Die Strahldarstellungen der kristallographischen Gruppen

Von W. Döring

Aus dem Instiut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 343—350 [1959]; eingegangen am 7. Januar 1959)

Die Wellenfunktionen eines Elektrons im periodischen Potentialfeld des Gitters mit der gleichen Energie und dem gleichen reduzierten $\mathfrak{k}$-Vektor spannen eine Strahldarstellung einer Untergruppe der Punktgruppe des Kristalls auf. Deshalb werden sämtliche voneinander verschiedenen Strahldarstellungen der 32 Kristallgruppen aufgestellt. Es wird an einem Beispiel gezeigt, wie man daraus alle Darstellungen der zu dem betrachteten $\mathfrak{k}$-Vektor gehörigen Untergruppe der Raumgruppe des Kristalls finden kann.

1. Bedeutung und Vorkommen

In einer Strahldarstellung einer Gruppe $\mathfrak{H}$ der Ordnung h ist jedem Gruppenelement a_i $(i=1, 2, \ldots, h)$ eine nichtsinguläre Matrix D_i derart zugeordnet, daß das Produkt zweier Matrizen D_i und D_k bis auf einen Zahlenfaktor r_{ik} die Matrix des Gruppenprodukts $a_l = a_i\, a_k$ liefert:

$$D_i\, D_k = r_{ik}\, D_l\,. \tag{1}$$

Aus jeder Strahldarstellung kann man durch Umeichung, d. h. durch Hinzufügen irgendwelcher von Null verschiedener Zahlenfaktoren c_i eine andere Darstellung

$$D_i' = c_i\, D_i \tag{2}$$

gewinnen, für welche dann

$$D_i'\, D_k' = r_{ik}'\, D_l' \tag{3}$$

mit den von r_{ik} verschiedenen Koeffizienten

$$r_{ik}' = \frac{c_i\, c_k}{c_l}\, r_{ik} \tag{4}$$

gilt. Zwei solche Strahldarstellungen bezeichnet man nach Schur [1] als zueinander assoziiert und betrachtet sie nicht als verschieden. Zwei Darstellungen D_i'' und D_i, welche durch eine Ähnlichkeitstransformation

$$D_i'' = S^{-1}\, D_i\, S \tag{5}$$

mit einer nichtsingulären, von i unabhängigen Matrix S auseinander hervorgehen, heißen äquivalent.

Die Kenntnis der verschiedenen, nichtäquivalenten, irreduziblen Strahldarstellungen der 32 kristallographischen Punktgruppen benötigt man für die Diskussion der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators eines Elektrons in einem Kristallgitter und der Zusammenhänge der verschiedenen Elektronenbänder. Nach Bloch kann man die Eigenfunktionen stets in die Form

$$\psi(\mathfrak{r}) = e^{i(\mathfrak{k}\,\mathfrak{r})}\, v(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}) \tag{6}$$

bringen [$v(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})$ periodisch]. Zwei $\mathfrak{k}$-Vektoren, $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$, deren Differenz gleich dem $2\,\pi$-fachen eines Gittervektors im reziproken Gitter ist, wollen wir im folgenden als gleich betrachten, weil man mit der abgeänderten periodischen Funktion $v'(\mathfrak{r}) = v(\mathfrak{r})\; e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}', \mathfrak{r})}$ die gleiche Eigenfunktion (6) auch

$$\psi(\mathfrak{r}) = e^{i(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{r})}\, v'(\mathfrak{r}) \tag{6 a}$$

schreiben kann. Nun sei $\{\mathfrak{C}_i, \mathfrak{t}_i\}$ eine Symmetrietransformation der Raumgruppe des Gitters, welche den Ortsvektor $\mathfrak{r}$ in den Vektor

$$\mathfrak{r}' = \mathfrak{C}_i\, \mathfrak{r} + \mathfrak{t}_i \tag{7}$$

zu einem gleichwertigen Punkt überführt ($\mathfrak{C}_i$: reell orthogonale Matrix, $\mathfrak{t}_i$: Vektor). Durch die Beziehung

$$\mathcal{P}_i\, \psi(\mathfrak{r}') = \psi(\mathfrak{r}) \tag{8}$$

definiert sie einen auf alle Eigenfunktionen anwendbaren unitären Operator $\mathcal{P}_i$.

Die Gesamtheit der $\mathcal{P}_i$, welche $\psi(\mathfrak{r})$ in eine Funktion mit dem gleichen $\mathfrak{k}$-Vektor überführen, bildet eine Untergruppe der Raumgruppe, die Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Für ihre Elemente gilt

$$\mathfrak{C}_i\, \mathfrak{k} = \mathfrak{k} + 2\,\pi\, \mathfrak{b} \tag{9}$$

($\mathfrak{b}$ ein Gittervektor im reziproken Gitter).
Sind nun $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ alle linear unabhängigen Eigenfunktionen mit dem gleichen $\mathfrak{k}$-Vektor und dem gleichen Eigenwert der Energie, so gilt für jeden Operator $\mathcal{P}_j$ der Gruppe von $\mathfrak{k}$

$$\mathcal{P}_j\, \psi_k = \sum_{l=1}^{n} D(j)_{lk}\, \psi_l\,. \tag{10}$$

[1] J. Schur, J. reine u. angew. Math. **127**, 20 [1904]; **132**, 85 [1907]; **139**, 155 [1911].

