

Перестановочно-инверсионная симметрия фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе

© В.П. Смирнов, Д.А. Зубок

Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила Редакцию 14 марта 1997 г.)

Построена перестановочно-инверсионная группа симметрии фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе с учетом вращения составляющих его молекул. Установлена группа локальной симметрии вращающейся молекулы в кристалле. Построены неприводимые представления этих групп, совместимые с принципом симметрии волновых функций в отношении перестановки тождественных ядер. Произведена теоретико-групповая классификация квантово-механических состояний вращающейся молекулы и кристалла в высокотемпературной фазе фуллерита C_{70} . Выведены правила отбора для электронных, колебательных и вращательных спектров в терминах неприводимых представлений перестановочно-инверсионных групп симметрии кристалла.

Фуллерит C_{70} — кристалл, состоящий из молекул C_{70} (фуллерены). Симметрия самих молекул описывается точечной группой симметрии D_{5h} . При низких температурах $T < 270$ К молекулы образуют кристалл с моноклинной решеткой (пространственная группа $C_{2h}^2 (P112_1/m)$, четыре молекулы в примитивной ячейке) [1,2]. При более высоких температурах существуют две фазы. Сначала при температурах $270 < T < 340$ К в промежуточной фазе центры тяжести молекул образуют гексагональную кристаллическую структуру с двумя молекулами в примитивной ячейке (пространственная группа $C_{6v}^4 (P6_3mc)$ согласно [1] или $D_{6h}^4 (P6_3mmc)$ согласно [3]), а сами молекулы вращаются вокруг осей пятого порядка, ориентированных вдоль оси Z кристалла. В высокотемпературной фазе ($T > 400$ К) фуллерены совершают произвольные вращения, а центры тяжести молекул образуют кубическую решетку (пространственная группа $O_h^5 (Fm\bar{3}m)$, одна молекула в примитивной ячейке). Кристаллы с вращающимися молекулами относятся к нежестким системам, т.е. к системам, где все или часть ядер совершают движения, отличные от малых колебаний вокруг некоторых положений равновесия (нежесткие движения). Их симметрия может быть описана только с помощью групп обобщенной (цветной) симметрии [4], которые являются расширениями обычных точечных и пространственных групп. Мы пользуемся перестановочно-инверсионной (ПИ) интерпретацией групп обобщенной симметрии. ПИ-группы были предложены сначала для описания симметрии нежестких молекул [5–7]. Затем этот подход был применен к нежестким кристаллам [8–10].

Перестановки P тождественных ядер и инверсия E^* координат всех частиц в любой точке пространства являются точными операциями симметрии гамильтониана физической системы (молекулы или кристалла). Чтобы исключить конфигурационное вырождение, ПИ-группу кристалла (или молекулы) образуют только из операций P и $P^* = E^*P$, которые соответствуют возможным

(экспериментально наблюдаемым) движениям частиц системы. Операции P и P^* связывают изоэнергетические конфигурации системы, разделенные потенциальным барьером. Если система может преодолеть этот барьер, соответствующая операция должна быть включена в группу ПИ-симметрии. ПИ-операции, соответствующие возможным движениям жесткой системы (трансляции и вращения системы как целого, малые колебания ядер и произвольные движения электронов), образуют группу, изоморфную с обычной группой симметрии системы (точечные группы для молекул и пространственные группы для кристаллов). Кроме обычных возможных движений жесткой системы в рассматриваемом случае мы должны считать возможными также вращения молекул C_{70} и включить соответствующие операции в ПИ-группу.

Вращающиеся молекулы в кристалле удобно нумеровать векторами \mathbf{q} их равновесных положений, а перестановки изображать с помощью операций симметрии пространственных и точечных групп.

В разделе 1 настоящей работы построены ПИ-группа $\mathcal{P}_C = \mathcal{P}_{70}$ нежесткого фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе и ПИ-группа локальной симметрии $[\mathbf{q}]$ вращающейся молекулы фуллерена C_{70} в нем. В разделе 2 обсуждаются состояния нежесткого кристалла в приближении Гайтлера–Лондона и в адиабатическом приближении. В разделе 3 рассматриваются ограничения, накладываемые принципом симметрии волновых функций в отношении перестановки тождественных ядер на неприводимые представления (НП) ПИ-группы симметрии, используемые в физических приложениях. НП групп \mathcal{P}_{70} и $[\mathbf{q}]$ для фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе, совместимые с принципом симметрии тождественных частиц, построены в разделе 4. Здесь же дана теоретико-групповая классификация квантово-механических состояний нежесткого кристалла C_{70} и вращающейся молекулы в нем. Правила отбора для электронных, колебательных и вращательных переходов в терминах ПИ-групп обсуждаются в разделе 5.

