$2(A_3^{(4)})$	8	4	-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

станів при врахуванні їх інваріантності до інверсії часу в точці  $\Delta$  відсутнє.

Сумісність незвідних проективних представлень для різних точок зони Бріллюена кристалічних структур певної просторової групи симетрії встановлюється за представленнями еквівалентності атомів в цих точках<sup>2</sup>.

Знайдемо співвідношення сумісності між проективними представленнями, що характеризують симетрію електронних  $\pi$ -зон без врахування спіну і з його врахуванням для кристалічного графіту між точками  $\Gamma$  і  $A$  його зони Бріллюена.

В роботі [1] показано, що стандартна фактор-система для коливальних і електронних станів без врахування спіну електрона для кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  (просторова група симетрії  $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$ , точкова група симетрії еквівалентних напрямків – група кристалічного класу  $6/mmm (D_{6h})$ ) в точці  $A$  його зони Бріллюена

належить проективному класу  $K_5$ , а стандартна фактор-система для електронних станів з врахуванням спіну електрона – проективному класу  $K_4$ . Це означає, що представлення проективного класу  $K_0$  для електронних станів без врахування спіну електрона в точці  $\Gamma$  переходять в представлення проективного класу  $K_5$  в точці  $A$ , а представлення проективного класу  $K_1$  для електронних станів з врахуванням спіну електрона в точці  $\Gamma$  [1] – в представлення проективного класу  $K_4$  в точці  $A$ . За якими саме проективними представленнями в точці  $A$  будуть перетворюватись коливальні або електронні стани без врахування спіну чи з цілим спіном і електронні стани з врахуванням спіну електрона – стани з напівцілим спіном, тобто, умови сумісності звичайних та проективних представлень точки  $\Gamma$  і проективних представлень точки  $A$  визначається за допомогою представлень еквівалентності атомів в точках  $\Gamma$  і  $A$ .

В табл. 5 наведені характери представлень еквівалентності в точках  $\Gamma$  і  $A$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$ , точкові групи симетрії екві-

<sup>2</sup> Зрозуміло, що це справедливо для орбіталей однакової просторової симетрії.

валентних напрямків в яких характеризуються однаковими точковими групами  $6/mmm (D_{6h})$  (взято з роботи [1]).

З табл. 5 неважко бачити, що однакові характеристики проективних представлень еквівалентності в точках  $\Gamma$  і  $A$  зони Бріллюена кристалічного графіту мають тільки елементи  $e$ ,  $c_3$ ,  $c_3^2$  і  $3iu_2$ . При цьому симетрія електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -орбіталей без врахування спіну електрона в точці  $\Gamma$  характеризується одновимірними представленнями, а в точці  $A$  – двовимірними проективними представленнями. Це означає, що невироджені в точці  $\Gamma$  валентні електронні  $\pi$ -зони (зони  $\Gamma_3^-$  і  $\Gamma_2^+$ ) і невироджені  $\pi^*$ -зони провідності (також зони  $\Gamma_2^+$  і  $\Gamma_3^-$ ) в точці  $A$  об'єднуються попарно в двократно вироджені електронні зони, симетрія яких характеризується проективними представленнями з характеристиками, що визначаються сумами характеристик представлень для елементів зі спільними відмінними від нуля однаковими характеристиками в представленнях еквівалентності для точок  $\Gamma$  і  $A$ .

З табл. 5 (із врахуванням табл. 9 [1]) легко бачити, що невироджені орбіталі валентних  $\pi$ -зон без врахування спіну електрона в точці  $\Gamma$   $\Gamma_3^-$  і  $\Gamma_2^+$  проективного класу  $K_0$ , а також невироджені орбіталі  $\pi^*$ -зон провідності  $\Gamma_2^+$  і  $\Gamma_3^-$ , попарно об'єднуються в двократно вироджені орбіталі симетрії  $A_1^{(5)}$  проективного класу  $K_5$ .