Die Matrizen $D(j)$ bilden dann eine Darstellung der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Da aber eine Translation, bei der $\mathfrak{C}_j$ die Einheitsmatrix ist, alle ψ_l mit dem gleichen $\mathfrak{k}$-Vektor bis auf einen bei allen ψ_l gleichen Faktor reproduziert, ist ihnen in der durch (10) definierten Darstellung ein Vielfaches der Einheitsmatrix zugeordnet. Die Matrizen $D(j)$ und $D(k)$ von zwei Symmetrietransformationen $\{\mathfrak{C}_j, \mathfrak{t}_j\}$ und $\{\mathfrak{C}_k, \mathfrak{t}_k\}$ mit der gleichen Matrix $\mathfrak{C}_j = \mathfrak{C}_k$ unterscheiden sich daher nur durch einen Zahlenfaktor. Durch (10) ist also jeder der Matrizen $\mathfrak{C}_j$, welche (9) befriedigen, eine bis auf einen Zahlenfaktor eindeutig bestimmte Matrix $D(\mathfrak{C}_j)$ zugeordnet.

Wenn nun $\mathfrak{C}_j$ und $\mathfrak{C}_k$ beide (9) erfüllen, gilt das auch für ihr Matrizenprodukt. Mit der Matrizenmultiplikation als Verknüpfungsgesetz der Gruppe definieren also die Matrizen, die der Bedingung (9) genügen, eine Gruppe. Diese ist mit einer Untergruppe der Punktgruppe des Kristalls isomorph und soll fortan als die Punktgruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors bezeichnet werden. Offenbar bilden die durch (10) definierten Matrizen $D(j)$ eine Strahldarstellung dieser Punktgruppe. Denn die Symmetrietransformationen $\{\mathfrak{C}_j, \mathfrak{t}_j\}$ und $\{\mathfrak{C}_k, \mathfrak{t}_k\}$ liefern, hintereinander ausgeführt, die Transformation $\{\mathfrak{C}_k \mathfrak{C}_j, \mathfrak{C}_k \mathfrak{t}_j + \mathfrak{t}_k\}$. Daher ist das Matrizenprodukt aus $D(\mathfrak{C}_j)$ und $D(\mathfrak{C}_k)$ bis auf einen Zahlenfaktor gleich $D(\mathfrak{C}_k \mathfrak{C}_j)$.

Bei den von BOUCKAERT, SMOLUCHOWSKI und WIGNER [2] betrachteten einfachen Gittern gibt es unter allen Symmetrietransformationen mit der gleichen Matrix $\mathfrak{C}_i$ stets eine, bei welcher der Translationsvektor $\mathfrak{t}_i$ verschwindet. In diesem Fall ist die Punktgruppe des Kristalles eine Untergruppe der ganzen Raumgruppe. Sie wird von den Elementen mit $\mathfrak{t}_i = 0$ gebildet. Die Untergruppe dieser Punktgruppe, deren Elemente außerdem $\mathfrak{k}$ invariant lassen, also die Punktgruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors, ist dann auch eine Untergruppe der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Greift man aus der durch (10) definierten Darstellung dieser Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors diejenigen Matrizen heraus, die den Transformationen mit $\mathfrak{t}_j = 0$ zugeordnet sind, so bilden diese in diesem Sonderfall eine normale Darstellung der Punktgruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Daher ist in der genannten Arbeit auch nur von den normalen Vektordarstellungen die Rede. In allgemeineren Gittern, in denen Schraubungsachsen und Gleitspiegelebenen wesentlich sind, gibt es unter den Transformationen mit ein und derselben Matrix $\mathfrak{C}_j$ manchmal keine mit $\mathfrak{t}_j = 0$. Dann ist die Punktgruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors in der Regel keine Untergruppe der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors, und dann läßt sich aus den in (10) definierten Matrizen keine Auswahl treffen, welche eine Vektordarstellung dieser Punktgruppe bildet. Dann bilden diese Matrizen aber eine Strahldarstellung dieser Punktgruppe, welche oft nicht durch Umeichung in eine Vektordarstellung verwandelt werden kann.

[2] L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI u. E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 [1936].

Diese Betrachtungen haben den folgenden Wert: Die Gruppe der Symmetrietransformationen, die einen bestimmten $\mathfrak{k}$-Vektor invariant lassen, umfaßt ja stets alle Translationen und hat daher die Ordnung unendlich. Die Aufstellung aller ihrer irreduziblen Vektordarstellungen ist eine schwierige Aufgabe. In der Quantenmechanik interessieren aber nur diejenigen Darstellungen, welche von der Gesamtheit der Eigenfunktionen der Energie mit dem gleichen Eigenwert und dem gleichen $\mathfrak{k}$-Vektor aufgespannt werden, denn aus den Eigenschaften dieser Darstellungen folgen die Zusamenhänge der Elektronenbänder und die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen. Diese Darstellungen sind aber, wie wir oben sahen, zugleich passend geeichte Strahldarstellungen der Punktgruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Sie lassen sich leicht auffinden, weil diese Punktgruppe nur wenige, im Höchstfall 48 Elemente besitzt.

