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)

УДК 535.3; 530.1:512.54

ТОНКЕ СПІНЗАЛЕЖНЕ РОЗЩЕПЛЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ ТА ЇХНЯ ДИСПЕРСІЯ В ОДНОШАРОВОМУ ГРАФЕНІ І ГРАФІТІ[1]

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 спінорних збуджень у зазначених вище структурах, та розподіли спінорних 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 π-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: спінорні 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 прективних 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 π-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 (спінорними) 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-

[1] 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).

жливість 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 ∼1,0–1,5 меВ [3].

Зваживши на те, що основою електронних "скелетів", зокрема, гексагонального нітриду бора (h-BN або γ-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 ґраток також, як і у кристалічному графіті описується просторовою групою $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4), а енергії їх спін-орбітальних взаємодій для відповідних π-зон значно більші, ніж для вуглецевих π-зон, ми вирішили детальніше розглянути якісний характер впливу електронного спіну на структуру електронних π-зон і дисперсію π-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 γ-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 γ-C, і в одношаровому графені $C_{L,1}$ ми розглядаємо тільки збудження електронних π-зон, хвильові функції яких ортогональні хвильовим функціям sp^2-гібридизованих σ-зон (sp^2-гібридизованих зон σ-електронів).

Для визначення характерів проективних представлень D_π, що описують симетрію електронних станів без врахування спіну електрона у точці D відповідної зони Бріллюена, нами використано формули (1)–(18) [1], а для знаходження характерів проективних представлень D'_π, які визначають симетрію електронних станів із врахуванням спіну електрона – формули (2)–(8) [2]. Належність проективних представлень груп хвильового вектора просторових груп симетрії i-му проективному 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 проективними представленнями D_π і D'_π, 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

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

де $D^+_{1/2}$ – парне двовимірне (спінорне) проективне представлення групи обертань для квантового числа повного моменту електрона $j = 1/2$, характери для повороту на кут ϕ якого визначаються за формулою [2]

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

Так, у точках Γ 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)) точкові групи симетрії еквівалентних напрямків однакові – це групи $6/mmm$ (D_{6h}), які співпадають з групами кристалічного і макромолекулярного класів, відповідно.

Симетрія валентної зони (π-зони) одношарового графену $C_{L,1}$ в центрі його зони Бріллюена, в точці Γ, для електронних станів без врахування спіну електрона визначається представленням $\Gamma_3^-(A_3^-)$ точкової групи $6/mmm$ (D_{6h}) (найвища за енергією зв'язуюча π-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 π^*-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 π-орбіталі першого і другого кристалографічно 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 Γ у кристалічному графіті γ-C (без врахування спіну електрона) також, як і у одношаровому графені $C_{L,1}$, має симетрію $\Gamma_3^-(A_3^-)$, а

Таблиця 1. **Характери одноозначних незвідних представлень $(\Gamma_2^{(0)})^+$ (Γ_2^+) і $(\Gamma_3^{(0)})^-(\Gamma_3^-)$ (проективний клас K_0), спінорного 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	$(\Gamma_2^{(0)})^+$ Γ_2^+	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	$(\Gamma_3^{(0)})^-$ Γ_3^-	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
	$(\Gamma_2^{(0)})^+ \otimes D_{1/2}^+ = ((\Gamma')_1^{(1)})^+$ $(\Gamma_2^+ \otimes D_{1/2}^+ = \Gamma_7^+)$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma_3^{(0)})^- \otimes D_{1/2}^+ = ((\Gamma')_2^{(1)})^-$ $(\Gamma_3^- \otimes D_{1/2}^+ = \Gamma_8^-)$	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 π-зона має симетрію $\Gamma_2^+(A_2^+)$. Нижча за енергією π^*-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 π^*-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 Γ_2^+ проективного класу K_0 (в наших позначеннях $(\Gamma_2^{(0)})^+$ переходить в спінову (спінорну) орбіталь Γ_7^+ проективного класу K_1 (в наших позначеннях $((\Gamma')_1^{(1)})^+$), а безспінова орбіталь Γ_3^- проективного класу K_0 (в наших позначеннях $(\Gamma_3^{(0)})^-$) переходить в спінову (спінорну) орбіталь Γ_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 Δ