В табл. 5 також наведені характеристики проективних представлень двократно вироджених спінових (спіночних) орбіталей з врахуванням спіну електрона в точці  $\Gamma$  – орбіталей  $((\Gamma')_1^{(1)})^+ \equiv \Gamma_7^+$  і  $((\Gamma')_2^{(1)})^- \equiv \Gamma_8^-$ , симетрія яких характеризується проективними представленнями проективного класу  $K_1$ . Стандартна фактор-система для спіночних станів в точці  $A$  є стандартною фактор-системою проективного класу  $K_4$ , всі проективні представлення в якому чотирирівні. Тобто, вказані вище двократно вироджені спіночні орбіталі в точці  $A$  також повинні об'єднуватись в чотирикратно вироджені. За вищевикладеною процедурою знаходження характеристик проективних представлень двократно вироджених орбіталей за допомогою характеристик представлень еквівалентності в точках  $\Gamma$  і  $A$  неважко знайти характеристики цих чотирикратно вироджених орбіталей – це, як представлено в табл. 5, характеристики чотирирівнірного спіночного проективного представле-

ння  $(A')_3^{(4)}$  (взято з робіт [1, 2]) проективного класу  $K_4$ .

Аналогічним шляхом можна послідовно обчислити співвідношення сумісності незвідних проективних представлень не відразу від точки  $\Gamma$  до точки  $A$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma-C$ , а послідовно – від точки  $\Gamma$  до проміжної точки  $\Delta$ , а потім від точки  $\Delta$  до точки  $A$ . В табл. 6 для такого розрахунку наведено значення характеристик представлення еквівалентних атомів в точці  $\Delta$  – представлення  $\Delta_{eq}$ , принагідно, представлень  $\Delta_r$  і  $\Delta_{vib}$  для розрахунку коливальних станів в точці  $\Delta$ , представлень  $\Delta_z$ ,  $\Delta_\pi$ ,  $D_{1/2}^+$ ,  $\Delta'_z$  і  $\Delta'_\pi$ , а на рис. 1 зображено діаграму, що визначає сумісність незвідних проективних представлень просторової групи  $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$  в напрямку  $\Gamma - A$  відповідної цій групі зони Бріллюена.

На рис. 2 схематично зображено дисперсію енергетичних електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -зон без врахування спіну електрона (а) і з його врахуванням (б), відповідно, в зоні Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma-C$  вздовж лінії  $\Gamma - \Delta - A$ .

Як можна бачити з рис. 2 і з проведеного детальшого теоретико-групового розгляду, спінальних розщеплень електронних збуджень в цьому напрямку – найбільш симетричному напрямку вздовж осі  $k_z$  зони Бріллюена, для кристалічного графіту не очікується. З врахуванням спіну електрона в напрямку  $\Gamma - \Delta - A$  для кожної точки зростає вдвічі тільки кратність виродження

Таблиця 6. Розрахунок характеристик проективних представлень без врахування спіну електрона і з його врахуванням в точці  $\Delta$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma-C$

Позначення незвідного проективного представлення	$6mm (C_{6v})$							
	$e$	$c_3$	$c_3^2$	$3iu_2$	$c_2$	$c_6^5$	$c_6$	$3iu'_2$
$\Delta_{eq}$	4	4	4	4	0	0	0	0
$\Delta_r$	3	0	0	1	-1	2	2	1
$\Delta_{vib}$	12	0	0	4	0	0	0	0
$\Delta_z$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Delta_\pi$	4	4	4	4	0	0	0	0
$D_{1/2}^+$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
$\Delta'_z$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
$\Delta'_\pi = \Delta_{eq} \otimes \Delta'_z$	8	4	-4	0	0	0	0	0

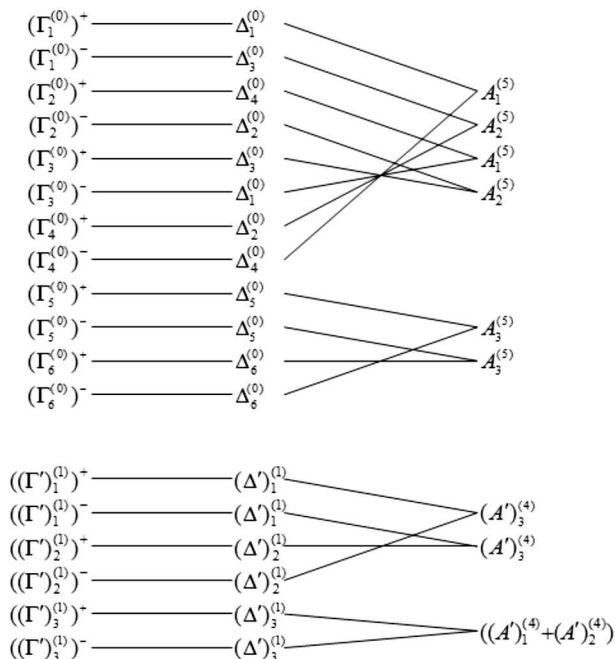


Рис. 1. Діаграма сумісності незвідних проективних представлень групи  $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$  в зоні Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  вздовж лінії  $\Gamma - \Delta - A$

електронних станів, яка припустима для представлень цієї точки.

