

А.П. НАУМЕНКО, В.О. ГУБАНОВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)**СИМЕТРІЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ
СТАНІВ З УРАХУВАННЯМ ІНВАРІАНТНОСТІ
ДО ІНВЕРСІЇ ЧАСУ ТА ДИСПЕРСІЯ ФОНОННИХ
ГІЛОК У ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛАХ α -LiIO₃**

УДК 539

Із залученням теорії проєктивних представлень груп побудовано незвідні представлення груп хвильового вектора в точках Γ , Δ і A зони Бріллоена кристала α -LiIO₃ та знайдено умови їхньої сумісності. Із врахуванням інваріантності до інверсії часу проведено класифікацію енергетичних станів кристалів α -LiIO₃ в цих точках та надано відповідну їх класифікацію у великій зоні (зоні Джонса). На основі експериментально вимірянних раманівських спектрів першого порядку побудовано криві дисперсії фононних гілок у напрямку Γ - A . Обговорюються внески в експериментально зареєстрований раманівський спектр другого порядку обертонів та складових тонів точок Γ і A , участь яких у формуванні спектра другого порядку зумовлена розглянутими особливостями розподілу густини фононних станів у цих точках, та коливальних станів інших критичних точок зони Бріллоена. Зроблено висновок про правомірність застосування квазімолекулярного наближення при розгляді динаміки ґратки кристалів α -LiIO₃.

Ключові слова: динаміка кристалічної ґратки, зона Бріллоена, зона Джонса, раманівська спектроскопія, йодат літію.

1. Вступ

Енергетичні спектри коливальних станів у гіротропних гексагональних кристалах йодату літія α -LiIO₃, досить ретельно вивчалися методами інфрачервоної (ІЧ) та раманівської спектроскопії (РС) у багатьох роботах [1–4]. Накопичений також обширний матеріал з дослідження у цих кристалах енергетичних спектрів поляритонних станів і їхньої дисперсії поблизу центра зони Бріллоена [5]. Теоретичні розрахунки дисперсії елементарних збу-

джень по всій зоні Бріллоена, однак, для кристалів α -LiIO₃ не проводились, так само як і не враховувалась інваріантність енергетичних станів до інверсії часу в точках, що не лежать в її центрі, – точці Γ . Для з'ясування цих питань у роботі, що пропонується, вперше для кристалів α -LiIO₃ використаний метод побудови незвідних проєктивних представлень груп хвильових векторів, який дозволяє врахувати інваріантність енергетичних станів до інверсії часу, ввести їхню класифікацію у великій зоні (зоні Джонса) і зробити якісні висновки про дисперсію фононних станів, яка може бути досліджена експериментально при вимірюванні у цих кристалах раманівських спектрів другого порядку. У роботі також обговорюється наближений кореляційний метод оцінки вигляду кривих дисперсії фононів у напрямку Γ - A зони Бріллоена кристалів α -LiIO₃ та можливість засто-

Цитування: Науменко А.П., Губанов В.О. Симетрія енергетичних станів з урахуванням інваріантності до інверсії часу та дисперсія фононних гілок у гіротропних кристалах α -LiIO₃. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 6, 398 (2023).

Citation: Naumenko A.P., Gubanov V.O. Symmetry of energy states in α -LiIO₃ crystals taking time-invariance into account. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 6, 397 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.6.397>.

сування квазімолекулярного підходу для інтерпретації енергетичних спектрів їхніх елементарних збуджень.

2. Симетрія та кристалічна будова кристалів α -LiIO₃

Симетрія обох енантіоморфних структурних форм гексагональних кристалів α -LiIO₃ описується однією й тією ж просторовою групою $P6_3$ (C_6^6), а кристалічного класу, до якого вони належать, – точковою групою $6(C_6)$. Наявність оптичної активності в цих кристалах зумовлюється хіральним положенням в кристалічних ґратках первісно не хіральных і не підданих дисиметричній деформації при кристалізації (тобто таких, що не набувають деформаційної хіральності) структурних груп – іонів $(\text{IO}_3)^-$. Групи $(\text{IO}_3)^-$ мають у вільному стані симетрію $3m$ (C_{3v}), і ці, завдяки наявності площин відбиття, первісно нехіральні групи, деформуючись при кристалізації в ґратці α -LiIO₃, не змінюють власну симетрію. Але дещо повертаючись навколо осей, котрі проходять через них, вони зберігають з оточуючою їх структурою, яка складається з іонів Li^+ , спільними тільки елементами симетрії групи $3(C_3)$. Взаємно втрачаючи не співпадаючі для обох структур поворотні осі та площини відбиття, вони стають хіральними по своєму положенню в ґратці.

Елементарні комірки обох енантіомерів кристалічного α -LiIO₃ містять по 10 атомів, що утворюють дві формульні одиниці. Вони відрізняються одна від одної поворотом іонів $(\text{IO}_3)^-$ навколо полярних осей третього порядку, які проходять через їхні центри та паралельні осі шостого порядку, що, зокрема, співпадає просторово і за напрямком з кристалографічною віссю OZ (вважатимемо, що напрямком полярних осей визначається, відповідно до послідовності запису хімічного символу сполучки, напрямком від атома I в групах $(\text{IO}_3)^-$ до центра рівностороннього трикутника, що утворюється трьома атомами кисню), на невеликий кут ϑ відносно положення, при якому атоми Li, I та O лежали б в тих самих площинах, що містять в собі вісь c_6 ; або проти годинникової стрілки з точки зору спостерігача, який дивиться назустріч полярній осі, що відповідає додатньому куту повороту, або ж за годинниковою стрілкою за тих же умов спостереження, що відповідає від'ємному куту поворо-

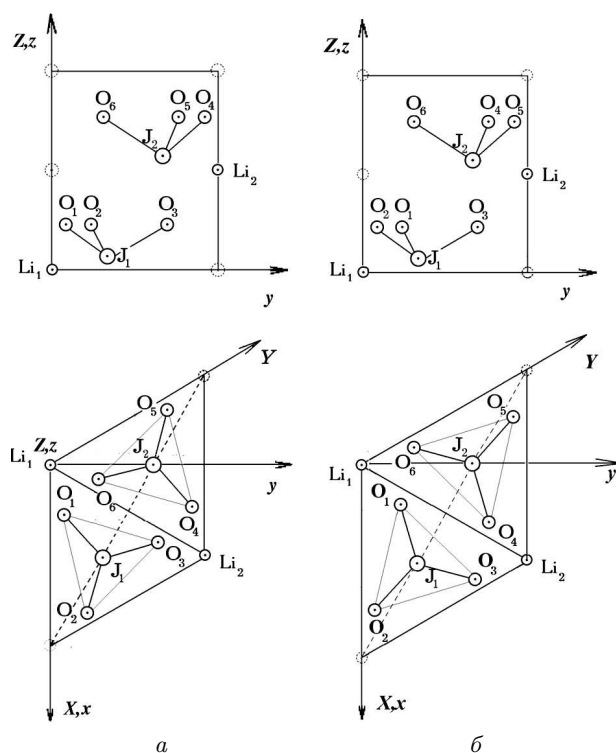


Рис. 1. Елементарна комірка кристала α -LiIO₃ правої (а) та лівої (б) енантіоморфної модифікації

ту. Першу з цих структурних форм називатимемо правою енантіоморфною модифікацією α -LiIO₃, а другу – лівою¹.

На рис. 1, а зображена в двох проекціях співпадаюча з примітивною елементарна комірка кристала α -LiIO₃ правої енантіоморфної модифікації. Її параметри визначаються значеннями a_1 ($\mathbf{a}_1 \parallel OZ$) = $(5,170 \pm 0,002)$ Å та a_2 ($\mathbf{a}_2 \parallel OX$) = $(5,478 \pm 0,002)$ Å [6–9]. За координати атомів у примітивній комірці в кристалографічній системі координат вибрані такі: Li₁ (X, Y, Z) і Li₂ ($1 - X, 1 - Y, Z + 1/2$) при $X = 0, Y = 0, Z = 0$ (положення а (початок кристалографічної системи координат суміщений з положенням атома Li₁)); I₁ (X, Y, Z) та I₂ ($1 - X, 1 - Y, Z + 1/2$) при $X = 2/3, Y = 1/3,$

¹ Тут визначення правої і лівої енантіоморфної модифікації кристалічної структури введено, шляхом постулювання напрямку полярної осі та використання лише даних кристалографії (на даний час вважається, що правою енантіоморфною модифікацією кристалів α -LiIO₃, як і багатьох інших із відповідних гіротропних класів, завжди є та, у якій п'єзоелектричний коефіцієнт $d_{33} > 0$).

Таблиця 1. Характери незвідних представлень точкової групи 6

$6(C_6)$	e	c_3	c_3^2	c_2	c_6^5	c_6	n_{vib}	n_{ac}	n_{opt}	Відбір
A_1	1	1	1	1	1	1	5	1	4	$\mu_z; \alpha_{zz}, \alpha_{xx} + \alpha_{yy}$ v, ia
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	5	0	5	
E_1	B_1	1	ε_3	ε_3^{-1}	1	ε_3	5	0	5	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}; ia$ $\mu_x, \mu_y; \alpha_{zx}, \alpha_{zy}$
	B_2	1	ε_3	ε_3^{-1}	-1	$-\varepsilon_3$	5	1	4	
E_2	B_3	1	ε_3^{-1}	ε_3	1	ε_3^{-1}	5	0	5	
	B_4	1	ε_3^{-1}	ε_3	-1	$-\varepsilon_3^{-1}$	5	1	4	
Γ_{vib}	30	0	0	0	0	0				
Γ_{ac}	3	0	0	-1	2	2				

$Z = 0,0727 \pm 0,0067$ (положення b); $O_1 (X, Y, Z)$, $O_2 (1 - Y, X - Y, Z)$, $O_3 (1 - X + Y, 1 - X, Z)$, $O_4 (X - Y, X, Z + 1/2)$, $O_5 (1 - X, 1 - Y, Z + 1/2)$, $O_6 (Y, 1 - X + Y, Z + 1/2)$ при $X = 0,3437 \pm 0,0013$, $Y = 0,0957 \pm 0,0013$, $Z = 0,2345 \pm 0,0023$ (положення c). На рис. 1, б зображена елементарна комірка кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$ лівої енантіоморфної модифікації. Її параметри, зрозуміло, не відрізняються від вищезазначених параметрів елементарної комірки кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$ правої модифікації.