2. Die Strahldarstellungen der Gruppe T_h

Die hier benutzte Methode zur Aufstellung sämtlicher nichtassoziierten, nichtäquivalenten, irreduziblen Strahldarstellungen einer endlichen Gruppe $\mathfrak{H}$ der Ordnung h soll am Beispiel der Gruppe T_h erläutert werden. Die gleichen Überlegungen wie an diesem Beispiel führen auch bei den anderen kristallographischen Punktgruppen zum Ziel. Grundlage bildet der folgende, von SCHUR bewiesene Satz: *Zu jeder endlichen Gruppe $\mathfrak{H}$ gibt es eine „hinreichend ergänzte“ Gruppe $\mathfrak{A}$ mit einem Zentrum $\mathfrak{Z}$ mit der Eigenschaft, daß die Faktorgruppe $\mathfrak{A}/\mathfrak{Z}$ mit $\mathfrak{H}$ isomorph ist und alle Strahldarstellungen von $\mathfrak{H}$ einer der Vektordarstellungen von $\mathfrak{A}$ assoziiert sind.* Damit die Arbeit zur Aufstellung der Vektordarstellungen von $\mathfrak{A}$ nicht zu groß wird, muß man natürlich versuchen, eine möglichst kleine derartige „Darstellungsgruppe“ $\mathfrak{A}$ zu finden. Das wird im folgenden dadurch erreicht, daß zunächst über die Eichung der gesuchten Strahldarstellung so verfügt wird, daß möglichst wenige der h^2-Koeffizienten r_{ik} von 1 verschieden werden. Dabei zeigt sich sofort, daß alle r_{ik} zu irgendwelchen Einheitswurzeln gemacht werden können. Die Verknüpfungsformeln der Gruppe $\mathfrak{A}$ erhält man dann, indem man in den Beziehungen zwischen den so geeichten Darstellungsmatrizen von $\mathfrak{H}$ die Matrizen als Gruppenelemente von $\mathfrak{A}$ und die Zahlenkoeffizienten als die Matrizen des Zentrums von $\mathfrak{A}$ auffaßt.

Diese Rechnungen liefern leicht das von SCHUR auf anderem Wege erhaltene Ergebnis, daß bei jeder Gruppe aus nur einem Zyklus und bei den Gruppen C_{3v} und D_3, welche mit der symmetrischen Gruppe S_3 von 3 Elementen isomorph sind, alle $r_{ik}=1$ gemacht werden können. Das sind also vollständige Gruppen, d. h. solche, bei denen alle Strahldarstellungen einer Vektordarstellung assoziiert sind. Läßt man von den 32 kristallographischen Gruppen die genannten fort und faßt von den übrigen die einander isomorphen Gruppen zusammen, so bleiben noch 12 Gruppen übrig.

Für jede von diesen stellen wir zunächst eine Kompositionsreihe $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \ldots, \mathfrak{H}$ auf. $\mathfrak{N}_1$ besteht aus der Einheit e. $\mathfrak{N}_2$ enthält außerdem ein Element a und, wenn $a^n=e$ ist, seine Potenzen bis a^{n-1}. $\mathfrak{N}_3$ enthält ein weiteres Element b, seine Potenzen und die Produkte der Form $a^p b^q$. Da $\mathfrak{N}_2$ Normalteiler von $\mathfrak{N}_3$ ist, muß für $b\,a$ eine Gleichung der Gestalt

$$b\,a = a^s\, b \tag{11}$$

bestehen, mit deren Hilfe jedes Produkt aus b und a in ein Produkt mit alphabetischer Reihenfolge der Faktoren verwandelt werden kann. Beim Übergang zu $\mathfrak{N}_4$ kommen entsprechend ein Element c, seine Potenzen und die Produkte $a^p b^q c^r$ hinzu usw. Man kann also die Kompositionsreihe und die Struktur der Gruppe dadurch vollständig beschreiben, daß man jeweils das eine neue Element angibt, mit dessen Hilfe eine Gruppe $\mathfrak{N}_j$ zur Gruppe $\mathfrak{N}_{j+1}$ erweitert wird, und dazu die Rechenregeln der Form (11), welche das „Hinüberschieben" des neuen Elementes über alle Elemente der kleineren Gruppen $\mathfrak{N}_j$ erlaubt. Für die Gruppe T_h gibt Tab. 1 eine in dieser Weise beschriebene Kompositionsreihe. Alle 24 Gruppenelemente lassen sich dann in der Form

$$a^p\, b^q\, c^r\, i^s \quad (p, q, s \leqq 1\,,\ r \leqq 2)$$

schreiben.

$E=$ Einheitsmatrix, A, B, C und I seien nun die Matrizen von e, a, b, c und i in einer Strahldarstellung dieser Gruppe. Dem Element $a^p\, b^q\, c^r\, i^s$ muß als Matrix ein Vielfaches von $A^p\, B^q\, C^r\, I^s$ zugeordnet sein. Wir verfügen über den willkürlichen Faktor bei dieser Matrix so, daß sie gleich der Matrix $A^p\, B^q\, C^r\, I^s$ wird. Damit ist die Eichung aller Darstellungsmatri-

	Erweiterndes Element	Rechenregeln
$\mathfrak{N}_1$	$e=$ Einheit	—
$\mathfrak{N}_2$	$a=$ Drehung um 180° um die x-Achse	$a^2=e$
$\mathfrak{N}_3$	$b=$ Drehung um 180° um die y-Achse	$b^2=e;\ ba=ab$
$\mathfrak{N}_4$	$c=$ Drehung um 120° um die Raumdiag.	$c^3=e;\ ca=bc;$ $cb=abc$
$\mathfrak{N}_5=T_h$	$i=$ Inversion am Ursprung	$i^2=e;\ \ ia=ai;$ $ib=bi;\ \ ic=ci$

Tab. 1. Die Kompositionsreihe der Gruppe T_h.

zen außer A, B, C und I festgelegt. Wegen $a^2=e$ muß A^2 ein Vielfaches von E sein. Wir eichen nun A so, daß $A^2=E$ wird. Dann bleibt nur noch das Vorzeichen von A unbestimmt. Ist bei $\mathfrak{N}_2$ nicht a^2, sondern $a^n=e$, so wird entsprechend $A^n=E$ gesetzt, und damit ist A bis auf eine n-te Einheitswurzel bestimmt. Bei der zyklischen Gruppe sind dadurch alle Koeffizienten $r_{ik}=1$ geworden.