Фактор-група групи хвильового вектора за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій в точці Δ зони Бріллюена кристалічного графіту γ-C ізоморфна точковій групі $6mm$ (C_{6v}), яка є групою симетрії еквівалентних напрямів в цій точці. Зірка хвильового вектора в точці Δ 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 Δ співпадають з векторними. Перетворення спінорів – 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 спінорів, 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, *a*. 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 Δ кристала графіту (просторова група симетрії $P6_3/mmc$ (D^4_{6h}), точкова – $6mm$ (C_{6v})) (a) 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_2 \ r_1	1 e	2 c_3	3 c_3^2	$(\sigma_v)_1$ 4 $i(u_2)_1$	$(\sigma_v)_2$ 5 $i(u_2)_2$	$(\sigma_v)_3$ 6 $i(u_2)_3$	7 c_2	8 c_6^5	9 c_6	$(\sigma'_v)_1$ 10 $i(u'_2)_1$	$(\sigma'_v)_2$ 11 $i(u'_2)_2$	$(\sigma'_v)_3$ 12 $i(u'_2)_3$
	1	e	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$
	2	c_3	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$1_{(8)}$	$-1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$-1_{(11)}$
	3	c_3^2	$1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(2)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$-1_{(9)}$	$-1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$
$(\sigma_v)_1$	4	$i(u_2)_1$	$1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(7)}$	$-1_{(8)}$	$-1_{(9)}$
$(\sigma_v)_2$	5	$i(u_2)_2$	$1_{(5)}$	$-1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$-1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$-1_{(8)}$
$(\sigma_v)_3$	6	$i(u_2)_3$	$1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$-1_{(8)}$	$-1_{(9)}$	$1_{(7)}$
	7	c_2	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$-1_{(9)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$-1_{(6)}$
	8	c_6^5	$1_{(8)}$	$-1_{(9)}$	$-1_{(7)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$-1_{(11)}$	$-1_{(2)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$
	9	c_6	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$-1_{(11)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$
$(\sigma'_v)_1$	10	$i(u'_2)_1$	$1_{(10)}$	$-1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$-1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(3)}$
$(\sigma'_v)_2$	11	$i(u'_2)_2$	$1_{(11)}$	$-1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(9)}$	$-1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(5)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$1_{(2)}$
$(\sigma'_v)_3$	12	$i(u'_2)_3$	$1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$-1_{(7)}$	$1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$
		$u_2(r)$	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_2 \ r_1	*a* 1 e	2 c_3	3 c_3^2	4 $i(u_2)_1$	5 $i(u_2)_2$	6 $i(u_2)_3$	*b* 7 c_2	8 c_6^5	9 c_6	10 $i(u'_2)_1$	11 $i(u'_2)_2$	12 $i(u'_2)_3$
a	a_1	1	e	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$
		2	c_3	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$
		3	c_3^2	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$
	a_2	4	$i(u_2)_1$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$-1_{(10)}$	$-1_{(11)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(7)}$	$-1_{(8)}$	$-1_{(9)}$
		5	$i(u_2)_3$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$-1_{(11)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$-1_{(9)}$	$-1_{(7)}$	$-1_{(8)}$
		6	$i(u_2)_3$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$-1_{(12)}$	$-1_{(10)}$	$-1_{(11)}$	$-1_{(8)}$	$-1_{(9)}$	$-1_{(7)}$
b	b_1	7	c_2	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$
		8	c_6^5	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(2)}$	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$	$1_{(5)}$
		9	c_6	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(3)}$	$1_{(1)}$	$1_{(2)}$	$1_{(5)}$	$1_{(6)}$	$1_{(4)}$
	b_2	10	$i(u'_2)_1$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(2)}$	$-1_{(3)}$
		11	$i(u'_2)_2$	$1_{(11)}$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$1_{(8)}$	$-1_{(5)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$	$-1_{(2)}$
		12	$i(u'_2)_3$	$1_{(12)}$	$1_{(10)}$	$1_{(11)}$	$1_{(8)}$	$1_{(9)}$	$1_{(7)}$	$-1_{(6)}$	$-1_{(4)}$	$-1_{(5)}$	$-1_{(2)}$	$-1_{(3)}$	$-1_{(1)}$

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	$3iu'_2$, $3qiu'_2$
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1
Γ_3	A_3	1	1	1	1	–1	1	1	1	–1
Γ_4	A_4	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1	1
Γ_5	E_1	2	2	–1	–1	0	2	–1	–1	0
Γ_6	E_2	2	2	–1	–1	0	–2	1	1	0
Γ_7	E'_1	2	–2	1	–1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
Γ_8	E'_2	2	–2	1	–1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
Γ_9	E'_3	2	–2	–2	2	0	0	0	0	0