На рис. 3 якісно представлена енергетична дисперсія електронних збуджень для лінії  $K - P - H$  зони Бріллюена кристалічного графіту без врахування спіну електрона (а) і з врахуванням спіну електрона (б) (взято з роботи [2]).

Як видно з рис. 3, вздовж лінії  $K - P - H$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  виникає ціла низка спінзалежних розщеплень, причини виникнення яких детально обґрунтовані в [3] за допомогою теоретико-групових методів, заснованих на розгляді проективних представлень просторових груп симетрії. Для цих представлень за вперше проведеною побудовою фактор-систем визначені їх проективні класи. Енергії спінзалежних розщеплень визначаються енергією спін-орбітальної взаємодії, що для атомів вуглецю є малою і оцінюється лише в 1,0–1,5 меВ [3]. Внаслідок цього для зображення спінзалежних розщеплень, які є принциповими розщепленнями для визначення тонкої енергетичної структури електронних станів, на кривих дисперсії на рис. 3 енергії спінзалежних розщеплень збільшено у  $10^3$  разів.

## 2.2. Точка U

На рис. 4 зображена дисперсія електронних збуджень вздовж лінії  $M - U - L$  зони Бріллюена кристалічного графіту без врахування спіну електрона (а) і з врахуванням спіну електрона (б), що відповідає кількісним розрахункам [5, 6].

Умови сумісності незвідних представлень в точках  $\Gamma$  і  $M$  зони Бріллюена для кристалічного графіту і одношарового графену тривіальні. Представлення орбіталей  $(\Gamma_2^{(0)})^+(\Gamma_2^+)$  і  $(\Gamma_3^{(0)})^-(\Gamma_3^-)$  для точок  $\Gamma$  відповідних зон Бріллюена і в кристалічному графіті, і в одношаровому графені без врахування спіну електрона переходять в точках  $M$  із збереженням парності в представлення  $(M_2^{(0)})^+(M_2^+)$  і  $(M_3^{(0)})^-(M_3^-)$ , відповідно, а представлення спінових  $\pi$ -орбіталей  $((\Gamma')_1^{(0)})^+(\Gamma_7^+)$  і  $((\Gamma')_2^-(\Gamma_8^-)$  в точках  $\Gamma$  переходять, відповідно, в представлення спінових  $\pi$ -орбіталей  $((M')^{(1)})^+(M_5^+)$  і  $((M')^{(1)})^-(M_5^-)$  в точках  $M$  (взято з роботи [2]).

В точці  $U$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  фактор-група групи хвильового вектора за інваріантною підгрупою трансляцій ізоморфна точковій групі симетрії  $mm (C_{2v})$ , яка для точки  $U$  є точковою групою симетрії еквівалентних напрямків. Зірка хвильового вектора в точці  $U$  для кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  містить шість променів:  $(\mathbf{k}_U)_1 = -\mathbf{k}_z - (1/2)\mathbf{b}_3$ ,  $(\mathbf{k}_U)_2 = -\mathbf{k}_z + (1/2)\mathbf{b}_2$ ,  $(\mathbf{k}_U)_3 = -\mathbf{k}_z - (1/2)(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)$ ,  $(\mathbf{k}_U)_4 = \mathbf{k}_z - (1/2)\mathbf{b}_3$ ,  $(\mathbf{k}_U)_5 = \mathbf{k}_z + (1/2)\mathbf{b}_2$  і  $(\mathbf{k}_U)_6 = \mathbf{k}_z - (1/2)(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)$ ,  $(0 < |\mathbf{k}_z| < |\mathbf{b}_1|/2)$ .

З шести променів зірки хвильового вектора точки  $U$  для зони Бріллюена кристалічного графіту розглянемо промінь  $(\mathbf{k}_U)_1$  (промінь точки  $U_1$ ), для якого елементами симетрії, що переводять цей промінь в еквівалентний, утворюючи точкову групу симетрії  $mm (C_{2v})$ , є елементи  $e$ ,  $i(u_2)_1$ ,  $c_2$  та  $i(u'_2)_1$ . У ролі твірних елементів цієї групи  $mm (C_{2v})$  виберемо елементи  $a = i(u_2)_1 ((\sigma_v)_1)$  і  $b = c_2$ . При такому виборі твірних елементів враховується принцип композиції, відповідно до якого група  $mm (C_{2v})$  може бути представлена як прямий добуток груп  $mm = m \otimes 2 (C_{2v} = C_s \otimes C_2)$ .