На рис. 2, а вказані використані далі для побудови форм нормальних коливань кристалічної ґратки вектори твірного базису – ортогональні базисні вектори у просторі зміщень, котрі для різних атомів однієї хімічної природи, що переходять один в один при перетвореннях симетрії, також перетворюються самі в себе [11].

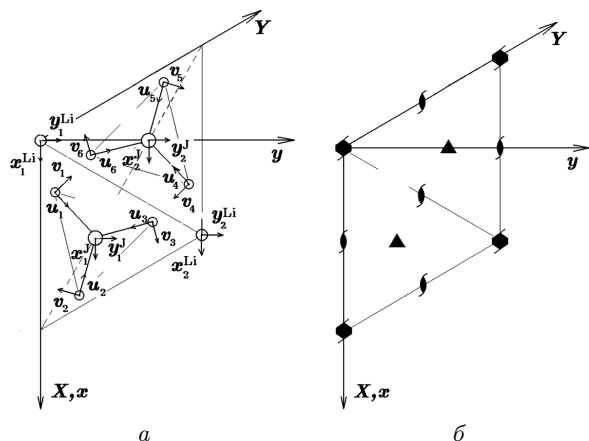


Рис. 2. Твірний базис (а) та графік просторової групи симетрії (б) кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$ правої енантіоморфної модифікації

На рис. 2, б наведений графік просторової групи симетрії $P6_3$ [10], який вказує на положення елементів симетрії у примітивній комірни кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$, яка визначається використаним вище вибором атомних координат. Цей графік характеризує симетрію просторової групи $P6_3$ і має однаковий вигляд як для правої, так і для лівої енантіоморфних структурних форм $\alpha\text{-LiIO}_3$ при аналогічному виборі атомних координат (звичайно із заміною координат $X \rightleftharpoons Y$). Без обмеження загального розгляду надалі будемо аналізувати динаміку кристалічної ґратки кристалів $\alpha\text{-LiIO}_3$ на прикладі ґратки лише її правої структурної модифікації.

Характери незвідних представлень точкової групи 6 наведені в табл. 1. Ми приводимо широковідому таблицю характерів незвідних представлень групи 6 з тих міркувань, що в наведеному нами способі її зображення незвідні представлення систематизовано із урахуванням внутрішньої структури групи 6, яка є прямим добутком груп 3 та 2 ($6 = 3 \times 2$). Головною віссю в групі 6 є вісь 3 (c_3) як вісь найвищого порядку в підгрупі найстаршого порядку, що входить у прямий добуток, який визначає групу 6. До того ж, група 6 (C_6) ізоморфна групі $\bar{3} (C_{3i})$, яка є прямим добутком груп 3 та $\bar{1} (\bar{3} = 3 \times \bar{1})$. Ізоморфні групи 6 та 3 повинні мати однакову таблицю характерів незвідних представлень, а спосіб її побудови для групи $\bar{3}$ (розподіл представлень на симетричні та антисиметричні відносно інверсії) є загальноприйнятим. Саме таку систематику рекомендовано до застосування [12–15]. Саме ця систематика, як можна побачити з подальшого, є переважною при побудові проєктивних представлень точкових груп, застосування яких останнім часом стає все більш і

більш поширеним. На жаль, широкозастосовною залишається також систематика (кілька її варіантів), яка не враховує внутрішньої структури групи 6. У ній вважається, що головною віссю у циклічній абелевій групі 6 є вісь 6 (c_6), а впорядкування номерів незвідних представлень проведено за формальною ознакою, в основі якої лежить порядок переліку значень $\sqrt[6]{1}$ в комплексній площині, що принципово є неоднозначним [16, 17]. Один з варіантів такої систематики, на жаль, було використано в роботі [1], де проведено класифікацію та представлені результати експериментальних досліджень фононних станів в кристалах α -LiIO₃. Застосування однозначної систематики, якій ми надаємо перевагу, призводить до того, що під коливальними модами симетрії E_1 в кристалах класу 6 (C_6) ми розуміємо коливальні моди симетрії E_2 з роботи [1], і навпаки, під коливальними модами симетрії E_2 – коливальні моди симетрії E_1 з роботи [1].

3. Кореляційний метод аналізу фононного спектра кристалів α -LiIO₃. Координати симетрії та форми нормальних коливань

Розглянемо спочатку наближений загальноуживаний кореляційний метод аналізу фононного спектра кристалів α -LiIO₃, що базується на квазімолекулярному підході (тут і далі для розрахунків використовуватиметься структура правої енантіоморфної форми кристала α -LiIO₃; для кристала α -LiIO₃ лівої енантіоморфної форми усі розрахунки є ідентичними). При такому підході в елементарній комірці кристала виділяються два сильно зв'язані молекулярні структурні утворення: два іони (IO₃)⁻, зв'язки всередині яких сильніші за їхні зв'язки з іонами Li⁺ та значно сильніші зв'язки квазімолекулярних утворень α -LiIO₃ один з одним. Розділення зв'язків на сильні та слабкі в ґратці α -LiIO₃ у такому методі дозволяє визначити наближені форми нормальних коливань, на основі яких і проводиться інтерпретація фононного спектра. Фундаментальні нормальні коливання кристалічної ґратки при цьому по відношенню до коливань своїх зберігаючих відносно індивідуальність структурних елементів поділяються на “внутрішні” і “зовнішні”. Внутрішні коливання виділяються типом симетрії, або, як це часто зустрічається, можуть бути розділені на квазівалентні та

квазідеформаційні, а зовнішні – на трансляційні та лібраційні.

Фононний спектр для виділеного напрямку в \mathbf{k} -просторі для кристалів α -LiIO₃ налічує 30 віток. В Γ -точці фундаментальні коливальні моди, що описуються представленням усіх зміщень атомів примітивної комірки, класифікуються за незвідними представленнями групи 6 таким чином:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 5B_2 + 5B_3 + 5B_4,$$

у тому числі для акустичних коливань

$$\Gamma_{\text{ac}} = A_1 + B_2 + B_4,$$

і для оптичних

$$\Gamma_{\text{opt}} = 4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 5B_3 + 4B_4.$$

Об'єднуючи в результаті інваріантності до інверсії часу одномірні комплексно спряжені представлення у двомірні, маємо

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{vib}} &= 5[A_1 + A_2 + (B_1 + B_3) + (B_2 + B_4)] = \\ &= 5A_1 + 5A_2 + 5E_1 + 5E_2, \end{aligned}$$

у тому числі

$$\Gamma_{\text{ac}} = A_1 + (B_2 + B_4) = A_1 + E_2,$$

і

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{opt}} &= 5[A_1 + 5A_2 + 5(B_1 + B_3) + 4(B_2 + B_4)] = \\ &= 4A_1 + 5A_2 + 5E_1 + 4E_2. \end{aligned}$$

Із 27 оптичних фундаментальних коливальних мод 12 активні в ГЧ поглинанні [моди 4A₁ і 4E₂ (4B₂ і 4B₄)], 22 активні в РС [моди 4A₁, 5E₁ (5B₁ і 5B₃) і 4E₂ (4B₂ і 4B₄)] і 5 мод не активні ні ГЧ поглинанні, ні в РС (моди 5A₂). Оскільки моди A₁ і E₂ одночасно ГЧ і РС активні, то внаслідок далекодіючих кулонівських сил вони додатково розділяються на TO–LO пари.

Побудуємо форми фундаментальних нормальних коливань кристалічної ґратки α -LiIO₃, котрі являють собою ортогональні коливальні функції, що є лінійними комбінаціями коливальних (динамічних) симетризованих координат, або симетризованих зміщень [11, 16]. Ці зміщення, розподіляючись за типами симетрії таким же чином, як і коливальні моди, мають вигляд:

для симетрії A_1

$$\begin{aligned} s_1^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1^I + z_2^I), \\ s_2^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1^O + z_2^O + z_3^O + z_4^O + z_5^O + z_6^O), \\ s_3^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(u_1^O + u_2^O + u_3^O + u_4^O + u_5^O + u_6^O), \\ s_4^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(v_1^O + v_2^O + v_3^O + v_4^O + v_5^O + v_6^O), \\ s_5^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1^{Li} + z_2^{Li}), \end{aligned}$$

для симетрії A_2

$$\begin{aligned} s_1^{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1^I - z_2^I), \\ s_2^{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1^O + z_2^O + z_3^O - z_4^O - z_5^O - z_6^O), \\ s_3^{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(u_1^O + u_2^O + u_3^O - u_4^O - u_5^O - u_6^O), \\ s_4^{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(v_1^O + v_2^O + v_3^O - v_4^O - v_5^O - v_6^O), \\ s_5^{A_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1^{Li} - z_2^{Li}), \end{aligned}$$

для симетрії B_1

$$\begin{aligned} s_1^{B_1} &= (x_1^I + iy_1^I) - (x_2^I + iy_2^I), \\ s_2^{B_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1^O + \epsilon_3 z_2^O + \epsilon_3^{-1} z_3^O + z_4^O + \epsilon_3 z_5^O + \epsilon_3^{-1} z_6^O), \\ s_3^{B_1} &= (u_1^O + \epsilon_3 u_2^O + \epsilon_3^{-1} u_3^O + u_4^O + \epsilon_3 u_5^O + \epsilon_3^{-1} u_6^O), \\ s_4^{B_1} &= (v_1^O + \epsilon_3 v_2^O + \epsilon_3^{-1} v_3^O + v_4^O + \epsilon_3 v_5^O + \epsilon_3^{-1} v_6^O), \\ s_5^{B_1} &= (x_1^{Li} + iy_1^{Li}) - (x_2^{Li} + iy_2^{Li}), \end{aligned}$$