1. Перестановочно-инверсионная симметрия фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе

Рассмотрим ПИ-симметрию фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе в предположении, что центры тяжести молекул C_{70} образуют решетку, характеризуемую пространственной группой $G' = O_h^5$, а сами молекулы могут совершать произвольные вращения. Молекулы C_{70} занимают позиции a ($\mathbf{q} = \mathbf{n}$, одна молекула в элементарной ячейке). ПИ-группа фуллерита C_{70} в высокотемпературной фазе имеет структуру прямого произведения

$$\mathcal{P}_{70} = [O_h^5] \otimes \{\tilde{D}_5\}. \quad (1)$$

Элементы

$$[g; \tilde{E}(\mathbf{n})], \quad [gI; \tilde{\sigma}_h(\mathbf{n})]^*, \quad (g, gI \in O_h^5) \quad (2)$$

переставляют молекулы как целое и образуют ПИ-группу, изоморфную пространственной группе O_h^5 и инвариантну в \mathcal{P}_{70} . Элементы

$$[E; \tilde{\mu}(\mathbf{n})], \quad (\tilde{\mu} \in D_5) \quad (3)$$

переставляют углеродные атомы в молекуле \mathbf{n} и образуют группу

$$[\tilde{\mathcal{M}}_{\mathbf{n}}] = [(\tilde{D}_5)_{\mathbf{n}}], \quad (4)$$

изоморфную группе D_5 чистых вращений молекулы C_{70} , а группа чистых вращений всех молекул в кристалле

$$\{\tilde{\mathcal{M}}\} = \{\tilde{D}_5\} = \prod_{\mathbf{n}} [(\tilde{D}_5)_{\mathbf{n}}] \quad (5)$$

тоже инвариантна в группе \mathcal{P}_{70} .

Группа локальной симметрии вращающейся молекулы C_{70} в фуллерите также может быть представлена в виде прямого произведения

$$[\mathbf{n}] = [(O_h)_{\mathbf{n}}] \otimes [(\tilde{D}_5)_{\mathbf{n}}] = [O_{\mathbf{n}}] \otimes [(\tilde{D}_5)_{\mathbf{n}}] \otimes [(C_i)_{\mathbf{n}}], \quad (6)$$

где $[(C_i)_{\mathbf{n}}]$ — группа второго порядка, изоморфная группе инверсии и состоящая из элементов

$$[E; \tilde{E}(\mathbf{n})], \quad [I; \tilde{\sigma}_h(\mathbf{n})]^*. \quad (7)$$

НП группы $[\mathbf{n}]$ строятся как прямые произведения НП групп $[O]$, $[\tilde{D}_5]$ и $[C_i]$. Обозначим НП группы $[\mathbf{n}]$ тройным индексом, состоящим из символов НП этих трех групп

$$(d^{(O)}, d^{(D_5)}, d^{(I)}), \quad (8)$$

где

$$d^{(O)} = a_1, a_2, e, t_1, t_2, \quad d^{(D_5)} = a_1, a_2, e_1, e_2, \quad d^{(I)} = g, u.$$

Компоненты (x, y, z) и $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ вектора в кристаллической системе координат (КСК) и молекулярной системе координат (МСК $_{\mathbf{q}}$) преобразуются по НП $\alpha^{(v)} = (t_1, a_1, u)$ и $\beta^{(v)} = (a_1, a_2, u) + (a_1, e_1, u)$.

Для описания различных видов движения в нежестком кристалле мы пользуемся следующими коллективными координатами: $\mathbf{X}_{\mathbf{q}}$ — смещение из положения равновесия в КСК молекулы \mathbf{q} как целого, $\mathbf{u}_{\mathbf{L}}$ — смещение из положения равновесия в МСК $_{\mathbf{q}}$ атома $\tilde{\mathbf{d}}$ в молекуле \mathbf{q} , $C_{\mathbf{q}} = C_{\mathbf{q}}(\psi_{\mathbf{q}}, \vartheta_{\mathbf{q}}, \varphi_{\mathbf{q}})$ — матрица, описывающая вращение молекулы \mathbf{q} (или МСК $_{\mathbf{q}}$) относительно КСК, $\mathcal{C} = \mathcal{C}(\psi, \vartheta, \varphi)$ — матрица, описывающая вращение всего кристалла как целого, \mathbf{U} — смещение кристалла как целого, $\tilde{\mathbf{r}}_{\mathbf{q}\nu}$ — координата электрона ν в молекуле \mathbf{q} . Как показано, например, в [10], коллективные координаты под действием ПИ-операций преобразуются следующим образом

$$\mathbf{U}' = \hat{P}_{\mathbf{U}}(g)\mathbf{U} = \pm(\mathbf{U} - CR^{-1}(\mathbf{v} + \mathbf{a}_{\mathbf{n}})),$$