Die Matrix B eichen wir nun so, daß $B^2=E$ gilt. Wegen $ba=ab$ muß dann gelten

$$BA = \alpha\, AB \tag{12}$$

mit einem vorerst unbekannten Zahlenfaktor α. Multiplikation dieser Gleichung von links mit B und rechts mit A liefert wegen der Eichung

$$E = \alpha\, BABA = \alpha^2\, ABBA = \alpha^2\, E\,, \tag{13}$$

d. h. $\alpha = \pm 1$. Ist $\alpha=1$, so ist diese Strahldarstellung eine Vektordarstellung von $\mathfrak{N}_3$. Ist $\alpha=-1$, so kann sie nicht durch Umeichung in eine solche verwandelt werden. Die ergänzte Gruppe $\mathfrak{A}_3$ zu $\mathfrak{N}_3$ ist dann offenbar die Gruppe, welche aus den Elementen a, b und p und ihren Produkten gebildet wird unter Beachtung der Regeln: $a^2=b^2=p^2=e$, $ba=pab$, p mit a und b vertauschbar. Diese Gruppe hat eine zweidimensionale Darstellung, bei der p die negative Einheitsmatrix zugeordnet ist. Diese Darstellung findet sich mit anderer Eichung auch bei WEYL [3] als Strahldarstellung der zu $\mathfrak{N}_3$ isomorphen KLEINschen Vierergruppe. Die kristallographischen Gruppen C_{2v}, C_{2h} und D_2 sind ebenfalls isomorph zu $\mathfrak{N}_3$.

Geht man zu $\mathfrak{N}_4$ über, so kommt C als Matrix von c hinzu mit der Eichung $C^3=E$. Mit zwei neuen

[3] H. WEYL, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., Kap. III, § 16, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1931.

Zahlenfaktoren β und γ muß dann in jeder Strahldarstellung von $\mathfrak{N}_4$ gelten:

$$CA = \beta BC, \tag{14}$$

$$CB = \gamma ABC. \tag{15}$$

Multiplikation von (14) von rechts mit A und von links mit C^2 liefert dann

$$E = \beta C^2BCA = \beta^2 C^2B^2C = \beta^2 E, \tag{16}$$

d. h. $\beta = \pm 1$. Da die bisher eingeführten Eichvorschriften noch einen Vorzeichenwechsel von A oder B zulassen, kann man also durch Abänderung des Vorzeichens von A oder B $\beta = 1$ machen. Aus (15) folgt dann durch Multiplikation von rechts mit BC^2 und von links mit BA

$$BA = \gamma BA^2 BC BC^2 = \gamma^2 AB. \tag{17}$$

Vergleich mit (12) zeigt, daß $\gamma^2 = \alpha$, also wegen (13) $\gamma^4 = 1$ sein muß. Setzt man nun $\gamma A = A'$ und $\gamma B = B'$, so erhält man anstatt der bisherigen Eichvorschriften die folgenden:

$$A'^2 = B'^2 = \alpha E; \quad C^3 = E; \quad \alpha^2 = 1;$$
$$B'A' = \alpha A'B'; \quad CA' = B'C; \quad CB' = A'B'C. \tag{18}$$

Statt der Konstanten γ, welche eine 4-te Einheitswurzel ist, taucht jetzt nur noch $\gamma^2 = \alpha$ auf, eine zweite Einheitswurzel. Die Darstellungsgruppe $\mathfrak{A}_4$ zu $\mathfrak{N}_4$ hat also eine doppelt so große Ordnung wie $\mathfrak{N}_4$. Sie wird gebildet aus a, b, c, p und seinen Produkten unter Beachtung der Rechenregeln $a^2 = b^2 = p$; $p^2 = c^3 = e$; $ba = pab$, $ca = bc$; $cb = abc$. p mit a, b und c vertauschbar.

Hat man eine Vektordarstellung dieser Gruppe $\mathfrak{A}_4$ gefunden, so erhält man offenbar eine weitere, indem man in allen Produkten die Matrix C von c durch $\exp\{2\pi i/3\} C$ oder $\exp\{4\pi i/3\} C$ ersetzt. Man findet nach einer der üblichen Methoden, daß $\mathfrak{A}_4$ drei eindimensionale und eine dreidimensionale Darstellung besitzt, bei denen p die Einheitsmatrix ist, und drei zweidimensionale Darstellungen, bei denen p die negative Einheitsmatrix ist. Die drei eindimensionalen und die drei zweidimensionalen Darstellungen gehen durch die genannte Umeichung auseinander hervor. Sie sind also als Vektordarstellungen von $\mathfrak{A}_4$ nichtäquivalent, als Strahldarstellungen von $\mathfrak{N}_4$ dagegen assoziiert. In der dreidimensionalen Darstellung haben alle mit C gebildeten Matrizen die Spur Null. Die obige Umeichung führt bei ihr auf eine Darstellung, die sowohl assoziiert als auch äquivalent zur ursprünglichen Darstellung ist. Die Gruppe $\mathfrak{N}_4$ ist isomorph der alternierenden Gruppe A_4 und der kristallographischen Gruppe T. Die obigen Resultate sind bereits in einer Arbeit von Schur [4] enthalten.