Скориставшись визначаючими співвідношеннями для групи  $mm (C_{2v})$ , обчислимо всі значення фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$ . Зрозуміло, що за визначаючі співвідношення при цьому повинні бути взя-



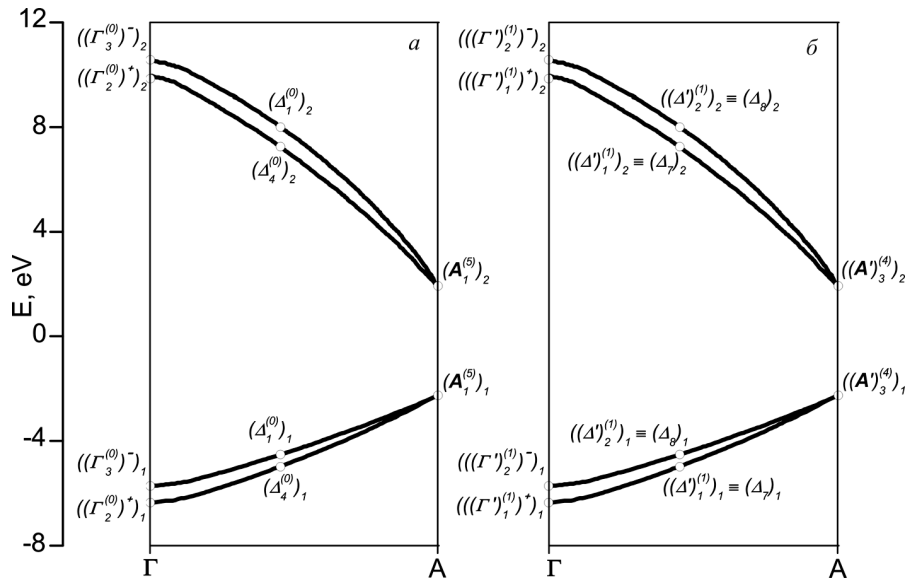


Рис. 2. Дисперсія енергетичних електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ -C вздовж лінії  $\Gamma - \Delta - A$  без врахування спіну електрона (а) і з врахуванням спіну електрона (б)

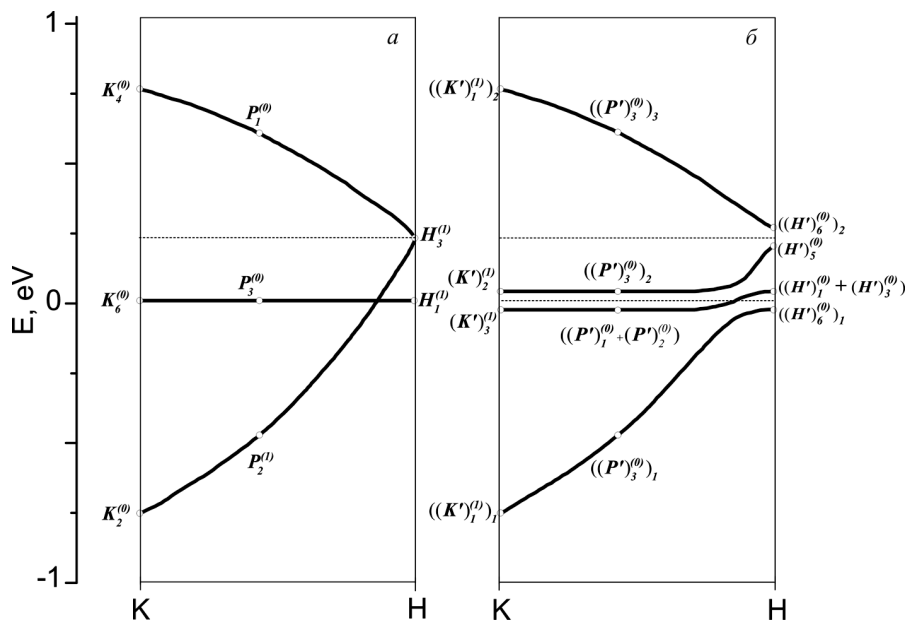


Рис. 3. Дисперсія енергетичних електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ -C вздовж лінії  $K - P - H$  без врахування спіну електрона (а) і з врахуванням спіну електрона (б)

ті визначаючи співвідношення для подвійної групи  $(mm)' (C'_{2v})$ :  $a^4 = e$ ,  $b^4 = e$ ,  $ab = qba$ .