$$C' = \hat{P}_{\mathcal{C}}(g)\mathcal{C} = \pm CR^{-1},$$

$$\mathbf{X}'_{\mathbf{q}} = \hat{P}_{\mathbf{X}}(g)\mathbf{X}_{\mathbf{q}} = R\mathbf{X}_{g^{-1}\mathbf{q}},$$

$$C'_{\mathbf{q}} = \hat{P}_{\mathcal{C}}(g, \tilde{\mu}(\mathbf{q}))C_{\mathbf{q}} = RC_{g^{-1}\mathbf{q}}\tilde{\mu}^{-1}(\mathbf{q}),$$

$$\mathbf{u}'_{\mathbf{L}} = \hat{P}_{\mathbf{u}}(g, \tilde{\mu}(\mathbf{q}))\mathbf{u}_{\mathbf{L}} = \tilde{\mu}(\mathbf{q})\mathbf{u}_{\mathbf{L}'},$$

$$\mathbf{L}' = g^{-1}\mathbf{q} + C_{g^{-1}\mathbf{q}}^{(0)}\tilde{\mu}^{-1}(\mathbf{q})\tilde{\mathbf{d}},$$

$$\tilde{\mathbf{r}}'_{\mathbf{q}\nu} = \hat{P}_{\tilde{\mathbf{r}}}(\mathbf{g}, \tilde{\mu}(\mathbf{q}))\tilde{\mathbf{r}}_{\mathbf{q}\nu} = \tilde{\mu}(\mathbf{q})\tilde{\mathbf{r}}_{g^{-1}\mathbf{q}\nu}. \quad (9)$$

В первых двух строках знаки $+$ и $-$ соответствуют операциям g первого и второго рода.

2. Состояния нежесткого кристалла в приближении Гайтлера–Лондона и адиабатическом приближении

Перейдем теперь к изучению состояний и уровней энергии нежесткого кристалла C_{70} в высокотемпературной фазе. Запишем гамильтониан кристалла в виде

$$H = H^{(0)} + W, \quad H^{(0)} = \sum_{\mathbf{q}} H^{(\mathbf{q})}, \quad (10)$$

где $H^{(\mathbf{q})}$ — гамильтониан отдельной молекулы в усредненном поле кристаллического окружения, которое учитывает частично межмолекулярное взаимодействие в кристалле, а W — оператор межмолекулярного взаимодействия за вычетом вклада в усредненное поле кристаллического окружения, содержащегося в $H^{(\mathbf{q})}$. Член W считаем малым и будем называть его для краткости эффективным межмолекулярным взаимодействием. Его можно учесть по теории возмущений. Группой симметрии модельного гамильтониана H является $\mathcal{P}_{\mathcal{C}} = \mathcal{P}_{70}$.

Функции нулевого приближения находим из уравнения

$$H^{(0)}|\varphi\rangle = E^0|\varphi\rangle. \quad (11)$$

Поскольку гамильтониан нулевого приближения $H^{(0)}$ представляет собой сумму гамильтонианов формально не взаимодействующих молекул, решение уравнения (11) можно записать в виде произведения функций $|\mathbf{q}, m, i\rangle \equiv |\mathbf{q}, b\rangle$, описывающих состояния отдельных молекул (m нумерует уровни энергии, а i — состояния при заданной энергии). Они удовлетворяют уравнению

$$H^{(q)}|\mathbf{q}, m, i\rangle = E_m^{(q)}|\mathbf{q}, m, i\rangle. \quad (12)$$

Для решения уравнений (12) воспользуемся адиабатической теорией возмущений [11] и ограничимся для волновой функции $|\mathbf{q}, m, i\rangle$ ее порядком, который соответствует полному разделению отдельных видов движений молекулы

$$|\mathbf{q}, m, i\rangle = X_i(\mathbf{X}_q)\Phi_\mu(\varphi_q)R_\nu(\mathbf{r}_q; \mathbf{u}_L)\chi_s(\mathbf{u}_L)\Delta_\gamma^{(n)}\Delta_\delta^{(e)}. \quad (13)$$

Индексы $\mu, \nu, s, t, \gamma, \delta$ нумеруют состояния. Они помимо теоретико-групповой спецификации включают также индексы, различающие состояния, преобразующиеся по одному и тому же и эквивалентным НП группы симметрии системы. Отдельные сомножители в (13) описывают в порядке их следования состояния молекулы, характеризующие ее движение как целого (колебания в поле кристаллического окружения), вращение, электронное движение, внутримолекулярные колебания, ядерное и электронное спиновые движения. Энергия в этом приближении есть сумма энергий отдельных видов движения

$$E_m^{(q)} = E_m = E_t + E_\mu + E_\nu(\mathbf{u}_L) + E_s. \quad (14)$$

Поскольку гамильтониан $H^{(q)}$ не зависит от спиновых операторов, спиновые состояния ядерной и электронной подсистем не вносят аддитивного вклада в энергию E_m .