для симетрії B_2

$$\begin{aligned} s_1^{B_2} &= (x_1^I + iy_1^I) + (x_2^I + iy_2^I), \\ s_2^{B_2} &= (z_1^O + \epsilon_3 z_2^O + \epsilon_3^{-1} z_3^O - z_4^O - \epsilon_3 z_5^O - \epsilon_3^{-1} z_6^O), \\ s_3^{B_2} &= (u_1^O + \epsilon_3 u_2^O + \epsilon_3^{-1} u_3^O - u_4^O + \epsilon_3 u_5^O + \epsilon_3^{-1} u_6^O), \\ s_4^{B_2} &= (v_1^O + \epsilon_3 v_2^O + \epsilon_3^{-1} v_3^O - v_4^O - \epsilon_3 v_5^O - \epsilon_3^{-1} v_6^O), \\ s_5^{B_2} &= (x_1^{Li} + iy_1^{Li}) + (x_2^{Li} + iy_2^{Li}), \end{aligned}$$

для симетрії B_3

$$\begin{aligned} s_1^{B_3} &= (x_1^I - iy_1^I) - (x_2^I - iy_2^I), \\ s_2^{B_3} &= (z_1^O + \epsilon_3^{-1} z_2^O + \epsilon_3 z_3^O + z_4^O + \epsilon_3^{-1} z_5^O + \epsilon_3 z_6^O), \\ s_3^{B_3} &= (u_1^O + \epsilon_3^{-1} u_2^O + \epsilon_3 u_3^O + u_4^O + \epsilon_3^{-1} u_5^O + \epsilon_3 u_6^O), \\ s_4^{B_3} &= (v_1^O + \epsilon_3^{-1} v_2^O + \epsilon_3 v_3^O + v_4^O + \epsilon_3^{-1} v_5^O + \epsilon_3 v_6^O), \\ s_5^{B_3} &= (x_1^{Li} - iy_1^{Li}) - (x_2^{Li} - iy_2^{Li}), \end{aligned}$$

для симетрії B_4

$$\begin{aligned} s_1^{B_4} &= (x_1^I - iy_1^I) + (x_2^I - iy_2^I), \\ s_2^{B_4} &= (z_1^O + \epsilon_3^{-1} z_2^O + \epsilon_3 z_3^O - z_4^O - \epsilon_3^{-1} z_5^O - \epsilon_3 z_6^O), \\ s_3^{B_4} &= (u_1^O + \epsilon_3^{-1} u_2^O + \epsilon_3 u_3^O - u_4^O - \epsilon_3^{-1} u_5^O - \epsilon_3 u_6^O), \\ s_4^{B_4} &= (v_1^O + \epsilon_3^{-1} v_2^O + \epsilon_3 v_3^O - v_4^O - \epsilon_3^{-1} v_5^O - \epsilon_3 v_6^O), \\ s_5^{B_4} &= (x_1^{Li} - iy_1^{Li}) + (x_2^{Li} - iy_2^{Li}). \end{aligned}$$

Після об'єднання коливальних станів з урахуванням їхньої інваріантності до інверсії часу ($B_1 + B_3 \implies E_1$ та $B_2 + B_4 \implies E_2$) симетризовані зміщення набувають вигляду:

для симетрії E_1

$$\begin{aligned} s_{1\alpha}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^J - x_2^I), \\ s_{2\alpha}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2z_1^O - z_2^O - z_3^O + 2z_4^O - z_5^O - z_6^O), \\ s_{3\alpha}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2u_1^O - u_2^O - u_3^O + 2u_4^O - u_5^O - u_6^O), \\ s_{4\alpha}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2v_1^O - v_2^O - v_3^O + 2v_4^O - v_5^O - v_6^O), \\ s_{5\alpha}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^{Li} - x_2^{Li}), \\ s_{1\beta}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^J - y_2^J), \\ s_{2\beta}^{E_1} &= \frac{1}{2}(z_2^O - z_3^O + z_5^O - z_6^O), \\ s_{3\beta}^{E_1} &= \frac{1}{2}(u_2^O - u_3^O + u_5^O - u_6^O), \\ s_{4\beta}^{E_1} &= \frac{1}{2}(v_2^O - v_3^O + v_5^O - v_6^O), \\ s_{5\beta}^{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^{Li} - y_2^{Li}). \end{aligned}$$

Для симетрії E_2

$$s_{1\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1^I + x_2^I),$$

$$s_{2\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2z_1^O - z_2^O - z_3^O - 2z_4^O + z_5^O + z_6^O),$$

$$s_{3\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2u_1^O - u_2^O - u_3^O - 2u_4^O + u_5^O + u_6^O),$$

$$s_{4\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2v_1^O - v_2^O - v_3^O - 2v_4^O + v_5^O + v_6^O),$$

$$s_{5\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_{1^{Li}} + x_{2^{Li}}),$$

$$s_{1\beta}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1^I + y_2^I),$$

$$s_{2\beta}^{E_2} = \frac{1}{2} (z_2^O - z_3^O - z_5^O + z_6^O),$$

$$s_{3\beta}^{E_2} = \frac{1}{2} (u_2^O - u_3^O - u_5^O + u_6^O),$$

$$s_{4\beta}^{E_2} = \frac{1}{2} (v_2^O - v_3^O - v_5^O + v_6^O),$$

$$s_{5\beta}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_{1^{Li}} + y_{2^{Li}}).$$

Визначення виду лінійних комбінацій симетризованих зміщень для кожного нормального коливання і є розв'язком задачі про знаходження форм нормальних коливань.

Побудову нормальних коливань $\varphi_{i\nu}^\mu$, де індексами μ , i та ν позначено, як і для симетризованих зміщень, тип представлення, порядковий номер нормального коливання та тип його функції-партнера, зручно починати з акустичних мод, для яких вигляд лінійних комбінацій симетризованих зміщень є очевидним. Потім знайдено ортогональні до них наближені форми нормальних коливань, які поділяються на квазивалентні та квазидеформаційні. Всі в цілому, як точні, так і наближені форми нормальних коливань, виражені через симетризовані зміщення, представлені в правій частині наведеної нижче табл. 2, а в лівій її частині зображено одержану шляхом співставлення коливальних мод кореляційну діаграму, яка вказує відповідність нормальних коливань кристала α -LiIO₃ коливанням ізольованої пірамідки XY₃ [11].

Цікаво відмітити, що для кристала α -LiIO₃ при такому підході ми відразу одержуємо аналітичні вирази для коливань, що утворюють давидівські дублети, наприклад, $(A_1)_1 - (A_2)_1$, $(A_1)_2 - (A_2)_2$ і так далі для пар коливань, причому, для коливань

Таблиця 2. Кореляційна діаграма відповідності нормальних коливань кристала α -LiIO₃ коливанням ізольованого іона IO₃

(IO ₃) ⁻	(IO ₃) ⁻⁺ +Li ⁺	α -LiIO ₃ (кристал)
$(A_1)_1$	$(A_1)_1$	$(A_1)_1 \varphi_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_1} + s_2^{A_1}) + s_5^{A_1} \right]$
		$(A_2)_1 \varphi_1^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_2} + s_2^{A_2}) + s_5^{A_2} \right]$
$(A_1)_2$	$(A_1)_2$	$(A_1)_2 \varphi_2^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_1} - s_2^{A_1}) + s_5^{A_1} \right]$
		$(A_2)_2 \varphi_2^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_2} - s_2^{A_2}) + s_5^{A_2} \right]$
$(A_1)_3$	$(A_1)_3$	$(A_1)_3 \varphi_3^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_1} - s_2^{A_1}) + s_3^{A_1} \right]$
		$(A_2)_3 \varphi_3^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_2} - s_2^{A_2}) + s_3^{A_2} \right]$
$(A_1)_4$	$(A_1)_4$	$(A_1)_4 \varphi_4^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_1} - s_2^{A_1}) - s_3^{A_1} \right]$
		$(A_2)_4 \varphi_4^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (s_1^{A_2} - s_2^{A_2}) - s_3^{A_2} \right]$
A_2	$(A_1)_5$	$(A_1)_5 \varphi_5^{A_1} (z - \text{rot.}) = s_4^{A_1}$
		$(A_2)_5 \varphi_5^{A_2} (\text{rigid pyram. rot.}) = s_4^{A_2}$
$(E)_1$	$(E)_1$	$(E_2)_1 \varphi_{1\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_2} + \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_1} - s_{4\beta}^{E_1}) \right] + s_{5\alpha}^{E_2} \right\}$
		$(E_1)_1 \varphi_{1\alpha}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_2} - s_{4\beta}^{E_2}) \right] + s_{5\alpha}^{E_1} \right\}$
		$(E_2)_5 \varphi_{5\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_2} + \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_1} - s_{4\beta}^{E_1}) \right] - s_{5\alpha}^{E_2} \right\}$
		$(E_1)_5 \varphi_{5\alpha}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_1} + \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_2} - s_{4\beta}^{E_2}) \right] - s_{5\alpha}^{E_1} \right\}$
		$(E_2)_2 \varphi_{2\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_2} - \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_1} - s_{4\beta}^{E_1}) \right] - s_{2\alpha}^{E_2} \right\}$
$(E)_2$	$(E)_2$	$(E_1)_2 \varphi_{2\alpha}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_2} - s_{4\beta}^{E_2}) \right] - s_{2\alpha}^{E_1} \right\}$
		$(E_2)_3 \varphi_{3\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_2} - \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_1} - s_{4\beta}^{E_1}) \right] + s_{2\alpha}^{E_2} \right\}$
		$(E_1)_3 \varphi_{3\alpha}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{1\alpha}^{E_1} - \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_2} - s_{4\beta}^{E_2}) \right] + s_{2\alpha}^{E_1} \right\}$
		$(E_2)_4 \varphi_{4\alpha}^{E_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_1} + s_{4\beta}^{E_1})$
		$(E_1)_4 \varphi_{4\alpha}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{3\alpha}^{E_2} + s_{4\beta}^{E_2})$

A -типу друга давидівська компонента в спектрах не спостерігається, оскільки є "німою" модою.