Розрахована за детально описаною в роботі [1] методикою фактор-система  $\omega_2(r_2, r_1)$ , що описує

перетворення спінових змінних у точковій групі симетрії  $mm (C_{2v})$ , наведена в табл. 7, а. Ця фактор-система відноситься до проективного класу  $K_1$ , оскільки для неї  $\alpha = -1$ ,  $\beta = 1$  і  $\gamma = 1$

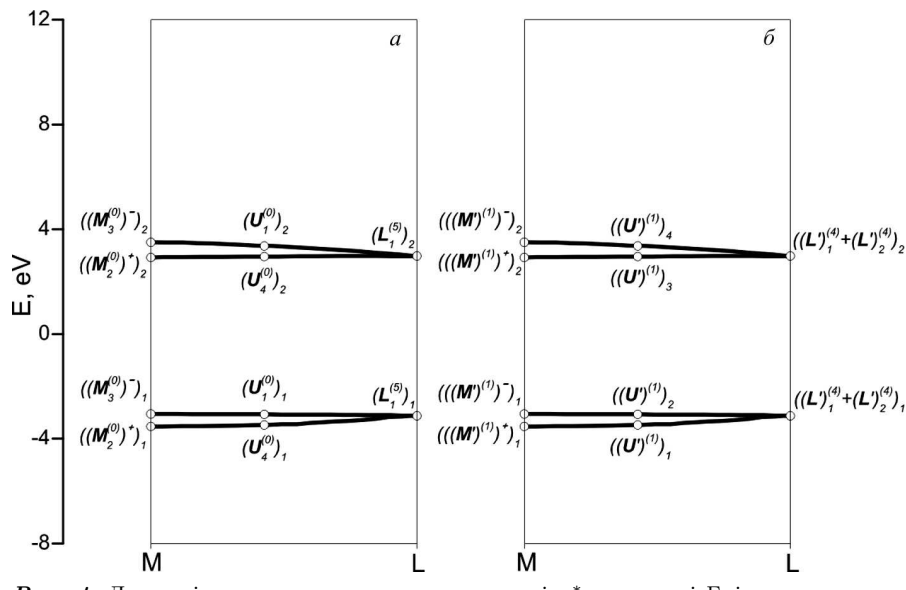


Рис. 4. Дисперсія енергетичних електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ -C вздовж лінії  $M - U - L$  без врахування спіну електрона (а) і з врахуванням спіну електрона (б)

Таблиця 7. Фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$  для точки  $U$  кристала графіту (просторова група симетрії  $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$ , точкова –  $6mm (C_{2v})$ ) (а) та стандартна фактор-система  $\omega'_2(r_2, r_1)$ , що відповідає стандартному вигляду фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$  (б)

$\omega_2(r_2, r_1)$	$r_1$		$(\sigma_v)_1$		$(\sigma'_v)_1$	
	$r_2$	$r_1$	1	2	3	4
$b^0 a^0$	1	$e$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$
$(\sigma_v)_1$	$b^0 a^1$	2	$i(u_2)_1$	$1_{(2)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(4)}$
	$b^1 a^0$	3	$c_2$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$	$-1_{(1)}$
$(\sigma'_v)_1$	$b^1 a^1$	4	$i(u'_2)_1$	$1_{(4)}$	$-1_{(3)}$	$1_{(2)}$
	$u_2(r)$		1	$i$	$i$	$-1$

а

$\omega'_2(r_2, r_1) = \omega'_{(1)}(r_2, r_1)$	$r_1$		$(\sigma_v)_1$		$(\sigma'_v)_1$	
	$r_2$	$r_1$	1	2	3	4
		$e$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$
$(\sigma_v)_1$	2	$i(u_2)_1$	$1_{(2)}$	$1_{(1)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(3)}$
	3	$c_2$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$
$(\sigma'_v)_1$	4	$i(u'_2)_1$	$1_{(4)}$	$1_{(3)}$	$-1_{(2)}$	$-1_{(1)}$

б

[1]. Нижніми індексами біля значень коефіцієнтів фактор-системи  $\omega_2(r_2, r_1)$ , як і у вищезазначених аналогічного типу фактор-систем, представлено таблицю множення елементів у даному випадку точкової групи симетрії  $6mm (C_{2v})$  (числами в дужках вказані цифрові позначення елементів, які відповідають добуткам  $r_2 r_1$ ).