Für die Matrix I, welche bei $\mathfrak{N}_5$ hinzukommt, verlangen wir zur Eichung wieder $I^2 = E$. Für sie muß mit 3 Zahlenfaktoren δ, ε, ζ gelten

$$IA' = \delta A'I; \quad IB' = \varepsilon B'I; \quad IC = \zeta CI. \tag{19 a, b, c}$$

Aus (19 c) folgt durch Multiplikation von links mit I und von rechts mit C^2:

$$E = \zeta ICIC^2 = \zeta^2 CI^2C^2 = \zeta^2 E \tag{20}$$

und durch Multiplikation von rechts mit C^2I

$$E = \zeta CIC^2I = \zeta^2 C^2ICI = \zeta^3 E, \tag{21}$$

d. h. $\zeta = 1$. Multiplikation von (19 a) mit C von links und C^2 von rechts liefert nunmehr wegen (17)

$$CIA'C^2 = IB' = \delta CA'IC^2 = \delta B'I, \quad \text{d. h.} \quad \delta = \varepsilon. \tag{22}$$

Schließlich folgt aus der letzten Gl. (18) durch Multiplikation mit I von rechts und links

$$ICB'I = IA'B'CI \text{ oder } \varepsilon CB' = \varepsilon \delta A'B'C, \tag{23}$$

d. h. $\delta = \varepsilon = 1$. Die Matrix I ist also mit A', B' und C' vertauschbar. Wenn also diese Matrizen zu einer irreduziblen Darstellung gehören, muß I ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein und kann durch passende Wahl der Eichung gleich E gemacht werden. Beim Übergang von $\mathfrak{N}_4$ (bzw. T) zu $\mathfrak{N}_5$ (bzw. T_h) treten also keine neuen Strahldarstellungen auf.

3. Tabellen der Charaktere der Strahldarstellungen

Die folgenden Tabellen enthalten nur die kristallographischen Gruppen mit Strahldarstellungen, die nicht Vektordarstellungen assoziiert sind. Zunächst ist stets die benutzte Kompositionsreihe durch Erläuterung der Elemente a, b, c, ... angegeben, analog zu Tab. 1. Zur Abkürzung wurde dabei eine Drehung um den Winkel $2\pi/n$ mit (n) bezeichnet; m bedeutet eine Spiegelebene. $(\bar{n})$ bedeutet eine Drehung um den Winkel $2\pi/n$ und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse. Die Angabe $a \perp b$ oder $a \parallel b$ bedeutet, daß die ausgezeichnete Achse bzw. Ebene der Symmetrieoperation a senkrecht oder parallel zur Achse bzw. Ebene von b steht. Bei diesen

[4] J. Schur, J. reine u. angew. Math. **139**, 155 [1911].

Angaben wird bei $(\bar{n})$ die Drehachse und nicht die Spiegelebene ins Auge gefaßt. Nach diesen Angaben folgen die Rechenregeln, welche die Struktur der Gruppe bestimmen und dann die Gleichungen, welche die Eichung der Darstellungsmatrizen A, B, C bzw. die Definition der Zahlenfaktoren α, β, $\gamma, \ldots$ festlegen. Danach folgt die Angabe, welche Faktoren den Matrizen noch ohne Änderung der Eichvorschriften hinzugefügt werden dürfen. ε_p bedeutet dabei eine p-te Einheitswurzel. Wenn ε_p ein zulässiger Faktor ist, ist es $\varepsilon_p{}^m$ (m ganz) natürlich auch. Danach folgt die Liste der Charaktere aller Elemente für die verschiedenen Strahldarstellungen; von mehreren, mit der angegebenen Eichung verträglichen assoziierten Darstellungen wurde willkürlich eine ausgewählt.

Tab. 2 bis 12. Die Charaktere der Strahldarstellungen der kristallographischen Punktgruppen, welche nicht zu Vektordarstellungen assoziiert sind.

C_{2v}	C_{2h}	D_2	
$a = (2)$ $b = m \parallel a$	$a = (2)$ $b = m \perp a$	$a = (2)$ $b = (2) \perp a$	$a^2 = e$ $b^2 = e;$ $ba = ab$

$A^2 = B^2 = E;\ BA = \alpha AB;\ \alpha = \pm 1.$
Willkür: ε_2 bei A oder B.

E	A	B	AB	α
2	0	0	0	-1

Tab. 2.

C_{4v}	D_4	D_{2d}	
$a = (4)$ $b = m \parallel a$	$a = (4)$ $b = (2) \perp a$	$a = (\bar{4})$ $b = (2) \perp a$	$a^4 = e$ $b^2 = e;$ $ba = a^3 b$

$A^4 = \alpha E;\ B^2 = E;\ BA = A^3 B;\ \alpha = \pm 1.$
Willkür: ε_2 bei A oder B.

E	A	A^2	A^3	B	AB	A^2B	A^3B	α
2	$\sqrt{2}i$	0	$\sqrt{2}i$	0	0	0	0	-1

Tab. 3.

C_{4h}	
$a = (4)$ $b = m \perp a$	$a^4 = e$ $b^2 = e;\ ba = ab$

$A^4 = B^2 = E;\ BA = \alpha AB;\ \alpha = \pm 1.$
Willkür: ε_4 bei A; ε_2 bei B.

E	A	A^2	A^3	B	AB	A^2B	A^3B	α
2	0	2	0	0	0	0	0	-1

Tab. 4.