Графічно форми нормальних коливань кристала йодату літію приведені на рис. 3 (A -моди) і рис. 4 ($E_{i\alpha}$ -моди).

Раманівський спектр кристала α -LiIO₃ (рис. 5) також демонструє добре узгодження застосування квазімолекулярного підходу для інтерпретації експериментальних результатів: спектр має чітко відокремлені три області, в яких групуються лінії. Високочастотна область, яка відокремлена від інших інтервалом близько 300 см⁻¹, представлена

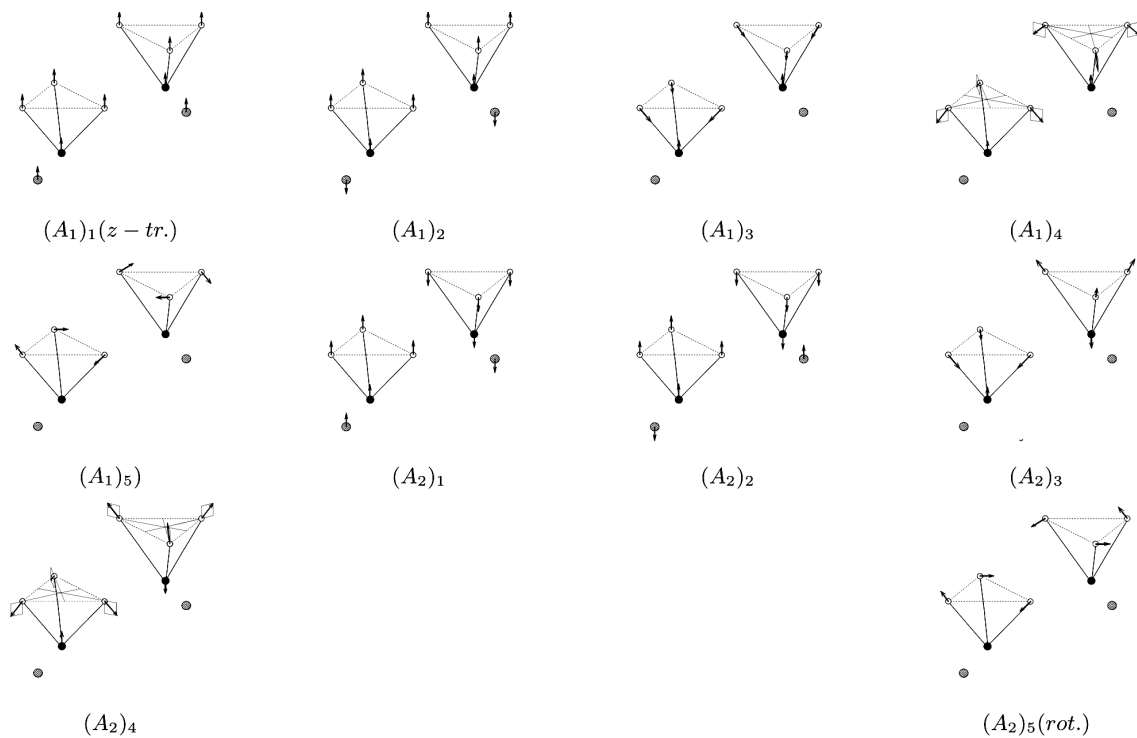


Рис. 3. Форми невідроджених коливань кристала α -LiIO₃

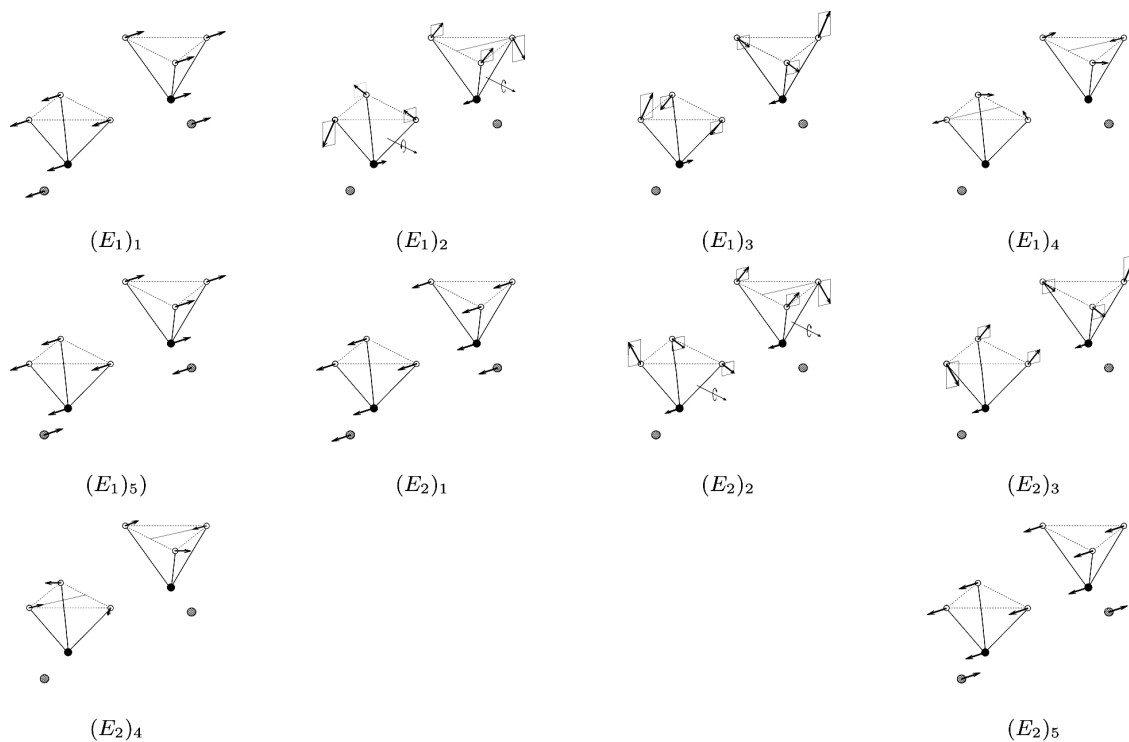


Рис. 4. Форми нормальних коливань кристала α -LiIO₃ (вироджені моди)

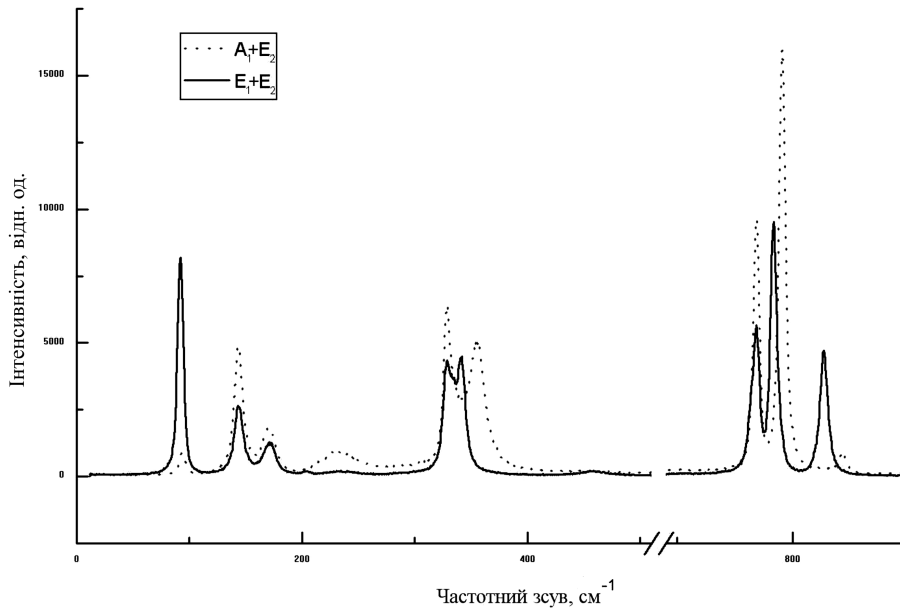


Рис. 5. Раманівський спектр 1-го порядку кристала α -LiIO₃

смугами, що зумовлені квазивалентними коливаннями груп $(\text{IO}_3)^-$. У середньохвильовому діапазоні спектра мають бути представлені квазидеформаційні моди груп $(\text{IO}_3)^-$. Спектр малих частот належить зовнішнім коливанням – трансляціям і лібраціям груп $(\text{IO}_3)^-$ та катіонів Li^+ .

4. Класифікація енергетичних станів вздовж напрямку $\Gamma - A$ зони Бріллюена

Від наближеного кореляційного розгляду, в якому використовується квазімолекулярний підхід, перейдемо до точного опису, заснованому на більш повному врахуванні властивостей симетрії просторової групи кристала і, зокрема, більш повному врахуванні інваріантності енергетичних станів до інверсії часу, що можна одержати з аналізу властивостей проєктивних незвідних представлень. Фонові стани кристала α -LiIO₃ при такому розгляді в точках найвищої симетрії, тобто, перш за все, точках, розташованих на лінії $\Gamma - A$, завдяки інваріантності станів до інверсії часу можуть бути представлені дисперсійними кривими в зоні подвоєної у даному напрямку довжини – великій зоні, або зоні Джонса, кількість фонових віток у якій удвічі менша їх кількості у звичайній зоні Бріллюена.