Таблиця 4. **Характери однозначних та двозначних незвідних представлень точки Δ**

Проек-тивний 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	$\Delta_1^{(0)}$	Δ_1	1	1	1	1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
	$\Delta_2^{(0)}$	Δ_2	1	1	1	-1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$
	$\Delta_3^{(0)}$	Δ_3	1	1	1	-1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
	$\Delta_4^{(0)}$	Δ_4	1	1	1	1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$
	$\Delta_5^{(0)}$	Δ_5	2	-1	-1	0	$2\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	0
	$\Delta_6^{(0)}$	Δ_6	2	-1	-1	0	$-2\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	0
K_1	$(\Delta')_1^{(1)}$	$\Delta_7(E'_1)$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}\eta_{\mathbf{k}}$	$-\sqrt{3}\eta_{\mathbf{k}}$	0
	$(\Delta')_2^{(1)}$	$\Delta_8(E'_2)$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}\eta_{\mathbf{k}}$	$\sqrt{3}\eta_{\mathbf{k}}$	0
	$(\Delta')_3^{(1)}$	$\Delta_9(E'_3)$	2	-2	2	0	0	0	0	0

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

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

Зведену 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 спінорних) для точки Δ наведені в табл. 4. Додаткове виродження

Таблиця 5. **Розрахунок співвідношень сумісності для електронних станів без врахування спіну електрона і з його врахуванням в точках Γ і A зони Бриллюена кристалічного графіту γ-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	$3iu_2'$
Γ_{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
Γ_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
Γ_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
$((\Gamma')_2^{(1)})^+ \quad (\Gamma_7^+)$	2	1	−1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	−1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$((\Gamma')_3^{(1)})^- \quad (\Gamma_8^-)$	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 Δ відсутнє.

Сумісність незвідних проективних представлень для різних точок зони Бриллюена кристалічних структур певної просторової групи симетрії встановлюється за представленнями еквівалентності атомів в цих точках[2].

Знайдемо співвідношення сумісності між проективними представленнями, що характеризують симетрію електронних π-зон без врахування спіну і з його врахуванням для кристалічного графіту між точками Γ і A його зони Бриллюена.

В роботі [1] показано, що стандартна фактор-система для коливальних і електронних станів без врахування спіну електрона для кристалічного графіту γ-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 Бриллюена 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 Γ 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 Γ [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 Γ і проективних представлень точки A визначається за допомогою представлень еквівалентності атомів в точках Γ і A.

В табл. 5 наведені характери представлень еквівалентності в точках Γ і A зони Бриллюена кристалічного графіту γ-C, точкові групи симетрії екві-

[2] 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 характери проективних представлень еквівалентності в точках Γ і A зони Бріллюена кристалічного графіту мають тільки елементи e, c_3, c_3^2 і $3iu_2$. При цьому симетрія електронних π- і π^*-орбіталей без врахування спіну електрона в точці Γ характеризується одновимірними представленнями, а в точці A – двовимірними проективними представленнями. Це означає, що невироджені в точці Γ валентні електронні π-зони (зони Γ_3^- і Γ_2^+) і невироджені π^*-зони провідності (також зони Γ_2^+ і Γ_3^-) в точці A об'єднуються попарно в двократно вироджені електронні зони, симетрія яких характеризується проективними представленнями з характерами, що визначаються сумами характерів представлень для елементів зі спільними відмінними від нуля однаковими характерами в представленнях еквівалентності для точок Γ і A.

З табл. 5 (із врахуванням табл. 9 [1]) легко бачити, що невироджені орбіталі валентних π-зон без врахування спіну електрона в точці Γ Γ_3^- і Γ_2^+ проективного класу K_0, а також невироджені орбіталі π^*-зон провідності Γ_2^+ і Γ_3^-, попарно об'єднуються в двократно вироджені орбіталі симетрії $A_1^{(5)}$ проективного класу K_5.

В табл. 5 також наведені характери проективних представлень двократно вироджених спінових (спінорних) орбіталей з врахуванням спіну електрона в точці Γ – 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 спінорних станів в точці A є стандартною фактор-системою проективного класу K_4, всі проективні представлення в якому чотиривимірні. Тобто, вказані вище двократно вироджені спінорні орбіталі в точці A також повинні об'єднуватись в чотирикратно вироджені. За вищевикладеною процедурою знаходження характерів проективних представлень двократно вироджених орбіталей за допомогою характерів представлень еквівалентності в точках Γ і A неважко знайти характери цих чотирикратно вироджених орбіталей – це, як представлено в табл. 5, характери чотиривимірного спінорного проективного представлення $(A')_3^{(4)}$ (взято з робіт [1, 2]) проективного класу K_4.