D_{2h}		
$a = m$ $b = m \perp a$ $c = m \perp a,\ \perp b$	$a^2 = e$ $b^2 = e;\ ba = ab$ $c^2 = e;\ ca = ac;\ cb = bc$	$A^2 = B^2 = C^2 = E;\ CB = \alpha BC;\ \alpha = \pm 1$ $AC = \beta CA;\ \beta = \pm 1$ $BA = \gamma AB;\ \gamma = \pm 1$ Willkür: ε_2 bei A, B oder C

E	A	B	C	AB	BC	CA	ABC	α	β	γ
2	2	0	0	0	0	0	0	-1	1	1
2	0	2	0	0	0	0	0	1	-1	1
2	0	0	2	0	0	0	0	1	1	-1
2	0	0	0	0	2	0	0	1	-1	-1
2	0	0	0	0	0	2	0	-1	1	-1
2	0	0	0	2	0	0	0	-1	-1	1
2	0	0	0	0	0	0	2	-1	-1	-1

Tab. 5.

C_{6v}	D_6	D_{3d}	D_{3h}	
$a = (6)$ $b = m \parallel a$	$a = (6)$ $b = (2) \perp a$	$a = (\bar{6})$ $b = m \parallel a$	$a = (\bar{3})$ $b = m \parallel a$	$a^6 = e$ $b^2 = e;\ ba = a^5 b$

$A^6 = B^2 = E;\ BA = \alpha A^5 B;\ \alpha = \pm 1;$ Willkür: ε_2 bei A oder B

E	A	A^2	A^3	A^4	A^5	B	AB	A^2B	A^3B	A^4B	A^5B	α
2	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-1
2	$i\sqrt{3}$	-1	0	-1	$-i\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0	-1

Tab. 6.

C_{6h}												
$a = (6)$ $\quad a^6 = e$						$A^6 = B^2 = E;\ BA = \alpha AB;\ \alpha = \pm 1$						
$b = m \perp a$ $\quad b^2 = e;\ ba = ab$						Willkür: ε_6 bei A; ε_2 bei B						
E	A	A^2	A^3	A^4	A^5	B	AB	A^2B	A^3B	A^4B	A^5B	α
2	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	−1

Tab. 7.

T und T_h												
$a = (2)$ $\quad a^2 = e$								$A^2 = B^2 = \alpha E;$				
$b = (2) \perp a$ $\quad b^2 = e;\ ba = ab$								$C^3 = E;\ CA = BC;\ CB = ABC;$				
$c = (3)$ unter 55° zu a und b $\quad c^3 = e;\ ca = bc;\ cb = abc$								$BA = \alpha AB;\ I = E;\ \alpha = \pm 1$				
$i =$ Inversion (nur für T_h) $\quad i^2 = e;\ ia = ai;\ ib = bi;\ ic = ci$								Willkür: ε_3 bei C				
E	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	C^2	AC^2	BC^2	ABC^2	α
2	0	0	0	−1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1

Tab. 8.

D_{4h}																		
$a = (4)$ $\quad a^4 = e$									$A^4 = \alpha E;\ B^2 = C^2 = E;\ BA = A^3B;\ \alpha = \pm 1$									
$b = m \parallel a$ $\quad b^2 = e;\ ba = a^3b$									$CA = \beta AC;\ CB = \gamma BC;\ \beta = \pm 1;\ \gamma = \pm 1$									
$c = m \perp a$ $\quad c^2 = e;\ ca = ac;\ cb = bc$									Willkür: ε_2 bei A, B oder C									
E	A	A^2	A^3	B	AB	A^2B	A^3B	C	AC	A^2C	A^3C	BC	ABC	A^3BC	A^2BC	α	β	γ
2	0	2	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	1
2	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	−2	0	1	−1	1
2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	−1
2	0	−2	0	0	0	0	0	0	$2i$	0	$-2i$	0	0	0	0	1	1	−1
2	0	2	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	−1
2	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	−2	1	−1	−1
2	$i\sqrt{2}$	0	$i\sqrt{2}$	0	0	0	0	2	$i\sqrt{2}$	0	$i\sqrt{2}$	0	0	0	0	−1	1	1
2	$i\sqrt{2}$	0	$i\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}$	$2i$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0	−1	1	−1
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	−1	1
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	−1	−1

Tab. 9.

4. Anwendung dieser Ergebnisse

Als Beispiel für die Anwendung der Ergebnisse betrachten wir einen $\mathfrak{k}$-Vektor des Diamantgitters (Raumgruppe O_h^7) mit den Komponenten $(2\pi/c, 0, \pi/c)$. Darin bedeutet c die Gitterkonstante. Die drei kleinsten Translationen T_1, T_2, T_3 dieses Gitters führen einen Punkt mit den Koordinaten (x, y, z) über in den Punkt $(x+c/2,\ y+c/2,\ z)$ bei T_1, $(x,\ y+c/2,\ z+c/2)$ bei T_2, $(x+c/2,\ y,\ z+c/2)$ bei T_3. Die zu den kleinsten Translationsvektoren reziproken Vektoren haben die Komponenten

$$\left(\frac{1}{c}, \frac{1}{c}, -\frac{1}{c}\right) = \mathfrak{b}_1, \quad \left(-\frac{1}{c}, \frac{1}{c}, \frac{1}{c}\right) = \mathfrak{b}_2,$$

$$\left(\frac{1}{c}, -\frac{1}{c}, \frac{1}{c}\right) = \mathfrak{b}_3.$$

Der obige $\mathfrak{k}$-Vektor ist daher äquivalent den folgenden drei Vektoren $(-2\pi/c, 0, \pi/c)$, $(0, 2\pi/c, -\pi/c)$ und $(0, -2\pi/c, -\pi/c)$. Die Symmetrieoperationen des Gitters, die $\mathfrak{k}$ unverändert lassen oder in einen äquivalenten Vektor überführen, beschreiben wir im folgenden analog wie bei den Translationen durch Angabe der Komponenten des Vektors, in den der Vektor mit den Koordinaten (x, y, z) transformiert