За допомогою коефіцієнтів  $u_2(r)$ , що наведені в нижній частині табл. 7, а, фактор система  $\omega_2(r_2, r_1)$  зводиться до  $p$ -еквівалентного блоково-симетричного вигляду, який відповідає означенню

стандартної фактор-системи [1] – фактор-системи  $\omega'_2(r_2, r_1)$ . Цю стандартну фактор-систему групи  $6mm (C_{2v})$  проективного класу  $K_1$  представлено в табл. 7, б. Саме значення коефіцієнтів  $u_2(r)$  визначають проективні спінові представлення груп симетрії і значення цих коефіцієнтів, до того ж, однакові для однакових елементів  $r$ , які входять до різних точкових груп [2].

У табл. 8 представлені характери незвідних представлень подвійної групи  $(6mm)' (C'_{2v})$ , додаткові однозначні представлення якої (додатково-

ві до векторних однозначних представлень групи  $mm(C_{2v})$  і є двозначними (спінорними) представленнями групи  $mm(C_{2v})$ . Це лише одне представлення проективного класу  $K_1$  – представлення  $\Gamma_5(E')$ .

Характери незвідних представлень точки  $U$  проективних класів  $K_0$  (звичайних однозначних або векторних) і  $K_1$  (двозначного проективного або спінорного) наведені в табл. 9.

В [1] показано, що стандартна фактор-система для коливальних і електронних станів без врахування спіну електрона для кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  (просторова група симетрії  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ ) в точці  $L$  його зони Бріллюена, як і в точці  $A$ , належить проективному класу  $K_5$ , а стандартна фактор-система для електронних станів з врахуванням спіну електрона, знову, як в точці  $A$  – проективному класу  $K_4$ . Це означає, що представлення проективного класу  $K_0$  для електронних станів без врахування спіну електрона в точці  $M$  переходять в представлення проективного класу  $K_5$  в точці  $L$ , а представлення проективного класу  $K_1$  для електронних станів з врахуванням спіну електрона в точці  $M$  [1] – в представлення проективного класу  $K_4$  в точці  $L$ . За якими саме представленнями в точці  $L$  будуть перетворюватись коливальні або електронні стани без врахування спіну чи з цілим спіном і електронні стани з врахуванням спіну електрона – стани з напівцілим спіном, інакше кажучи, умови сумісності звичайних та проективних представлень точки  $M$  і проективних представлень точки  $L$  знову таки визначається за допомогою представлень еквівалентності атомів в точках  $M$  і  $L$ .

В табл. 10 наведені характери представлень еквівалентності в точках  $M$  і  $L$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$ , точкові групи симетрії еквівалентних напрямків в яких характеризуються однаковими точковими групами  $mmm(D_{2h})$  (взято з роботи [1]).

З табл. 10 легко бачити, що однакові характери проективних представлень еквівалентності в точках  $M$  і  $L$  зони Бріллюена кристалічного графіту мають тільки елементи симетрії  $e$  і  $i(u_2)_1$ . При цьому симетрія електронних  $\pi$ - і  $\pi^*$ -орбіталей без врахування спіну електрона в точці  $M$  характеризується одновимірними представленнями, а в точці  $L$  – двовимірними проективними представленнями. Це значить, що невироджені в точці  $M$

валентні електронні  $\pi$ -зони (зони  $(M_3^{(0)})^-$  ( $M_3^-$ ) і  $(M_2^{(0)})^+$  ( $M_2^+$ )) і невироджені  $\pi^*$ -зони провідності (також  $(M_2^{(0)})^+$  і  $(M_3^{(0)})^-$ ) в точці  $L$  об'єднуються попарно в двократно вироджені електронні зони, симетрія яких характеризується проективними представленнями з характеристиками, що визначаються, як це було і для точок  $\Gamma$  і  $A$ , сумами характерів представлень для елементів зі спільними відмінними від нуля однаковими характеристиками в представленнях еквівалентності для точок  $M$  і  $L$ .