Гамильтониан $H^{(q)}$ инвариантен относительно группы локальной симметрии $[\mathbf{q}]$, а его состояния $|\mathbf{q}, m, i\rangle$, так же как и отдельные сомножители в их представлении (13), можно классифицировать по НП этой группы. Возможные типы симметрии этих состояний будут обсуждаться далее. Функции $|\mathbf{q}, m, i\rangle$ при заданном m , преобразующиеся по НП группы $[\mathbf{q}]$ (i нумерует базисные функции представления), могут иметь вид линейной комбинации произведений (13), если среди НП группы $[\mathbf{q}]$ есть многомерные.

В нулевом порядке теории возмущений по W основное состояние рассматриваемой модели нежесткого кристалла описывается функцией

$$|\mathbf{0}, 0\rangle = \prod_{\mathbf{q}} |\mathbf{q}, 0\rangle, \quad (15)$$

где $|\mathbf{q}, 0\rangle$ — молекулярная функция основного состояния.

Функцию возбужденного состояния, когда возбуждено состояние только одной молекулы, запишем в виде

$$|\mathbf{k}, a\rangle \equiv |\mathbf{k}, \mathbf{l}, m, i\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{q}) |\{0\}\mathbf{q}, m, i\rangle, \\ |\{0\}\mathbf{q}, m, i\rangle = |\mathbf{q}, m, i\rangle \prod_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}} |\mathbf{q}', 0\rangle, \quad \mathbf{q} = \mathbf{n} + \mathbf{l}. \quad (16)$$

Правильными функциями нулевого приближения теории возмущений по эффективному межмолекулярному взаимодействию W , преобразующимися по НП группы симметрии кристалла, являются линейные комбинации этих функций. Коэффициенты линейных комбинаций могут быть найдены при решении уравнений первого порядка теории возмущений по W . Мы не будем в явном виде образовывать эти линейные комбинации, чтобы не перегружать изложение слишком длинными выражениями, тем более что симметричные выводы от этого не зависят.

Состояниям (16) в нулевом порядке теории возмущений соответствует молекулярный набор уровней энергии (14) с высокой кратностью вырождения (порядка числа ячеек N в кристалле). В первом порядке теории возмущений они образуют узкие (в силу слабости эффективного межмолекулярного взаимодействия) энергетические зоны $E_m(\mathbf{k})$.

3. Физически значимые неприводимые представления группы \mathcal{P}_C и симметрия относительно перестановок тождественных ядер

Согласно принципу симметрии тождественных частиц, волновая функция, описывающая квантово-механическое состояние системы тождественных частиц, должна преобразовываться по симметричному (для бозонов) или по антисимметричному (для фермионов) представлению полной группы перестановок этих частиц \mathcal{P} или любой ее подгруппы. Если подгруппа состоит только из четных перестановок, то волновая функция системы должна преобразовываться по симметричному представлению и для фермионов. Заметим, что группа \mathcal{P}^* , состоящая из всех перестановок ядер P и перестановок с инверсией $P^* = E^*P$, является группой симметрии гамильтониана физической системы. Группы \mathcal{P} , (E, E^*) , \mathcal{P}_C , $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$ и $[\tilde{\mathcal{M}}_q]$ — ее подгруппы, причем первая и две последние состоят только из перестановок. Упомянутому выше принципу симметрии тождественных частиц удовлетворяют волновые функции физической системы, которые при нечетных перестановках из группы \mathcal{P} являются симметричными (антисимметричными). Они могут преобразовываться по двум одномерным НП $(\gamma_i^{(*)})$, $i = 1, 2$ группы \mathcal{P}^* , различающимся поведением их базисных функций при инверсии E^* . При ограничении этих НП группы \mathcal{P}^* на подгруппу \mathcal{P}_C они превращаются в два ее одномерных НП $(\gamma_i^{(C)})$, $i = 1, 2$. Базисные функции этих НП при нечетных перестановках P из группы \mathcal{P}_C симметричны (антисимметричны).

Сначала обсудим вопрос о том, в каком отношении выполняется принцип симметрии тождественных ядер при симметризации (антисимметризации) волновых функций не по всей группе \mathcal{P}^* , а лишь по ее подгруппе \mathcal{P}_C .

При индуцировании с НП $\gamma_i^{(C)}$ этой группы на полную группу \mathcal{P}^* получается представление, которое содержит (и только один раз) НП $\gamma_i^{(*)}$ группы \mathcal{P}^* . Это следует из теоремы взаимности Фробениуса, так как ограничение одномерного представления $\gamma_i^{(*)}$ полной группы \mathcal{P}^* на группу \mathcal{P}_C содержит лишь представление $\gamma_i^{(C)}$ этой группы. Из волновых функций, преобразующихся по другим (отличным от $\gamma_i^{(C)}$) НП группы \mathcal{P}_C , нельзя построить волновые функции всей системы, удовлетворяющие принципу симметрии волновых функций в отношении перестановок тождественных ядер из полной группы перестановок.