D_{6h}		
$a = (6)$ $b = m \parallel a$ $c = m \perp a$	$a^6 = e$ $b^2 = e;\ ba = a^5 b$ $c^2 = e;\ ca = ac;\ cb = bc$	$A^6 = B^2 = C^2 = E;\ BA = \alpha A^5 B;\ \alpha = \pm 1$ $CB = \beta BC;\ CA = \gamma AC;\ \beta = \pm 1;\ \gamma = \pm 1$ Willkür: ε_2 bei A, B oder C

E	A	A^2 A^4	A^3	A^5	B A^2B A^4B	AB A^3B A^5B	C	AC	A^2C	A^3C	A^4C	A^5C	BC A^2BC A^4BC	ABC A^3BC A^5BC	α	β	γ
2	0	2	0	0	0	0	2	0	2	0	2	0	0	0	−1	1	1
2	$i\sqrt{3}$	−1	0	$-i\sqrt{3}$	0	0	2	$i\sqrt{3}$	−1	0	−1	$-i\sqrt{3}$	0	0	−1	1	1
2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	1
2	1	−1	−2	1	0	0	0	$i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$	0	$-i\sqrt{3}$	$-i\sqrt{3}$	0	0	1	−1	1
2	0	2	0	0	0	0	0	2	0	2	0	2	0	0	−1	−1	1
2	$i\sqrt{3}$	−1	0	$-i\sqrt{3}$	0	0	0	1	$i\sqrt{3}$	−2	$-i\sqrt{3}$	1	0	0	−1	−1	1
2	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	−1
4	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	−1
2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	−1	1	−1
4	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	1	−1
2	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	−1
4	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	−1	−1
2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2i$	−1	−1	−1
4	0	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	−1	−1

Tab. 10.

T_d	0	
$a = (2)$ $b = (2) \perp a$ $c = (3)$ unter 55° zu a und b $d = m \parallel c$ und $\parallel$ der Winkelhalbierenden von a und b	$a = (2)$ $b = (2) \perp a$ $c = (3)$ unter 55° zu a und b $d = (2) \parallel$ der Winkelhalbierenden von a und b	$a^2 = e$ $b^2 = e;\ ba = ab$ $c^3 = e;\ ca = bc;\ cb = abc$ $d^2 = e;\ da = bd;\ db = ad;$ $dc = c^2 d$
$A^2 = B^2 = \alpha E;\ \ C^3 = D^2 = E;\ \ \alpha = \pm 1\ \ DC = C^2 D;\ \ CA = BC;$ $BA = \alpha AB;\ \ DA = \alpha BD;\ \ DB = \alpha AD\ \ CB = ABC$		Willkür: ε_2 bei D

E	A B AB	C C^2	AC BC ABC	AC^2 BC^2 ABC^2	D CD C^2D	AD $ABCD$ BC^2D	BD ACD ABC^2D	ABD BCD AC^2D	α
2	0	−1	1	−1	0	$i\sqrt{2}$	$-i\sqrt{2}$	0	−1
4	0	1	−1	1	0	0	0	0	−1

Tab. 11.

wird. Außer den Translationen sind dies die Transformationen einer 4-zähligen Drehspiegelachse in z-Richtung $a = (-y,\ x,\ -z)$ und seine Potenzen, sowie diejenigen der Schraubungsachse senkrecht zur z-Achse $b = (y + c/4,\ x + c/4,\ -z + c/4)$. Man findet leicht

$$a^4 = e; \quad b^2 = T_1, \quad T_2\, ba = a^3 b. \tag{24}$$

Die Punktgruppe dieses $\mathfrak{k}$-Vektors erhält man, indem man in b den Translationsvektor mit den Komponenten $(c/4, c/4, c/4)$ streicht. Dieses abgeänderte Element $b' = (y,\ x,\ -z)$ erfüllt die Gleichungen $b'^2 = e$ und $b'a = a^3 b'$. Die Punktgruppe des betrachteten $\mathfrak{k}$-Vektors ist also gleich D_{2d}. Nun seien A' und B' die Matrizen der Operationen a und b in einer Darstellung der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors. Der Operator zu der Translation $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \mathfrak{t}$ erzeugt bei einer ψ-Funktion der Form (6) nach (8) einen Faktor $\exp\{-i(\mathfrak{k}\,\mathfrak{t})\}$. Bei obigem $\mathfrak{k}$-Vektor ist dieser bei T_1 gleich -1 und bei T_2 gleich $-i$. Bei Darstellungen, die von Funktionen dieses $\mathfrak{k}$-Vektors gemäß (10) geliefert werden, gibt daher wegen (24)

$$A'^4 = E, \quad B'^2 = -E, \quad B'A' = i\, A'^3 B'. \tag{25}$$

Die in den Tabellen für D_{2d} vorgeschriebene Eichung der Matrizen erhält man offenbar durch