Для більш повної уяви про класифікацію енергетичних станів кристалів α -LiIO₃ у великій зоні розглянемо детальніше класифікацію цих станів

вздовж напрямку $\Gamma - A$, тобто в точках Γ , Δ і A у звичайній зоні Бріллюена.

4.1. Теорія

Побудуємо за методикою, викладеною у [12] і уточненою в деталях для кристалів SiC в [19], незвідні представлення $D_{\mathbf{k}}$ груп хвильових векторів $G_{\mathbf{k}}$ в точках Γ , Δ і A . Ці представлення містять нескінченне число членів $D_{\mathbf{k}}(h)$ для елементів $h \in G_{\mathbf{k}}$. Будь-який елемент h можна записати у вигляді $h = (\alpha + \mathbf{a} | r)$, де r – поворотний елемент, сукупність яких утворює точкову групу $F_{\mathbf{k}}$, ізоморфну фактор-групу групи $G_{\mathbf{k}}$ за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій, α – вектор нетривіальної трансляції, що відповідає поворотному елементу r , а \mathbf{a} – вектор тривіальної трансляції, або вектор ґратки Браве. Значення матриць $D_{\mathbf{k}}(h)$ та їхніх характеристик $\chi_{D_{\mathbf{k}}(h)}$:

$$D_{\mathbf{k}}(h) = e^{-i\mathbf{k}(\alpha+\mathbf{a})\cdot w(r)} D(r), \quad (1)$$

$$\chi_{D_{\mathbf{k}}(h)} = e^{-i\mathbf{k}(\alpha+\mathbf{a})\cdot w(r)} \chi_{D(r)}, \quad (2)$$

де:

- для представлень, що описують стани без урахування спіну (з цілим спіном), $w(r) = u(r) \equiv u_1(r)$ – функція, яка приводить фактор-систему $\omega(r_2, r_1) \equiv \omega_1(r_2, r_1)$, яка визначається властивостями просторової групи кристала, до стандартного вигляду $\omega'(r_2, r_1) \equiv \omega'_1(r_2, r_1)$;

- для представлень, що описують стани із врахуванням спіну (з напівцілим спіном) $w(r) = u_s(r) = u_1(r)u_2(r)$ – функція, що приводить фактор-систему $\omega(r_2, r_1) = \omega_s(r_2, r_1) = \omega_1(r_2, r_1)\omega_2(r_2, r_1)$, яка визначається перетвореннями спінів при операціях симетрії груп напрямків груп хвильових векторів $F_{\mathbf{k}}$ до стандартного вигляду $\omega'_2(r_2, r_1) = \omega'_s(r_2, r_1) = \omega'_1(r_2, r_1)\omega'_2(r_2, r_1)$;

- $u_2(r)$ – функція, що приводить фактор-систему $\omega_2(r_2, r_1)$, яка визначається перетвореннями тільки залежної від спіну частини хвильової функції спінів при операціях групи $F_{\mathbf{k}}$, до стандартного вигляду $\omega'_2(r_2, r_1)$;

- $D(r)$ – відповідні стандартним фактор-системам незвідні проективні представлення того класу, якому належить фактор-система $\omega(r_2, r_1)$;

- $\chi_{D(r)}$ – характери незвідних проективних представлень $D(r)$.

При знаходженні незвідних представлень групи хвильових векторів в точках Γ , A і Δ за канонічні значення хвильових векторів виберемо значення $\mathbf{k}_{\Gamma} = 0$, $\mathbf{k}_A = -b_1/2$ і \mathbf{k}_{Δ} , тобто об'єм першої зони Бріллюена при суміщенні центра зони з точкою $(0, 0, 0)$ включимо точки, що лежать на її границі з боку від'ємних значень \mathbf{k} .

Для точок Γ , A і Δ групи хвильових векторів однакові і співпадають із повною просторовою групою G , елементи якої прийнято позначати літерою g . Базисні елементи $h_i = g_i$, що визначають ці групи, і які можуть містити в собі тільки тривіальні трансляції, пов'язані з вибором нетривіальних і тривіальних трансляцій для твірних елементів груп напрямків груп хвильових векторів, виберемо у вигляді: $h_1 = (0 | e)$, $h_2 = (0 | c_3)$, $h_3 = (0 | c_3)$, $h_4 = (\mathbf{a}_1/2 | c_2)$, $h_5 = (\mathbf{a}_1/2 | c_6^5)$, і $h_6 = (\mathbf{a}_1/2 | c_6)$, де \mathbf{a}_1 – основний вектор ґратки, спрямований вздовж осі Oz . Такий вибір визначальних базисних елементів h_i пов'язаний зі стандартним вибором у кристалічній ґратці точок відліку, відносно яких відлічуються вектори нетривіальних і тривіальних трансляцій. За стандартні точки відліку у ґратці α -LiJО₃ виберемо точки, що лежать на осі найвищого порядку (для групи $P6_3$ – на осі шостого порядку) та в площині Oxy – нехай це буде точка $(0, 0, 0)$.

Побудуємо для точок Γ , A і Δ фактор-системи

$$\omega_1(r_2, r_1) = e^{i(\mathbf{k}-r_2^{-1}\mathbf{k})\alpha_1},$$

що визначаються властивостями просторової групи кристала, фактор-системи

$$\omega_2(r_2, r_1) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq \vartheta < 2\pi, \\ -1 & \text{при } 2\pi \leq \vartheta < 4\pi, \end{cases}$$

що описують перетворення спінових змінних при операціях симетрії груп напрямків груп хвильових векторів (ϑ – кут повороту при обертанні, що відповідає добутку елементів r_2r_1), і визначимо функції $u_1(r)$ та $u_2(r)$, що приводять ці фактор-системи до стандартного вигляду.

Оскільки в групі 6, що описує симетрію напрямків співпадаючих для точок Γ , A і Δ груп хвильових векторів, немає елементів, які б змінювали хвильові вектори, для цих точок усі елементи фактор-систем $\omega_1(r_2, r_1)$ дорівнюють 1. Це означає, що для перерахованих точок фактор-системи $\omega_1(r_2, r_1)$ співпадають зі стандартною фактор-системою групи 6 класу K_0 , фактор-системою $\omega'_{(0)}(r_2, r_1)$, всі елементи якої 1. Функції $u_1(r)$, таким чином, для всіх елементів групи 6 в точках Γ , A і Δ також дорівнюють 1.

Фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$, що визначаються групою симетрії напрямків груп хвильових векторів, для точок Γ , A і Δ , у кожному випадку визначаючись групою 6, також співпадають.

Для одержання єдиної для точок Γ , A і Δ фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$ виберемо за твірні елементи групи 6 елементи $a = c_3$ і $b = c_2$ (вибір 1 із врахуванням принципу композиції, згідно з яким група 6 може бути представлена як прямий добуток груп 3 і 2 ($6 = 3 \times 2$)) або один елемент $a = c_6$ (вибір 2). Представимо усі елементи симетрії групи 6 у вигляді $b^q a^p$, де $p = 0, 1, 2$ і $q = 0, 1$ (вибір 1) або у вигляді a^p , де $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ (вибір 2). Скориставшись визначальними співвідношеннями, які задовольняють вибраним твірним елементам, обчислимо всі значення $\omega_2(r_2, r_1)$. Суттєво, що за визначальні співвідношення у цьому випадку треба взяти співвідношення для подвійної групи 6: $a^6 = e$, $b^4 = e$, $ab = ba$ (для вибору 1) і $a^{12} = e$ (для вибору 2).

Розрахована для групи 6 фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ наведена в табл. 3.

Оскільки група 6 є циклічною, усі її проективні представлення, як і представлення будь-якої циклічної групи, проективно-еквівалентні (p -еквівалентні) звичайним, або, як їх іще називають, векторним, і належать, так само як і ве-

Таблиця 3. Фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ для групи 6

$\omega_2(r_2, r_1)$	r_1	e	c_3	c_3^2	c_2	c_6^5	c_6
r_2							
e		1	1	1	1	1	1
c_3		1	1	-1	1	-1	1
c_3^2		1	-1	-1	-1	-1	1
c_2		1	1	-1	-1	-1	1
c_6^5		1	-1	-1	-1	-1	-1
c_6		1	1	1	1	-1	1

кторні представлення, до класу K_0 . Це означає, що наведена в табл. 3 фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ для групи 6 також відноситься до класу K_0 . Дійсно, для довільної пари комутуючих елементів, а в циклічній групі, що є абелевою групою, комутує будь-яка пара елементів, усі відношення $\frac{\omega_2(r_2, r_1)}{\omega_2(r_1, r_2)} = 1$ (фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ симетрична відносно своєї діагоналі, яка визначається елементами $\omega_2(e, e)$ і $\omega_2(c_6, c_6)$), що є ознакою належності фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$ до класу K_0 . Стандартними фактор-системами класу K_0 у всіх групах є системи, всі елементи яких дорівнюють 1. Легко бачити, що фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ групи 6 зводиться до p -еквівалентної їй стандартної фактор-системи $\omega'_2(r_2, r_1)$, яка співпадає у даному випадку зі стандартною фактор-системою класу K_0 групи 6, тобто фактор-системою $\omega'_{(0)}(r_2, r_1)$ групи 6, всі елементи якої дорівнюють 1, за допомогою перетворення

$$\omega'_2(r_2, r_1) = \frac{\omega_2(r_2, r_1)u_2(r_2, r_1)}{u_2(r_1)u_2(r_2)},$$

де функція $u_2(r)$ для елементів $e, c_3, c_3^2, c_2, c_6^5$ і c_6 приймає значення 1, -1, 1, $i, -i$ та $-i$ відповідно². А рівність $\omega'_2(r_2, r_1) = \omega'_{(0)}(r_2, r_1)$, що виконується в даному випадку, є критерієм правильності визначення наведених вище значень $u_2(r)$.