З табл. 10 (із врахуванням табл. 8 і табл. 9 в роботі [1]) також неважко бачити, що невироджені орбіталі валентних  $\pi$ -зон без врахування спіну електрона в точці  $M$  ( $(M_3^{(0)})^-$  і  $(M_2^{(0)})^+$  проективного класу  $K_0$ , а також невироджені орбіталі  $\pi^*$ -зон провідності  $(M_2^{(0)})^+$  і  $(M_3^{(0)})^-$ , попарно об'єднуються в двократно вироджені орбіталі симетрії  $L_1^{(5)}$  проективного класу  $K_5$ .

В табл. 10 також наведені характери проективних представлень двократно вироджених спінорних орбіталей з врахуванням спіну електрона в точці  $M$  – орбіталей  $((M')^{(1)})^+$  і  $((M')^{(1)})^-$ , си-

Таблиця 8. Характери незвідних представлень подвійної групи  $(mm)'$  ( $C'_{2v}$ )

$(6/mmm)'$	$(C'_{6v})$	$e$	$q$	$i(u_2)_1,$ $qi(u_2)_1$	$c_2,$ $qc_2$	$i(u'_2)_1,$ $qi(u'_2)_1$
$\Gamma_1$	$A_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	$A_2$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	$B_1$	1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	$B_2$	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	$E'$	2	-2	0	0	0

Таблиця 9. Характери однозначних та двозначних незвідних представлень точки  $U$

Проективний клас	Позначення незвідного проективного представлення	$mm(C_{2v})$			
		$e$	$i(u_2)_1$	$c_2$	$i(u'_2)_1$
$K_0$	$U_1^{(0)}$ $U_1$	1	1	$\eta_k$	$\eta_k$
	$U_2^{(0)}$ $U_2$	1	-1	$\eta_k$	$-\eta_k$
	$U_3^{(0)}$ $U_3$	1	-1	$-\eta_k$	$\eta_k$
	$U_4^{(0)}$ $U_4$	1	1	$-\eta_k$	$-\eta_k$
$K_1$	$(U')^{(1)}$ $U_5(E')$	2	0	0	0

$$\eta_k = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1/2} = e^{-i(\mathbf{k}U)_1\mathbf{a}_1/2} = e^{-i(-\mathbf{k}_z)\mathbf{a}_1/2}.$$

Таблиця 10. Розрахунок співвідношень сумісності для електронних станів без врахування спіну електрона і з його врахуванням в точках  $M$  і  $L$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$

Позначення незвідного проективного представлення	$mmm (D_{2h})$								
	$e$	$(u_2)_1$	$c_2$	$(u'_2)_1$	$i$	$i(u_2)_1$	$ic_2$	$i(u'_2)_1$	
$M_{eq}$	4	0	0	4	0	4	4	0	
$L_{eq}$	4	0	0	0	0	4	0	0	
$(M_2^{(0)})^+ (M_2^+)$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
$(M_3^{(0)})^- (M_3^-)$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
$L_1^{(5)}$	2	0	0	0	0	2	0	0	
$D_{1/2}^+$	2	0	0	0	2	0	0	0	
$((M')^{(1)})^+ = (M_2^{(0)})^+ \otimes D_{1/2}^+$	2	0	0	0	2	0	0	0	
$((M')^{(1)})^- = (M_3^{(0)})^- \otimes D_{1/2}^+$	2	0	0	0	-2	0	0	0	
$P_1^{(4)}$	2	2	0	0	0	0	0	0	
$P_2^{(4)}$	2	-2	0	0	0	0	0	0	
$(L')_1^{(4)}$	2	$2i$	0	0	0	0	0	0	
$(L')_2^{(4)}$	2	$-2i$	0	0	0	0	0	0	
$((L')_1^{(4)} + (L')_2^{(4)})$	4	0	0	0	0	0	0	0	

метрія яких характеризується проективними представленнями проективного класу  $K_1$ . Стандартна фактор-система для спінових станів в точці  $L$  належить проективному класу  $K_4$  (взято з робіт [1, 2]), всі проективні представлення в якому із врахуванням інваріантності енергетичних електронних станів до інверсії часу чотиривимірні.

В табл. 10 також приведені характери проективних представлень проективного класу  $K_4$  – представлень  $P_i^{(4)}$ , що відповідають стандартній фактор-системі проективного класу  $K_4$ , і характери проективних представлень точки  $L$  зони Бріллюена кристалічного графіту  $\gamma$ - $C$  – представлень  $L_i^{(4)}$ . Зв'язок між ними визначається за формулою (9) [2] і також представлений в табл. 17 [2].