Разложим группу \mathcal{P}^* на смежные классы по подгруппе \mathcal{P}_C

$$\mathcal{P}^* = \sum_p p\mathcal{P}_C. \quad (17)$$

Представители смежных классов p связывают конфигурации физической системы, разделенные непреодолимым потенциальным барьером. Функция, преобразующаяся по НП $\gamma_i^{(C)}$ группы \mathcal{P}_C , и функция, получающаяся из нее при перестановке p из (17), не перекрываются в конфигурационном пространстве физической системы, и все интегралы, содержащие произведение этих функций, обращаются в нуль. Функцию с симметрией $\gamma_i^{(C)}$ группы \mathcal{P}_C не нужно достраивать до функций, преобразующихся по НП $\gamma_i^{(*)}$ полной группы \mathcal{P}^* , так как это практически не изменит вычисляемых физических характеристик системы. Таким образом, для описания состояний системы достаточно использовать волновые функции с симметрией $\gamma_i^{(C)}$, при этом практически будет учтен принцип симметрии тождественных частиц.

В отсутствие внешних полей волновая функция физической системы может быть представлена в виде произведения волновых функций, описывающих поступательное, вращательное движения системы как целого и внутреннее ее состояние, включающее состояния вращающихся фрагментов,

$$\Psi = \psi_{\text{tr}}\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{int}}. \quad (18)$$

Чтобы удовлетворять принципу симметрии тождественных частиц, функция Ψ должна преобразовываться по НП $\gamma_i^{(C)}$ группы \mathcal{P}_C , в то время как сами сомножители, в частности ψ_{int} , могут преобразовываться и по другим НП этой группы. При обсуждении состояний нежесткого кристалла наиболее важной является именно функция ψ_{int} , описывающая внутренние движения в кристалле.

В приведенном рассуждении нежесткий кристалл следовало бы рассматривать как гигантскую нежесткую молекулу, а ПИ-группу симметрии \mathcal{P}_C заменить на ПИ-группу симметрии \mathcal{P}_M этой молекулы. И только при обсуждении свойств симметрии функции ψ_{int} следовало бы учесть полностью симметрию нежесткого кристалла и вернуться к группе \mathcal{P}_C . При этом для описания симметрии кристалла можно пользоваться как моделью

бесконечного кристалла, так и циклической моделью конечного кристалла.

Согласно принципу симметрии тождественных частиц, функция Ψ должна быть симметричной (антисимметричной) при нечетных перестановках из групп $[\tilde{\mathcal{M}}_q]$ и группы $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$. Функции ψ_{tr} и ψ_{rot} преобразуются по единичному представлению группы $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$, так как при операциях из этой группы поступательные (\mathbf{U}) и вращательные (\mathcal{C}) координаты системы как целого не изменяются (см. формулы (9)). Следовательно, функция ψ_{int} должна преобразовываться по симметричному (антисимметричному) НП группы $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$. Относительно операций из группы \mathcal{P}_C она может преобразовываться по представлениям, индуцированным с симметричного (антисимметричного) представления ее инвариантной подгруппы $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$. Это значительно сокращает число НП группы \mathcal{P}_C , необходимых для квантово-механических приложений. Набор таких НП группы \mathcal{P}_C полностью определяется набором всех НП фактор-группы $\mathcal{P}_C/\{\tilde{\mathcal{M}}\}$, изоморфной группе G' (см. раздел 1). Такие представления группы \mathcal{P}_C мы будем называть физически значимыми.

В каждом из этих представлений всем элементам смежного класса в разложении группы \mathcal{P}_C по инвариантной подгруппе $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$ сопоставляется одна и та же матрица — матрица представления группы G' для элемента $g' \in G'$, которому при гомоморфном отображении $\mathcal{P}_C \rightarrow G'$ соответствуют все элементы этого смежного класса группы \mathcal{P}_C . При любой структуре ПИ-группы \mathcal{P}_C (прямого или полупрямого произведения групп $[G']$ и $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$) ограничения физически значимых НП группы \mathcal{P}_C на подгруппу $[G']$ совпадают с НП последней, а ограничения физически значимых НП группы \mathcal{P}_C на подгруппу $\{\tilde{\mathcal{M}}\}$ распадаются только на ее симметричные (антисимметричные) представления. Имея это в виду, мы в дальнейшем будем говорить для краткости, что физически значимые НП группы \mathcal{P}_C совпадают с НП группы $[G']$ (или G'), а величины, преобразующиеся по физически значимым представлениям группы \mathcal{P}_C , преобразуются по представлениям группы $[G']$ (или G').