4.2. Точка Γ

Спочатку побудуємо незвідні проективні одно- і двозначні представлення групи хвильового векто-

² Оскільки [12] $u_2(c_3^p) = e^{ip\pi} (p = 0, 1, 2)$ і $u_2(c_3^q) = \epsilon_4^q = (e^{i2\pi/4})^q = e^{iq\pi/2} (q = 0, 1)$ $u_2(c_6^r) = [u_2(c_6)]^r, (r = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$ і повинні виконуватись $u_2(c_3) = [u_2(c_6)]^2 = -1$ і $u_2(c_2) = [u_2(c_6)]^3 = [u_2(c_6)]^2 u_2(c_6) = -u_2(c_6) = i$, то $u_2(c_6) = -i$

ра для кристалів α -LiIO₃ в точці Γ , для якої $\mathbf{k}_\Delta = \mathbf{k}_\Gamma = 0$, отже і проективні однозначні представлення співпадають із звичайними векторними, а проективні двозначні представлення – зі спірними представленнями точкової групи 6. Перемножуючи у відповідності з формулами (1) і (2) наведені у табл. 4 характери звичайних векторних представлень групи 6, які в цьому випадку (оскільки всі незвідні одномірні представлення одномірні), співпадають з їхніми матрицями, на наведені у верхній частині табл. 4 знайдені значення функції $u_2(r)$ легко знаходимо характери представлень у цій самій таблиці незвідних спірних представлень групи 6 (позначені штрихами) у вигляді характерів її проективних представлень.

В табл. 5 для порівняння приведені характери незвідних представлень подвійної групи 6'. Неважливо бачити, що характери спірних представлень, наведені в табл. 5, співпадають з обчисленими характеристами двозначних проективних представлень класу K_0 групи 6, що наведені в табл. 3. При цьому є суттєвим, що саме послідовне множення на значення функції $u_2(r)$ визначає порядкові номери проективних представлень табл. 5, за якими встановлюються порядкові номери, або послідовність запису, незвідних спірних представлень у подвійній групі 6'.

4.3. Точки A і Δ

Знайдемо, нарешті характери незвідних одно- і двозначних представлень груп хвильових векторів для кристала α -LiIO₃ в точках A і Δ , які характеризуються значеннями хвильових векторів $\mathbf{k}_A = -\mathbf{b}_1/2$ і \mathbf{k}_Δ . Ці характери, що легко визначаються після обчислення значень експонент $e^{i\mathbf{k}(\boldsymbol{\alpha}+\mathbf{a})}$ для вказаних вище базисних елементів, наведені в табл. 6 і 7 відповідно³.

4.4. Урахування інваріантності енергетичних станів до інверсії часу

За відсутності зовнішніх магнітних полів на хвильові функції станів та відповідно на представлення в точках Γ, A і Δ накладаються додаткові умо-

³ Зазначимо, що в табл. 7 наведені характери незвідних представлень груп хвильового вектора для точок у напрямку $\Gamma - A$ у загальному вигляді, тоді як у табл. 4 і 6 ми маємо вирази для граничних значень $\eta_k = e^{-ik a_1/2}$ для точок Γ і A

Таблиця 4. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора груп 6 (C_6) для точки Γ

$6(C_6)$		e	c_3	c_3^2	c_2	c_6^5	c_6
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 + \Gamma_5$	E_1	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}
$\Gamma_4 + \Gamma_6$	E_2	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	-1	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_3^{-1}$
$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$E'_1 + E'_2$	1	-1	1	i	$-i$	$-i$
$\Gamma_9 + \Gamma_{12}$	$E'_3 + E'_6$	1	-1	1	$-i$	i	i
$\Gamma_{10} + \Gamma_{11}$	$E'_4 + E'_5$	1	$-\epsilon_3$	ϵ_3^{-1}	i	ϵ_{12}	$-\epsilon_{12}^{-1}$
		1	$-\epsilon_3$	ϵ_3^{-1}	$-i$	$-\epsilon_{12}$	ϵ_{12}^{-1}
		1	$-\epsilon_3^{-1}$	ϵ_3	i	$-\epsilon_{12}^{-1}$	ϵ_{12}
		1	$-\epsilon_3^{-1}$	ϵ_3	$-i$	ϵ_{12}^{-1}	$-\epsilon_{12}$
$u_2(r)$		1	-1	1	i	$-i$	$-i$

Таблиця 5. Характери незвідних представлень подвійної групи $6'(C_6)$

$6'(C_6)$		e	q	c_3	qc_3	c_3^2	qc_3^2	c_2	qc_2	c_6^5	qc_6^5	qc_6	c_6
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 + \Gamma_5$	E_1	1	1	ϵ_3	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	ϵ_3^{-1}	1	1	ϵ_3	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	ϵ_3^{-1}
$\Gamma_4 + \Gamma_6$	E_2	1	1	ϵ_3	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	ϵ_3^{-1}	-1	-1	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_3^{-1}$	$-\epsilon_3^{-1}$
$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$E'_1 + E'_2$	1	-1	-1	1	1	-1	i	$-i$	$-i$	i	i	$-i$
$\Gamma_9 + \Gamma_{12}$	$E'_3 + E'_6$	1	-1	-1	1	1	-1	$-i$	i	i	$-i$	$-i$	i
$\Gamma_{10} + \Gamma_{11}$	$E'_4 + E'_5$	1	-1	$-\epsilon_3$	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	$-\epsilon_3^{-1}$	i	$-i$	ϵ_{12}	$-\epsilon_{12}$	ϵ_{12}^{-1}	$-\epsilon_{12}^{-1}$
		1	-1	$-\epsilon_3$	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	$-\epsilon_3^{-1}$	$-i$	i	$-\epsilon_{12}$	ϵ_{12}	$-\epsilon_{12}^{-1}$	ϵ_{12}^{-1}
		1	-1	$-\epsilon_3^{-1}$	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	$-\epsilon_3$	i	$-i$	$-\epsilon_{12}^{-1}$	ϵ_{12}^{-1}	$-\epsilon_{12}$	ϵ_{12}
		1	-1	$-\epsilon_3^{-1}$	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	$-\epsilon_3$	$-i$	i	ϵ_{12}^{-1}	$-\epsilon_{12}^{-1}$	ϵ_{12}	$-\epsilon_{12}$

ви, пов'язані з урахуванням інваріантності енергетичних станів до інверсії часу, внаслідок чого для деяких станів виникає додаткове виродження. Поява цього додаткового виродження визначається за допомогою критерія Херінга [12, 18]. Етапи і результати обчислень критерію Херінга для

незвідних представлень у точках Γ і A наведено в табл. 8. У точці Δ об'єднання представлень повної просторової групи не приводить до об'єднання представлень групи хвильового вектора, оскільки у цій точці немає елементів, що задовольняють співвідношення $g'k = -k$ [19].

Таблиця 6. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора для точки A

Γ (C_6)	e	c_3	c_3^2	c_2	c_6^5	c_6
$A_1 + A_2$	A_1	1	1	1	i	i
	A_2	1	1	1	$-i$	$-i$
	A_3	1	ε_3	ε_3^{-1}	i	$-\varepsilon_{12}$
$A_3 + A_6$	A_4	1	ε_3	ε_3^{-1}	$-i$	ε_{12}
$A_4 + A_5$	A_5	1	ε_3^{-1}	ε_3	i	$-\varepsilon_{12}$
	A_6	1	ε_3^{-1}	ε_3	$-i$	$-\varepsilon_{12}^{-1}$
$((A_7))$	A_7	1	-1	1	-1	1
$((A_8))$	A_8	1	-1	1	1	-1
	A_9	1	ε_3	ε_3^{-1}	-1	ε_3

Таблиця 7. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора для точки Δ

Δ_n	e	c_3	c_3^2	c_2	c_6^5	c_6
Δ_1	1	1	1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
Δ_2	1	1	1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}$
Δ_3	1	ε_3	ε_3^{-1}	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_3 \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_3^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_4	1	ε_3	ε_3^{-1}	$\eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_3 \eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
Δ_5	1	ε_3^{-1}	ε_3	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_3^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_3 \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_6	1	ε_3^{-1}	ε_3	$\eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_3^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_3 \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_7	1	-1	1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}$
Δ_8	1	-1	1	$-i \eta_{\mathbf{k}}$	$i \eta_{\mathbf{k}}$	$i \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_9	1	$-\varepsilon_3$	ε_3^{-1}	$i \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{12} \eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_{12} \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_{10}	1	$-\varepsilon_3$	ε_3^{-1}	$-i \eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_{12} \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{12}^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_{11}	1	$-\varepsilon_3^{-1}$	ε_3	$i \eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_{12}^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{12} \eta_{\mathbf{k}}$
Δ_{12}	1	$-\varepsilon_3^{-1}$	ε_3	$-i \eta_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{12}^{-1} \eta_{\mathbf{k}}$	$-\varepsilon_{12} \eta_{\mathbf{k}}$

Наведені в табл. 8 значення критерію Херінга свідчать про те, що представлення Γ_1 і Γ_2 відносяться до випадку a_1 , представлення $\Gamma_3, \Gamma_4, \dots, \Gamma_{12}$ і $A_1, A_2, \dots, A_6, A_9, \dots, A_{12}$ – до випадку b_1 , а представлення A_7 і A_8 – до випадку c_1 . При цьому додаткове виродження станів при врахуванні їхньої інваріантності до інверсії часу в точці Γ для симетрій Γ_1 і Γ_2 відсутнє, а стани Γ_3 і Γ_5, Γ_4 і Γ_6, Γ_7 і Γ_8, Γ_9 і Γ_{12}, Γ_{10} і Γ_{11} , і стани в точці A для симетрій A_1 і A_2, A_3 і A_6, A_4 і A_5, A_9 і A_{11}, A_{10} і A_{12} попарно об'єднуються, а стани A_7 і A_8 – подвоюються (це подвоєння ми позначили подвійними круглими дужками). Саме ці вищевказані об'єднання і подвоєння представлень, що пов'язані з урахуванням інваріантності до інверсії часу, від-

мічено в табл. 1, 4 і 6, а характери об'єднаних і подвоєних представлень наведені в нижніх частинах табл. 4 і 6.