Аналогічним шляхом можна послідовно обчислити співвідношення сумісності незвідних проективних представлень не відразу від точки Γ до точки A зони Бріллюена кристалічного графіту γ-C, а послідовно – від точки Γ до проміжної точки Δ, а потім від точки Δ до точки A. В табл. 6 для такого розрахунку наведено значення характерів представлення еквівалентних атомів в точці Δ – представлення Δ_{eq}, принагідно, представлень $\Delta_{\mathbf{r}}$ і Δ_{vib} для розрахунку коливальних станів в точці Δ, представлень Δ_z, Δ_π, $D_{1/2}^+$ Δ'_z і Δ'_π, 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 π- і π^*-зон без врахування спіну електрона (*а*) і з його врахуванням (*б*), відповідно, в зоні Бріллюена кристалічного графіту γ-C вздовж лінії $\Gamma - \Delta - A$.

Як можна бачити з рис. 2 і з проведеного детального теоретико-групового розгляду, спінзалежних 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 характерів проективних представлень без врахування спіну електрона і з його врахуванням в точці Δ зони Бріллюена кристалічного графіту γ-C**

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

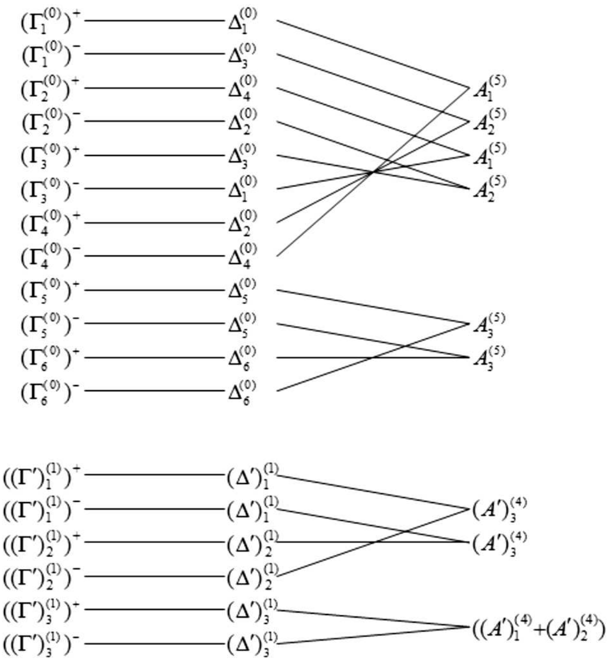

Рис. 1. Діаграма сумісності незвідних проективних представлень групи $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) в зоні Бріллюена кристалічного графіту γ-C вздовж лінії $\Gamma - \Delta - A$

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 (a) і з врахуванням спіну електрона ($б$) (взято з роботи [2]).

Як видно з рис. 3, вздовж лінії $K - P - H$ зони Бріллюена кристалічного графіту γ-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 (a) і з врахуванням спіну електрона ($б$), що відповідає кількісним розрахункам [5, 6].

Умови сумісності незвідних представлень в точках Γ і M зон Бріллюена для кристалічного графіту і одношарового графену тривіальні. Представлення орбіталей $(\Gamma_2^{(0)})^+(\Gamma_2^+)$ і $(\Gamma_3^{(0)})^-(\Gamma_3^-)$ для точок Γ 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 π-орбіталей $((\Gamma')_1^{(0)})^+(\Gamma_7^+)$ і $((\Gamma')_2^-(\Gamma_8^-)$ в точках Γ переходять, відповідно, в представлення спінових π-орбіталей $((M')^{(1)})^+(M_5^+)$ і $((M')^{(1)})^-(M_5^-)$ в точках M (взято з роботи [2]).