Волновая функция (16) нежесткого кристалла в приближении Гайтлера–Лондона, построенная в виде произведения волновых функций отдельных вращающихся молекул (или суммы таких произведений), описывает его внутреннее состояние ψ_{int} . Волновая функция (13) отдельной вращающейся молекулы должна быть симметричной (антисимметричной) относительно нечетных перестановок группы $[\tilde{\mathcal{M}}_q]$, что и определяет набор НП группы $[q]$, по которым она может преобразовываться. Отдельные ее множители, описывающие различные виды движения молекулы в кристалле (в приближении разделения различных видов движения), могут преобразовываться и по другим НП группы $[q]$, однако в такой их комбинации, которая обеспечивает необходимую симметрию полной волновой функции вращающейся молекулы.

4. Физически значимые неприводимые представления групп \mathcal{P}_{70} и $[\mathbf{q}]$ и классификация состояний в фуллерите C_{70}

Для удовлетворения принципа симметрии в отношении перестановки тождественных ядер волновая функция молекулы C_{70} в фуллерите должна преобразовываться по НП типа

$$(d^{(0)}, a_1, d^{(l)}), \quad (19)$$

т.е. по любому представлению локальной группы O_h позиции a кристаллической решетки с пространственной группой O_h^5 , а волновые функции отдельных видов движения — по НП:

$$\begin{aligned} X_l & - (d^{(0)}, a_1, d^{(l)}), \\ \Phi_\mu & - (d^{(0)}, d^{(D_{5h})}, g), \\ \chi_s \text{ и } R_\nu & - (a_1, d^{(D_{5h})}, d^{(l)}). \end{aligned} \quad (20)$$

Волновые функции других типов симметрии при законах преобразования координат (9) просто не могут быть построены. Поскольку волновая функция молекулы в целом может преобразовываться только по представлениям (19), возбуждения одного типа движения могут обладать лишь симметрией

$$(d^{(0)}, a_1, d^{(l)}) \quad (21a)$$

для колебаний молекулы как целого,

$$(d^{(0)}, a_1, g) \quad (21b)$$

для вращений молекулы и

$$(a_1, a_1, d^{(l)}) \quad (21c)$$

для внутренних колебаний и электронного движения.

Возбуждения других типов симметрии могут существовать в кристалле (и обнаружиться в спектрах) только как комбинированные. Разрешенными комбинациями симметрий различных видов движения являются только такие, прямое произведение НП которых содержит представления типа (19), т.е. те, которые имеют a_1 вторым индексом в символе НП.

Что же касается волновой функции ψ_{int} , описывающей внутреннее состояние кристалла (без множителей, описывающих поступательное и вращательное движение кристалла как целого), то она преобразуется по НП группы \mathcal{P}_{70} , просто связанным с НП фактор-группы $\mathcal{P}_{70}/\{\tilde{D}_5\}$, изоморфной пространственной группе O_h^5 .

5. Правила отбора

С появлением внутренних вращений в кристалле существенным образом изменяется классификация состояний. Исчезает понятие фононов для внутримолекулярных колебаний, так как для ядер вращающихся фрагментов нет равновесных положений в КСК и их движение в этой системе не носит характера малых колебаний. Но при этом в одной схеме могут быть рассмотрены движущиеся по кристаллу молекулярные возбуждения разных типов, в том числе комбинированные.

Вероятность дипольных переходов определяется в обычных приближениях матричным элементом оператора

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{q})\mathcal{D}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{q})C_{\mathbf{q}}\tilde{\mathcal{D}}_{\mathbf{q}}, \quad (22)$$

$\mathcal{D}_{\mathbf{q}}$ и $\tilde{\mathcal{D}}_{\mathbf{q}}$ — операторы дипольного момента молекулы \mathbf{q} в КСК и МСК $_{\mathbf{q}}$. Они преобразуются при ПИ-операциях как компоненты (x, y, z) и $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ векторов в соответствующих системах (векторные представления $\alpha^{(v)}$ и $\beta^{(v)}$). Девять элементов матрицы вращения $C_{\mathbf{q}}$ преобразуются при ПИ-операциях из группы $[\mathbf{q}]$ по прямому произведению

$$\alpha^{(v)} \otimes (\beta^{(v)})^*, \quad (23)$$

как это следует из закона преобразования вращательных координат (см. (9)). Сам оператор $\mathcal{D}(\mathbf{k} = 0)$ преобразуется при ПИ-операциях группы $\mathcal{P}_C(G')$ как вектор (представление $\Gamma^{(v)}$ пространственной группы G').