З табл. 10 неважко бачити, що двократно вироджена спірна орбіталь в точці  $M$  – орбіталь  $((M')^{(1)})^+$  переходить в двократно вироджену спірну орбіталь  $(L')_1^{(4)}$  в точці  $L$ , а двократно вироджена спірна орбіталь в точці  $M$  – орбіталь  $((M')^{(1)})^-$  переходить в двократно вироджену спірну орбіталь  $(L')_2^{(4)}$  в точці  $L$ . При цьому двократно вироджені дві спірні орбіталі в точці  $L$  – орбіталі  $(L')_1^{(4)}$  і  $(L')_2^{(4)}$  внаслідок інваріантності

електронних станів до інверсії часу (взято з роботи [1]) в точці  $L$  для валентних  $\pi$ -зон і  $\pi^*$ -зон провідності попарно об'єднуються в чотирикратно вироджені об'єднані спірні орбіталі  $((L')_1^{(4)} + (L')_2^{(4)})$ .

### 3. Висновки

З роботи можна зробити такі висновки:

1. Вперше для кристалічного графіту (просторова група симетрії  $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$ ) та одношарового графену (диперіодична просторова група  $P6/mmm (DG80)$ ) надано симетрійний теоретико-груповий аналіз тонкої структури електронних  $\pi'$ -зон з урахуванням спіну електрона, який визначає невелике спин-залежне розщеплення або принципове об'єднання електронних станів, включаючи симетрію станів перехідних точок  $\Delta$  і  $U$  в напрямках  $\Gamma - \Delta - A$  і  $M - U - L$  його зони Бріллюена.

2. Представлено кореляцію електронних збуджень кристалічного графіту з урахуванням спіну електрона зі спірними збудженнями одношарового графену.

3. Детально проаналізовано за допомогою теоретико-групових методів принципове існування розщеплень електронних станів, що виникає при

врахуванні спіну електрона навіть при незначній енергії спін-орбітальної взаємодії, або принципове об'єднання електронних станів, при якому реалізується тільки збільшення їх кратності виродження.

1. В.О. Губанов, А.П. Науменко, М.М. Білий, І.С. Доценко, О.М. Навозенко, М.М. Сабов, Л.А. Булавін. Кореляція енергетичних спектрів коливальних і електронних збуджень та їхня дисперсія в графіті та графені. *УФЖ* **63** (5), 431 (2018).
2. В.О. Губанов, А.П. Науменко, М.М. Білий, І.С. Доценко, М.М. Сабов, М.С. Яхненко, Л.А. Булавін. Енергетичні спектри електронних збуджень в графіті і графені: врахування електронного спіну та симетрії до інверсії часу. *УФЖ* **65** (4), 339 (2020).
3. M.I. Katsnelson. *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (Cambridge Univ. Press, 2012) [ISBN-13: 978-0521195409; ISBN-10: 052119540].
4. E.A. Wood. The 80 diaperiodic groups in three dimensions. *Bell System Techn. J.* **43** (1), 541 (1964).
5. E. Doni, G. Pastori Parravicini. Energy Bands and Optical Properties of Hexagonal Boron Nitride and Graphite. *Nuovo Cimento B* **64** (1), 117 (1969).
6. Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. *Електронные состояния и оптические переходы в твердых телах* (Наука, 1982) [ISBN: 0080168469].

Одержано 16.12.19

V.O. Gubanov, A.P. Naumenko,  
I.S. Dotsenko, M.M. Sabov, D.V. Gryn, L.A. Bulavin

FINE SPIN-DEPENDENT SPLITTING  
OF ELECTRONIC EXCITATIONS AND THEIR  
DISPERSION IN SINGLE-LAYER  
GRAPHENE AND GRAPHITE

S u m m a r y

The dispersion dependences of electronic excitations in single-layer graphene and crystalline graphite have been studied taking the electron spin into consideration. Compatibility conditions for two-valued irreducible projective representations characterizing the symmetry of spinor excitations in the above structures and the distributions of spinor quantum states over projective classes and irreducible projective representations at all high-symmetry points in the corresponding Brillouin zones are determined for the first time. The principal existence of the spin-dependent splitting (or merging) of the electronic energy states, in particular, the electronic  $\pi$ -bands at the Dirac points, is established. The magnitude of spin-dependent splitting can be significant, e.g., for the transition-metal chalcogenides belonging to the same spatial symmetry group as crystalline graphite. However, because of the weak spin-orbit interaction for carbon atoms, it turns out small for all carbon structures including single-layer graphene and crystalline graphite.