В точці U зони Бріллюена кристалічного графіту γ-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 γ-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-

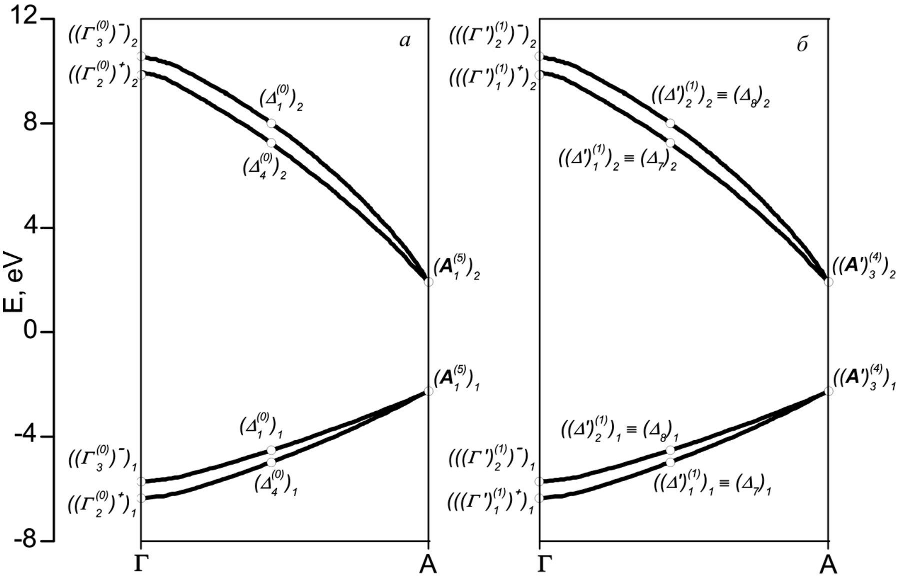

Рис. 2. Дисперсія енергетичних електронних π- і π^*-зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту γ-C вздовж лінії $\Gamma - \Delta - A$ без врахування спіну електрона (*а*) і з врахуванням спіну електрона (*б*)

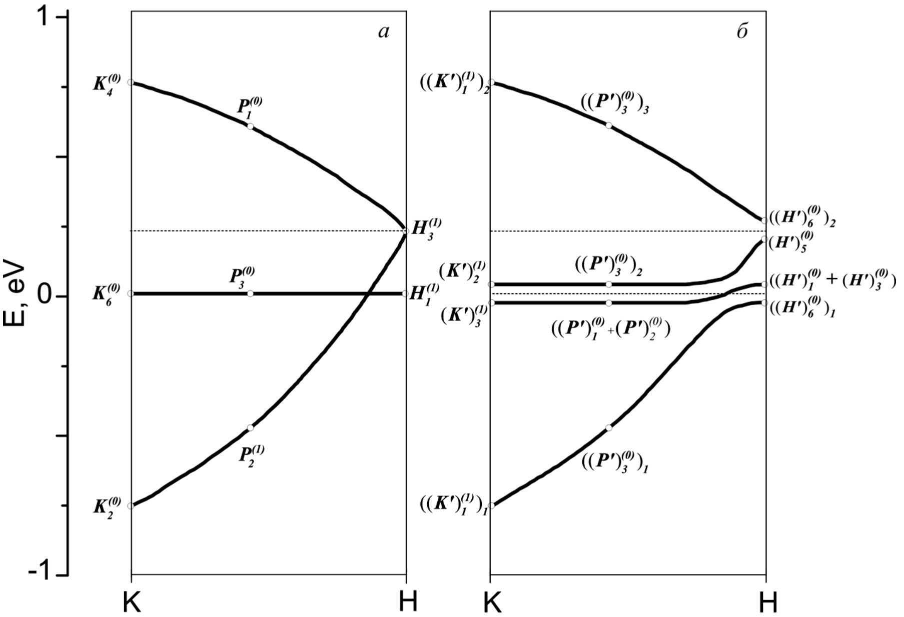

Рис. 3. Дисперсія енергетичних електронних π- і π^*-зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту γ-C вздовж лінії $K - P - H$ без врахування спіну електрона (*а*) і з врахуванням спіну електрона (*б*)