Правила отбора выводятся обычным образом. Опуская детали вывода, мы приводим для матричных элементов оператора электрического дипольного момента следующие выражения:

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k}', l', m', i' | \mathcal{D}(\mathbf{k}'') | \mathbf{k}, l, m, i \rangle \\ & = \Delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{k}''} \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}''\mathbf{l}) \langle m', i' | \mathcal{D} | m, i \rangle \\ & = \Delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{k}''} \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}''\mathbf{l}) \delta_{l'l} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{\delta'\delta} \langle \Phi_{\mu'} | C_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mu} \rangle \\ & \times \left(\langle \chi_{s'} | \chi_s \rangle \tilde{\mathcal{D}}_{\nu'\nu}^{(0)} + \sum_{\beta, p} \tilde{\mathcal{D}}_{\nu'\nu}^{(\beta, p)} \langle \chi_{s'} | \mathcal{Q}_p^{(\beta)} | \chi_s \rangle \right. \\ & \left. + \sum_{\beta, p; \beta', p'} \tilde{\mathcal{D}}_{\nu'\nu}^{(\beta, p; \beta', p')} \langle \chi_{s'} | \mathcal{Q}_p^{(\beta)} \mathcal{Q}_{p'}^{(\beta')} | \chi_s \rangle + \dots \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь мы использовали волновые функции начального и конечного состояний в форме (16) и (13) и разложение в ряд электронных матричных элементов $\langle R_{\nu'} | \tilde{\mathcal{D}} | R_{\nu} \rangle$ по степеням нормальных координат $\mathcal{Q}_p^{(\beta)}$ (как оператор $\tilde{\mathcal{D}}$,

так и электронные волновые функции зависят от $Q_p^{(\beta)}$

$$\begin{aligned} \langle R_{\nu'} | \tilde{\mathbf{D}} | R_{\nu} \rangle &= \tilde{\mathbf{D}}_{\nu'\nu}^{(0)} + \sum_{\beta, p} \tilde{\mathbf{D}}_{\nu'\nu}^{(\beta; p)} Q_p^{(\beta)} \\ &+ \sum_{\beta, p; \beta', p'} \tilde{\mathbf{D}}_{\nu'\nu}^{(\beta, p; \beta', p')} Q_p^{(\beta)} Q_{p'}^{(\beta')} + \dots \quad (25) \end{aligned}$$

Правила отбора можно выразить различными способами. В терминах НП группы $\mathcal{P}_C(G')$ они формулируются следующим образом:

$$(\mathbf{k}', a')^* \otimes (\mathbf{k}'', \mathbf{v}) \otimes (\mathbf{k}, a) \supset \Gamma_0, \quad (26)$$

где (\mathbf{k}, a) , (\mathbf{k}', a') и $(\mathbf{k}'', \mathbf{v})$ — НП, по которым преобразуются волновые функции начального и конечного состояний кристалла и оператор $\mathcal{D}(\mathbf{k}'')$, а Γ_0 — единичное НП. Отсюда следует, что $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{k}''$ — закон сохранения волнового вектора при переходе. Если начальное состояние является основным, то кристалл при дипольном переходе оказывается в конечном состоянии с $\mathbf{k} = 0$ (волновой вектор поглощаемого фотона $\mathbf{k}'' \approx 0$), преобразующемся по НП, входящему в векторное представление группы G' .

Правила отбора можно сформулировать в терминах НП группы $[\mathbf{q}]$: для разрешенных дипольных переходов в прямом произведении представлений

$$(\alpha')^* \otimes \alpha^{(\mathbf{v})} \otimes \alpha \quad (27)$$

должно содержаться единичное представление группы $[\mathbf{q}]$. Из основного состояния дипольный переход возможен лишь в состояния, преобразующиеся по НП, содержащимся в векторном представлении $\alpha^{(\mathbf{v})}$, которые, кстати, обязательно совместимы с принципом симметрии волновых функций в отношении перестановки тождественных ядер.

Наконец, если воспользоваться представлением молекулярной волновой функции в форме (13) произведения функций, описывающих отдельные виды движения, то можно получить правила отбора для квантовых чисел, характеризующих отдельные виды молекулярного движения. При дипольном переходе спиновые электронное и ядерное состояния и состояние поступательного движения молекулы как целого не меняются. Последнее обстоятельство вызвано тем, что в нашей модели оператор дипольного перехода не зависит от координат \mathbf{X}_q .

Если при переходе меняется электронное состояние ($R_{\nu'} \neq R_{\nu}$), то первый член в круглых скобках в (24) отличен от нуля при условии, что

$$(\alpha_{\nu'})^* \otimes \alpha_{\nu} \cap \beta^{(\mathbf{v})} \neq 0, \quad \alpha_{s'} = \alpha_s. \quad (28)$$

При этом мы предполагаем, что переход не сопровождается поворотом осей в связи с возможным изменением равновесной конфигурации ядер или что этот эффект пренебрежимо мал. Таким образом, из основного состояния переход разрешен только в электронные состояния, преобразующиеся по НП группы $[\mathbf{q}]$, входящим в состав

векторного представления $\beta^{(\mathbf{v})}$, и полносимметричные колебательные состояния.