$$A = \pm \sqrt{i}\, A'; \quad B = \pm i B'. \tag{26}$$

O_h									Eichung von A, B, C, D wie bei O $I^2 = E;\ IA = AI;\ IB = BI;$ $IC = CI;\ ID = \beta DI;\ \beta = \pm 1$										
a, b, c, d wie bei O i = Inversion					$i^2 = e$ i mit a, b, c, d vertauschbar														
E	A B AB	C C^2	AC BC ABC	AC^2 BC^2 ABC^2	D CD C^2D	AD $ABCD$ BC^2D	BD ACD $ABCD$	ABD BCD AC^2D	I	AI BI ABI	CI βC^2I	ACI BCI $ABCI$	BC^2I AC^2I ABC^2I	DI CDI C^2DI	ADI $ABCDI$ BC^2DI	BDI $ACDI$ $ABCDI$	$ABDI$ $BCDI$ AC^2DI	α	β
2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1
2	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	$i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$	0	0	0	0	1	-1
6	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1
4	0	1	-1	1	0	0	0	0	4	0	1	1	1	0	0	0	0	-1	1
2	0	-1	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	-1	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1	1
4	0	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	$i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$	$i\sqrt{3}$	0	0	0	0	-1	-1
4	0	-2	2	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1

Tab. 12.

Dann gilt $A^4 = -E$, d. h. $\alpha = -1$. Für diesen $\mathfrak{k}$-Vektor liefern also die Wellenfunktionen des Diamantgitters nur Strahldarstellungen, keine Vektordarstellungen seiner Punktgruppe. Nach Tab. 3 gibt es nur eine zweidimensionale Strahldarstellung und die zu ihr assoziierten. Wegen (26) erhält man für die möglichen Spuren von A', B' und seinen Produkten die Werte der Tab. 13. Die erste Zeile ergibt sich mit $A = +\sqrt{i}\,A'$, die zweite mit $A = -\sqrt{i}\,A'$, was beides

E	A'	A'^2	A'^3	B'	$A'B'$	A'^2B'	A'^3B'
2	$1+i$	0	$-1-i$	0	0	0	0
2	$-1-i$	0	$1+i$	0	0	0	0

Tab. 13. Die Charaktere der Darstellungen zum Punkt $\mathfrak{k} = (2\pi/c,\ 0,\ \pi/c)$ im Diamantgitter.

nach (26) auf die bei Tab. 3 vorgeschriebene Eichung führt. Die beiden Möglichkeiten entsprechen, als Strahldarstellungen betrachtet, zwei assoziierten Darstellungen, als Vektordarstellungen der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors dagegen nichtäquivalenten Darstellungen. Der nach (26) außerdem mögliche Vorzeichenwechsel bei B' führt dagegen zu äquivalenten Darstellungen, die in Tab. 13 nicht besonders aufgeführt sind. Man kann leicht zeigen, daß die Summe der Quadrate der Dimensionen aller so zu erhaltenden, irreduziblen, nichtäquivalenten Darstellungen der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors gleich der Ordnung seiner Punktgruppe sein muß, in obigem Falle also 8. Danach kann man die Vollständigkeit der Charaktertabellen nachprüfen.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß ebenso wie in diesem Beispiel leicht für alle Raumgitter und alle $\mathfrak{k}$-Vektoren die von den ψ-Funktionen eines gegebenen $\mathfrak{k}$-Vektors aufgespannten Darstellungen der Gruppe des $\mathfrak{k}$-Vektors ermittelt werden können. Die durch Bouckaert, Smoluchowski und Wigner für 3 Gitter durchgeführte Berechnung von Charaktertabellen der Darstellungen der Gruppen einzelner $\mathfrak{k}$-Vektoren ist also durch die hier mitgeteilten Tabellen in Verbindung mit den entsprechenden Tabellen für die Vektordarstellungen dieser Gruppen für alle Gitter zurückgeführt auf die elementare Aufgabe, analog zu (26) die Umeichungskonstanten zwischen den von den ψ-Funktionen aufgespannten Darstellungen und den in den Tabellen benutzten Darstellungen zu ermitteln. Man beachte dabei, daß für einen bestimmten $\mathfrak{k}$-Vektor die zugehörige Punktgruppe schon durch die Symmetrieklasse des betrachteten Gitters vollständig festgelegt ist. Die Werte der Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ nach der Eichung der Strahldarstellungen nach den angegebenen Vorschriften, also der Typ der vorkommenden Strahldarstellungen, hängen außerdem von der Raumgruppe des Gitters ab, sind aber durch $\mathfrak{k}$-Vektor und Raumgruppe eindeutig gegeben. Welche von verschiedenen Strahldarstellungen zum gleichen $\mathfrak{k}$-Vektor und zu gleichen Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ im Gitter auftreten, hängt von der Art der Elektronenbänder ab und kann nicht allein aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet werden.

Das obige Beispiel wurde ausgewählt, weil in den vorliegenden Arbeiten [5] über die Darstellungen der Raumgruppe des Diamants für das behandelte $\mathfrak{k}$ die Charaktertabellen nicht übereinstimmen. Die obige Rechnung zeigt, daß bei Herring ein Rechenfehler unterlaufen sein muß.

[5] C. Herring, J. Franklin Instn. **233**, 525 [1942]. — W. Döring u. V. Zehler, Ann. Phys., Lpz. (6) **13**, 215 [1953]. Die letztere Arbeit enthält nichts, was nicht auch schon in der früheren Arbeit von Herring enthalten ist. Die Verfasser hatten die ältere Arbeit leider vor der Veröffentlichung übersehen.