ті визначаючі 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 $\gamma = 1$

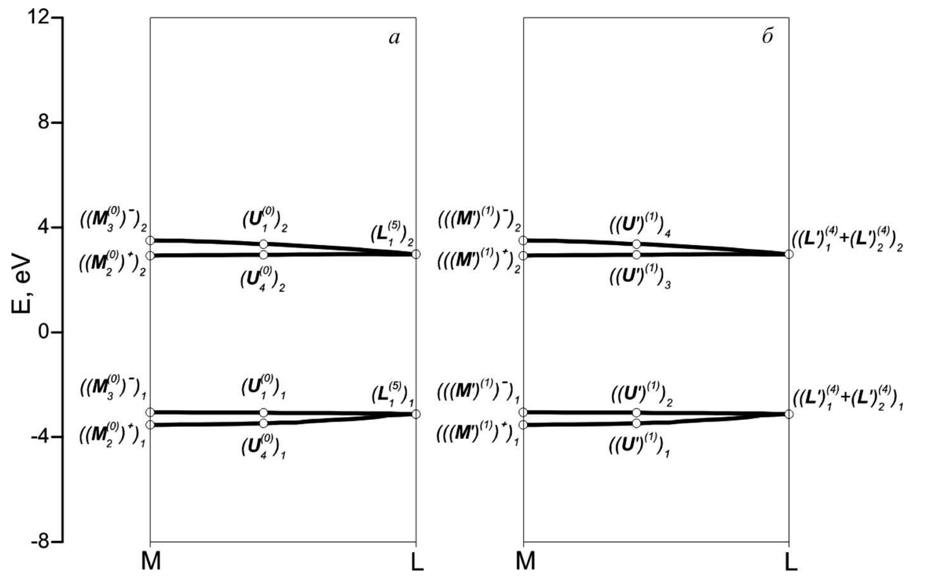

Рис. 4. Дисперсія енергетичних електронних π- і π^*-зон в зоні Бріллюена кристалічного графіту γ-C вздовж лінії $M - U - L$ без врахування спіну електрона (*а*) і з врахуванням спіну електрона (*б*)

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

а

$\omega_2'(r_2,r_1) = \omega_{(1)}'(r_2,r_1)$		r_2 \ r_1	$(\sigma_v)_1$		$(\sigma_v')_1$	
			1	2	3	4
			e	$i(u_2)_1$	c_2	$i(u_2')_1$
	1	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 mm (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 mm (C_2v) проективного класу K_1 представлено в табл. 7, *б*. Саме значення коефіцієнтів $u_2(r)$ визначають проективні спінорні 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 $(mm)'$ (C_{2v}'), додаткові однозначні представлення якої (додаткові 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 $\varGamma_5(E')$.

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 γ-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 γ-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 π- і π^*-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 π-зони (зони $(M_3^{(0)})^-$ (M_3^-) і $(M_2^{(0)})^+$ (M_2^+)) і невироджені π^*-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 характерами, що визначаються, як це було і для точок $\varGamma$ і A, сумами характерів представлень для елементів зі спільними відмінними від нуля однаковими характерами 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 π-зон без врахування спіну електрона в точці M $(M_3^{(0)})^-$ і $(M_2^{(0)})^+$ проективного класу K_0, а також невироджені орбіталі π^*-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})**

$(6/mm)'$	(C'_{6v})	e	q	$i(u_2)_1$, $qi(u_2)_1$	c_2, qc_2	$i(u'_2)_1$, $qi(u'_2)_1$
$\varGamma_1$	A_1	1	1	1	1	1
$\varGamma_2$	A_2	1	1	1	−1	−1
$\varGamma_3$	B_1	1	1	−1	1	−1
$\varGamma_4$	B_2	1	1	−1	−1	1
$\varGamma_5$	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	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
	$U_2^{(0)}$	U_2	1	−1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$
	$U_3^{(0)}$	U_3	1	−1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
	$U_4^{(0)}$	U_4	1	1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$
K_1	$(U')^{(1)}$	$U_5(E')$	2	0	0	0

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

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 γ-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
$(M_2^{(0)})^+ \quad (M_2^+)$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$(M_3^{(0)})^- \quad (M_3^-)$	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 спінорних 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 γ-C – представлень $L_i^{(4)}$. Зв'зок між ними визначається за формулою (9) [2] і також представлений в табл. 17 [2].

З табл. 10 неважко бачити, що двократно вироджена спінорна орбіталь в точці M – орбіталь $((M')^{(1)})^+$ переходить в двократно вироджену спінорну орбіталь $(L')_1^{(4)}$ в точці L, а двократно вироджена спінорна орбіталь в точці M – орбіталь $((M')^{(1)})^-$ переходить в двократно вироджену спінорну орбіталь $(L')_2^{(4)}$ в точці L. При цьому двократно вироджені дві спінорні 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 π-зон і π^*-зон провідності попарно об'єднуються в чотирикратно вироджені об'єднані спінорні орбіталі $((L')_1^{(4)} + (L')_2^{(4)})$.

3. Висновки

З роботі 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 π'-зон з урахуванням спіну електрона, який визначає невелике спін-залежне розщеплення або принципове об'єднання електронних станів, включаючи симетрію станів перехідних точок Δ 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 спінорними 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 diperiodic 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. *Электронные 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 π-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.