Если при переходе электронное состояние не изменяется (остается основным $R_{\nu'} = R_{\nu}$), то первый член в круглых скобках в (24) равен нулю из-за ортогональности колебательных волновых функций, соответствующих одному и тому же электронному состоянию. Второй же член отличен от нуля, если $\langle \chi_{s'} | Q_p^{(\beta)} | \chi_s \rangle \neq 0$. В гармоническом приближении дипольные переходы разрешены только между соседними состояниями. Сравнивая с (25), видим, что колебательная мода является активной в ИК-поглощении первого порядка, если ее нормальные координаты преобразуются по НП группы $[\mathbf{q}]$, входящему в векторное представление $\beta^{(\mathbf{v})}$. Аналогично анализируя третий член в круглых скобках в (24), можно установить, что две колебательные моды активны в ИК-спектрах второго порядка, если прямое произведение НП, по которым преобразуются их нормальные координаты, содержит представления, входящие в векторное представление $\beta^{(\mathbf{v})}$ группы $[\mathbf{q}]$. Вращательные переходы сопровождаются, как это видно из (24), электронные и колебательные переходы, и конечное вращательное состояние должно преобразовываться по одному из НП группы $[\mathbf{q}]$, содержащемуся в прямом произведении

$$\alpha_{\mu} \otimes \alpha^{(\mathbf{v})} \otimes (\beta^{(\mathbf{v})})^*. \quad (29)$$

Обычно вращательная структура не может быть разрешена экспериментально. Вращательные переходы, сопровождающие электронные или колебательные переходы, вносят вклад в формирование экспериментально наблюдаемого спектра. Энергетический спектр вращающихся молекул в нежестких кристаллах может сильно отличаться от такового для свободно вращающихся молекул. Кроме того, потенциал для вращательного движения, по видимому, меняется с температурой, что сказывается на характере "заторможенности" вращения и виде вращательного энергетического спектра.

Аналогично могут быть проанализированы правила отбора для рамановских спектров.

Подводя итоги проведенного рассмотрения, можно сделать вывод о том, что симметричный анализ правил отбора для электронных, ИК- и рамановских спектров кристаллов с вращающимися молекулами, базирующийся на ПИ-группе симметрии и на структуре волновой функции (16), (13), аналогичен анализу правил отбора для молекул. Наличие кристалла проявилось в появлении правил отбора по волновому вектору. Кристаллическое окружение изменило группу молекулярной симметрии вращающейся молекулы, по НП которой классифицируются ее состояния. Ее роль выполняет ПИ-группа $[\mathbf{q}]$ локальной симметрии, которая обычно изоморфна прямому или полупрямому произведению точечных групп, соответствующих симметрии молекулы самой по себе и симметрии позиции в кристалле, занимаемой вращающейся молекулой.

Работа выполнена частично при поддержке Фонда интеллектуального сотрудничества (программа "Фуллерены и атомные кластеры") и Государственного комитета РФ по высшему образованию.

Список литературы

- [1] M. Sprik, A. Cheng, M.L. Klein. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1660 (1992).
- [2] P.H.M. van Loosdrecht, M.A. Verheijen, H. Meekes, P.J.M. van Benthum, G. Meijer. *Phys. Rev.* **B47**, 7610 (1993).
- [3] M.C. Valsarumar, V. Subramanian, M. Yousuf, P.Ch. Sahu, Y. Hariharan, A. Bharathi, V.S. Sastry, J. Janari, G.V.N. Rao, T.S. Radhakrishnan, C.S. Sundar. *Phys. Rev.* **B48**, 9080 (1993).
- [4] А.В. Шубников, В.А. Копчик. *Симметрия в науке и искусстве*. Мир, М. (1972). 340 с.
- [5] H.C. Longuet-Higgins. *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
- [6] J.T. Hougen. *Can. J. Phys.* **42**, 1920 (1964).
- [7] Ф. Банкер. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия*. Мир, М. (1981). 452 с.
- [8] А.Г. Жилич, А.А. Киселев, В.П. Смирнов. *ФТТ* **23**, 3, 808 (1981).
- [9] A.A. Korolev, V.P. Smirnov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **129**, 41 (1985).
- [10] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. *Site Symmetry in Solids. Theory and Applications*. Springer Series in Solid-State Sciences. 2nd edition. Springer Verlag, Berlin (1997). V. 108. 280 p.
- [11] П.А. Браун, А.А. Киселев. *Введение в теорию молекулярных спектров*. Изд-во ЛГУ, Л. (1983). 232 с.