5. Класифікація енергетичних станів у великій зоні

Перейдемо від класифікації фононних та електронних станів кристалів $\alpha\text{-LiIO}_3$ в зонах Бріллоена до їхньої класифікації у великих зонах, або зонах Джонса [20], протяжність яких вздовж напрямку $\Gamma - \Delta$ у просторі хвильових векторів удвічі перевищує їхню протяжність у звичайній зоні. Основною можливістю такої класифікації є зумовлене інваріантністю до інверсії часу для структур, симетрія яких описується несиморфною просторовою групою $P6_3$, попарне злипання дисперсійних гілок усіх енергетичних станів в точці A . При такому злипанні енергетичних зон дисперсійні гілки, що виходять з точки Γ , можна зобразити дисперсійними гілками, що віддзеркалюються перпендикулярно до напрямку хвильового вектора в другу зону Бріллоена до її границі – точки Γ' , яка віддалена від точки Γ на хвильовий вектор $-\mathbf{b}_1$ ($\mathbf{k}_{\Gamma'} = -\mathbf{b}_1, \mathbf{k}_{\Gamma'} = 2\pi/\mathbf{a}_1$). Суттєво, що для великої зони напрямку $\Gamma - A$, еквівалентними є хвильові вектори, котрі відрізняються не на один, а на два вектори оберненої ґратки. Природно, що у великій зоні кількість дисперсійних віток удвічі менша, ніж у звичайній зоні Бріллоена. При цьому, як легко бачити, якщо побудувати характери незвідних представлень в точках Γ і Γ' , враховуючи при такій побудові множник

$$e^{-i\mathbf{k}_{\Gamma'} \cdot \boldsymbol{\alpha}_r} = \begin{cases} 1, & \boldsymbol{\alpha}_r = 0, \\ -1 & \boldsymbol{\alpha}_r = \mathbf{a}_1/2, \end{cases}$$

при переході від точки Γ до точки Γ' у великій зоні на перший погляд, здавалось би, повинні виконуватись такі умови сумісності представлень:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\longrightarrow \Delta_1 \longrightarrow A_1 + A_2 \longrightarrow \Delta_2 \longrightarrow \Gamma_2, \\ \Gamma_2 &\longrightarrow \Delta_2 \longrightarrow A_1 + A_2 \longrightarrow \Delta_1 \longrightarrow \Gamma_1, \\ \Gamma_3 &\longrightarrow \Delta_3 \longrightarrow A_3 + A_6 \longrightarrow \Delta_6 \longrightarrow \Gamma_6, \\ \Gamma_4 &\longrightarrow \Delta_4 \longrightarrow A_4 + A_5 \longrightarrow \Delta_5 \longrightarrow \Gamma_5, \\ \Gamma_5 &\longrightarrow \Delta_5 \longrightarrow A_4 + A_5 \longrightarrow \Delta_4 \longrightarrow \Gamma_4, \\ \Gamma_6 &\longrightarrow \Delta_6 \longrightarrow A_3 + A_6 \longrightarrow \Delta_3 \longrightarrow \Gamma_3, \\ \Gamma_7 &\longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow ((A_7)) \longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow \Gamma_7, \end{aligned}$$

Таблиця 8. Етапи та результати обчислень характеристик $\chi_{k,D_\mu}[(g')^2]$ і $\chi_{k,D'_\mu}[(g')^2]$ та відповідних їм значень критерію Херінга для незвідних представлень в точках Γ і A

$(g')^2$	$e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}\mathbf{a}+\boldsymbol{\alpha})}$		$u(r^2) \equiv u_1(r^2)$	$\chi_{D_\mu}(r^2) = \chi_{D'_\mu}(r^2)$			$\chi_{k,D_\mu}[(g')^2]$						$u_2(r^2)$	$v(r^2)$	$\chi_{k,D'_\mu}[(g')^2]$						
	Γ	A	Γ, A	$A_1^{(0)}, A_4^{(0)}$	$B_1^{(0)}(A_3^{(0)}), B_2^{(0)}(A_4^{(0)})$	$B_3^{(0)}(A_5^{(0)}), B_4^{(0)}(A_6^{(0)})$	Γ_1, Γ_2	Γ_3, Γ_4	Γ_5, Γ_6	A_1, A_2	A_3, A_4	A_5, A_6			Γ_7, Γ_8	Γ_9, Γ_{10}	Γ_{11}, Γ_{12}	A_7, A_8'	A_9, A_{10}	A_{11}, A_{12}	
$(g'_1)^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(g'_2)^2$	1	1	1	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	1	1	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	ϵ_3^{-1}
$(g'_3)^2$	1	1	1	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	-1	-1	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	
$(g'_4)^2$	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	
$(g'_5)^2$	1	-1	1	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	-1	$-\epsilon_3^{-1}$	$-\epsilon_3$	1	-1	-1	$-\epsilon_3^{-1}$	$-\epsilon_3$	1	ϵ_3^{-1}	ϵ_3	
$(g'_6)^2$	1	-1	1	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	-1	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_3^{-1}$	-1	1	-1	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_3^{-1}$	1	ϵ_3	ϵ_3^{-1}	
$\frac{1}{7} \sum_{(g')^2} \chi_{\mathbf{k}}[(g')^2] \delta_{\mathbf{k}, -g'\mathbf{k}}$							a_1	0	0	0	0	0			0	0	0	0	1	0	0
							b_1	b_1	b_1	b_1	b_1	b_1			b_1	b_1	b_1	c_1	b_1	b_1	

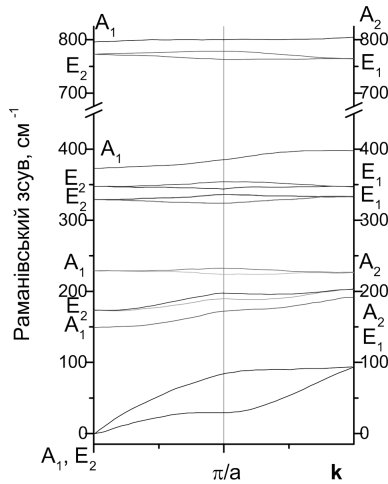


Рис. 6. Дисперсія фоновних станів кристала α -LiIO₃

- $\Gamma_8 \rightarrow \Delta_8 \rightarrow ((A_8)) \rightarrow \Delta_8 \rightarrow \Gamma_8,$
- $\Gamma_9 \rightarrow \Delta_9 \rightarrow A_9 + A_{11} \rightarrow \Delta_{11} \rightarrow \Gamma_{11},$
- $\Gamma_{10} \rightarrow \Delta_{10} \rightarrow A_{10} + A_{12} \rightarrow \Delta_{12} \rightarrow \Gamma_{12},$
- $\Gamma_{11} \rightarrow \Delta_{11} \rightarrow A_9 + A_{11} \rightarrow \Delta_9 \rightarrow \Gamma_9,$
- $\Gamma_{12} \rightarrow \Delta_{12} \rightarrow A_{10} + A_{12} \rightarrow \Delta_{10} \rightarrow \Gamma_{10}.$

Однак у великих зонах, на відміну від зон Брилюєна, як вже було зазначено вище, хвильові вектори в точках Γ і Γ' не еквівалентні: хвильовому вектору великої зони в точці Γ відповідають елементарні збудження з довжиною хвилі

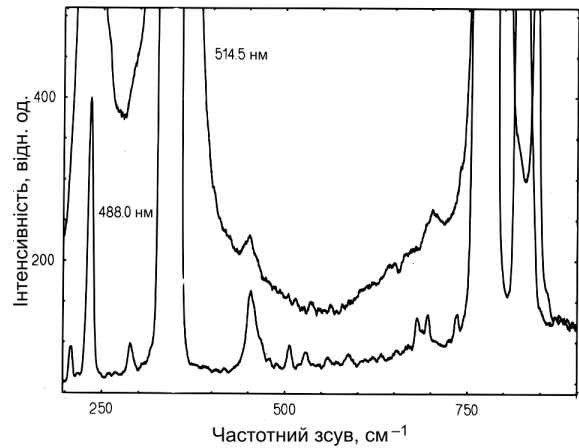


Рис. 7. Частина спектр кристала α -LiIO₃ при різних довжинах хвиль збуджуючого випромінювання: 514,5 нм вгорі і 488 нм внизу

$\lambda_\Gamma = 2\pi/k_\Gamma = \infty$, в той час як хвильовому вектору в точці Γ' відповідають елементарні збудження з довжиною хвилі $\lambda_{\Gamma'} = 2\pi/k_{\Gamma'} = a_1$. Це означає, що фази хвильових функцій в точках кристалічної ґратки, віддалених одна від іншої вздовж напрямку $0Z$ на відстань $a_1/2$ (умовна стала ґратки при класифікації станів у великій зоні) можуть або співпадати (при $\lambda = \infty$), або відрізнятися на π (при $\lambda = a_1$) – це так звані “сумарні” і “різницеві” моди [21]; перші відносяться до точки Γ , другі – до точки Γ' . Отже, моди електронних станів Γ_7 та Γ_8 для кожної з цих симетрій поділяються на однакової кількості сумарних і різницевих, що як сумарні

та різницеві партнери об'єднуються в точці A у подвоєні моди ((A_7)) та ((A_8)). Моди електронних станів Γ_{10} та Γ_{11} належать до сумарних, оскільки $\Gamma_{10} + \Gamma_{11} = \Gamma_1 \times D_{1/2}$, а моди Γ_9 та Γ_{12} – до різницевих, оскільки $\Gamma_9 + \Gamma_{12} = \Gamma_2 \times D_{1/2}$ (Γ_1 – сумарна мода, Γ_2 – різницева мода, $D_{1/2}$ – представлення, за яким перетворюється повносиметричний спінор з $j = 1/2$). Моди $\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_{10}, \Gamma_{11} \in \Gamma$, а моди $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9, \Gamma_{12} \in \Gamma'$. Таким чином, при виборі центра великої зони в точці Γ дисперсійні криві, що описують перехід від точки Γ до точки Γ' , задовольняють такі умови:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\longrightarrow \Delta_1 \longrightarrow A_1 + A_2 \longrightarrow \Delta_2 \longrightarrow \Gamma_2, \\ \Gamma_4 &\longrightarrow \Delta_4 \longrightarrow A_4 + A_5 \longrightarrow \Delta_5 \longrightarrow \Gamma_5, \\ \Gamma_6 &\longrightarrow \Delta_6 \longrightarrow A_3 + A_6 \longrightarrow \Delta_3 \longrightarrow \Gamma_3, \\ \Gamma_7 &\longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow ((A_7)) \longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow \Gamma_7, \\ \Gamma_8 &\longrightarrow \Delta_8 \longrightarrow ((A_8)) \longrightarrow \Delta_8 \longrightarrow \Gamma_8, \\ \Gamma_{10} &\longrightarrow \Delta_{10} \longrightarrow A_{10} + A_{12} \longrightarrow \Delta_{12} \longrightarrow \Gamma_{12}, \\ \Gamma_{11} &\longrightarrow \Delta_{11} \longrightarrow A_9 + A_{11} \longrightarrow \Delta_9 \longrightarrow \Gamma_9. \end{aligned}$$

Якщо ж центр великої зони перенести в точку Γ' , то ці умови сумісності при переході від точки Γ' до точки Γ перейдуть у такі:

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &\longrightarrow \Delta_2 \longrightarrow A_1 + A_2 \longrightarrow \Delta_1 \longrightarrow \Gamma_1, \\ \Gamma_3 &\longrightarrow \Delta_3 \longrightarrow A_3 + A_6 \longrightarrow \Delta_6 \longrightarrow \Gamma_6, \\ \Gamma_5 &\longrightarrow \Delta_5 \longrightarrow A_4 + A_5 \longrightarrow \Delta_4 \longrightarrow \Gamma_4, \\ \Gamma_7 &\longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow ((A_7)) \longrightarrow \Delta_7 \longrightarrow \Gamma_7, \\ \Gamma_8 &\longrightarrow \Delta_8 \longrightarrow ((A_8)) \longrightarrow \Delta_8 \longrightarrow \Gamma_8, \\ \Gamma_9 &\longrightarrow \Delta_9 \longrightarrow A_9 + A_{11} \longrightarrow \Delta_{11} \longrightarrow \Gamma_{11}, \\ \Gamma_{12} &\longrightarrow \Delta_{12} \longrightarrow A_{10} + A_{12} \longrightarrow \Delta_{10} \longrightarrow \Gamma_{10}. \end{aligned}$$

Процес побудови кривих дисперсії фононних станів у великій зоні кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$ схематично представлено на рис. 6, де частоти однофононних спектрів взято з раманівських спектрів першого порядку (рис. 5), а положення кривих дисперсії, що відповідають точці A , – із раманівських спектрів другого порядку (рис. 7).

Таким чином, дисперсію енергетичних станів різних симетрій у напрямку $\Gamma - A$ зони Джонса кристалів $\alpha\text{-LiIO}_3$ можна зобразити у вигляді дисперсійних гілок, що попарно об'єднані в точках, які відповідають центру та границі зони, тобто криві дисперсії цього кристала утворюють замкнені контури в координатах “хвильовий вектор – енергія”. Підвищена густина станів на цих кривих дисперсії, як це видно з їхньої побудови, буде відповідати точкам Γ і A зони Бріллюена.

6. Висновки

Основні результати можуть бути сформульовані у вигляді таких висновків:

На основі квазімолекулярного наближення та із застосуванням теоретико-групового методу операторів проектування аналітично розв'язано задачу про знаходження форм нормальних коливань кристалічної ґратки кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$. Показано, що експериментально одержаним раманівським спектрам в цих кристалах на основі обчислених форм коливань може бути надана повна інтерпретація, а самі спектри безперечно свідчать про правомірність застосування квазімолекулярного наближення в задачах динаміки ґратки цього кристала.

Із залученням теорії проєктивних представлень груп побудовані незвідні представлення груп хвильового вектора в точках Γ , Δ і A зони Бріллюена кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$ та знайдені умови їхньої сумісності.

Надано класифікацію енергетичних станів кристала $\alpha\text{-LiIO}_3$, у великій зоні – зоні Джонса, введення якої дозволило визначити дисперсію фононних станів у напрямку $\Gamma - A$ зони Бріллюена.

На основі експериментально вимірених раманівських спектрів першого порядку побудовані криві дисперсії фононних віток у напрямку $\Gamma - A$. Обговорюються внески в експериментально зареєстрований раманівський спектр другого порядку обертонів та складових тонів точок Γ і A , участь яких у формуванні спектра другого порядку зумовлена розглянутими особливостями розподілу густини фононних станів у цих точках, та коливальних станів інших критичних точок зони Бріллюена.

1. W. Otaguro, E. Wiener-Avneer, C.A. Arguello, S.P.S. Porto. Phonons, polaritons, and oblique phonons in LiIO_3 by raman scattering and infrared reflection. *Phys. Rev. B* **4**, 4542 (1971).
2. F.E.A. Melo, F. Carneira, V. Lemos. Raman scattering from three phases in LiIO_3 . *Solid State Comm.* **41**, 281 (1982).
3. Д.Ф. Байса, О.І. Барабаш, В.П. Дем'яненко, О.К. Завадієва, Г.О. Пучковська, Ю.О. Фролков, І.С. Рез. Дослідження спектральних характеристик гексагональної та тетрагональної модифікацій йодату літію. *УФЖ* **18**, 1615 (1973).
4. К.Э. Халлер, Э.М. Ярвекюльг, Л.А. Ребане. Спектры комбинационного рассеяния и фазовые переходы в йодате лития. *ФТТ* **18**, 1409 (1976).
5. Ю.Н. Поливанов. Комбинационное рассеяние света на поляритонах. *УФН* **126**, 185 (1978).

6. A. Rozenzweig, B. Morosin. A reinvestigation of the crystal structure of LiIO_3 . *Acta Crystallogr.* **20**, 758 (1966).
7. J.L. de Boer, F. van Bolhuis, R. Olthof-Hazkamp, A. Vos. A reinvestigation of the crystal structure of Lithium Iodate. *Acta Crystallogr.* **21**, 841 (1966).
8. А. Эмиралиев, А.Г. Кочаров, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. Нейродифракционное уточнение структуры α - LiIO_3 . *Кристаллография* **18**, 1177 (1973).
9. А. Эмиралиев, А.Г. Кочаров, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. Тепловые параметры атомов в α - LiIO_3 . *Кристаллография* **21**, 391 (1976).
10. T. Hahn. *International Tables for Crystallography. Vol. A. Space Group Symmetry* (Reidel, 1983).
11. В.О. Губанов, А.П. Науменко. Формы нормальных колебаний пирамидальных молекул та іонів XY_3 . *Вісник Київського університету. Серія: Фіз.-мат. науки* **4**, 342 (1997).
12. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (Наука, 1972).
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика* (Наука, 1974).
14. М. Хамермеш. *Теория групп и ее применение к физическим проблемам* (Мир, 1966).
15. G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.C. Wheeler, H. Statz. *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (MIT Press, 1966).
16. А. Пуле, Ж.-П. Матье. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (Мир, 1973).
17. Л.С. Маянц. *Теория и расчет колебаний молекул* (Изд. АН СССР, 1960).
18. S. Herring. Character tables for two space groups. *J. Franklin Inst.* **233**, 525 (1942).
19. Д.С. Бальчук, М.М. Білий, В.П. Гришук, В.О. Губанов, В.К. Кононов. Симетрія коливальних мод, інваріантність енергетичних станів до інверсії часу і комбінаційне розсіяння світла в кристалах 4H- та 6H-SiC. 1. Класифікація енергетичних станів у зонах Бриллюена. *УФЖ* **41**, 146 (1996).
20. Г. Джонс. *Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах* (Мир, 1968).
21. J.J. Sullivan. Lattice vibrations of wurtzite structure crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1039 (1964).

Одержано 25.05.23

A.P. Naumenko, V.O. Gubanov

SYMMETRY OF ENERGY STATES
IN α - LiIO_3 CRYSTALS TAKING TIME-INVERSION
INVARIANCE INTO ACCOUNT

Using the theory of the projective representations of groups, the non-degenerate representations of the wave vector groups at points Γ , Δ , and A of the Brillouin zone for the α - LiIO_3 crystal have been constructed, and their compatibility conditions have been found. The energy states of the α - LiIO_3 crystal at those points are classified taking the time-inversion invariance into account, and their corresponding classification in the large (Jones) zone is provided. Based on experimentally measured first-order Raman spectra, the dispersion curves of phonon branches in the Γ - A direction are plotted. Contributions of overtones and components at points Γ and A to experimentally recorded second-order Raman spectrum have been discussed; their role in the second-order spectrum formation is associated with the considered features in the phonon state density at those points and the vibrational states of other critical points in the Brillouin zone. It has been concluded that the application of the quasi-molecular approximation is valid, when considering the lattice dynamics of α - LiIO_3 crystals.

Keywords: crystal lattice dynamics, Brillouin zone, Jones zone, Raman spectroscopy, lithium iodate.