

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДИПОЛЬНО НЕУСТОЙЧИВЫХ СИММЕТРИЧНЫХ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ

И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов и Ю. В. Шапарев

Показано, что тетраэдрические молекулы типа сферического волчка могут, вопреки установившемуся мнению, обладать чисто вращательным спектром. Условием появления такого спектра является неустойчивость системы по отношению к дипольным искажениям, возникающим либо из-за трехкратного орбитального вырождения основного состояния (эффект Яна—Теллера), либо из-за псевдоэффекта Яна—Теллера в отсутствие электронного вырождения. Получены общие формулы и рассчитаны положения и интенсивности линий как функций параметра инверсионного (туннельного) расщепления, вращательной постоянной и температуры. В общем случае спектр содержит P -, Q - и три типа R -ветвей (R , R' и R''), появление которых зависит от соотношения между указанными выше параметрами. Абсолютные интенсивности линий такого типа спектра могут в зависимости от величины дипольной неустойчивости меняться в широких пределах составляя в типичных случаях величины 10^{-1} — 10^{-3} от интенсивностей в спектрах твердодипольных молекул, что вполне наблюдаемо.

В в е д е н и е

Известно, что высокосимметричные молекулярные системы — сферические волчки — не обладают собственным дипольным моментом и, вообще говоря, не имеют чисто вращательного спектра поглощения. Однако в настоящее время это утверждение подвергается существенному пересмотру. Как было показано одним из нас [1], при выполнении определенных условий, в частности, при достаточно сильном перемешивании колебаниями основного и соответствующего возбужденного электронных состояний симметричная многоатомная система (в невырожденном электронном состоянии) может оказаться неустойчивой по отношению к ядерным смещениям дипольного типа (дипольная неустойчивость), так что ее равновесные конфигурации обладают собственным дипольным моментом (см. также [2]). Например, тетраэдрические молекулы могут иметь четыре эквивалентных минимума адиабатического потенциала, в каждом из которых система обладает дипольным моментом, направленным вдоль одной из четырех связей [3]. Аналогичные четыре минимума дипольного типа образуются в тетраэдрических системах в электронно-вырожденном T_2 -состоянии вследствие эффекта Яна—Теллера.

В отсутствие внешних воздействий такая система совершает непрерывные переходы из одного минимума в другой с изменением направления дипольного момента, которые при наличии достаточно высоких барьеров между минимумами несут характер туннелирования, приводящих к слабому расщеплению электронно-колебательных уровней (инверсионное или туннельное расщепление [4]).

Системы с дипольной неустойчивостью проявляют ряд новых наблюдаемых свойств. В частности, в кристаллическом состоянии такие свойства определяют спонтанную поляризацию и сегнетоэлектрические фазовые переходы, что послужило основой для развития нового направления в микротеории сегнетоэлектричества [1, 3, 5, 6]. В настоящем сообщении

показано, что симметричные многоатомные системы, которые, вообще говоря, не должны обладать чисто вращательным спектром, могут иметь характерный вращательный спектр поглощения, если они обладают сильной дипольной неустойчивостью или трехкратно вырожденным электронным термом определенной симметрии (последнее — только для систем без центра инверсии). Для актуального случая тетраэдрической системы выявлен вид этого спектра и оценена возможность его экспериментального наблюдения.

Предварительное сообщение об этой работе опубликовано ранее [7]. Сходные в принципе возможности появления спектра в трехатомной системе с двухкратным электронным вырождением обсуждались Чайлдом и Лонге—Хиггинсом [8], а в октаэдрической системе с псевдовырождением — Бартелом [9].

Туннельно-вращательные состояния

Рассмотрим случай достаточно глубоких минимумов адиабатического потенциала (дипольного типа), когда глубина минимума больше колебательного кванта в ней. Тогда в нулевом приближении в основном состоянии вблизи дна i -го минимума система описывается обычной формой адиабатического приближения в виде произведения электронной функции на колебательную, которое мы обозначим посредством ψ_i , $i=1, 2, 3, 4$. Ввиду эквивалентности четырех минимумов это состояние четырехкратно вырождено и с учетом перекрывания состояний минимумов расщепляется на два: трехкратно вырожденное T_2 и невырожденное A_1 , расстояние между которыми определяет частоту туннелирования (инверсионное расщепление δ [4]). Ниже предполагается, что T_2 -уровень — основной, что соответствует случаю исходного электронно-вырожденного T_2 -терма. В случае дипольной неустойчивости в системах с невырожденным электронным состоянием основным может оказаться A_1 -уровень. Этому случаю соответствует $\delta < 0$.

Правильные функции нулевого приближения для этих инверсионных (туннельных) состояний записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} |A_1\rangle &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4), \\ |T_2 1\rangle &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4), \\ |T_2 2\rangle &= \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4), \\ |T_2 3\rangle &= \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Эти функции классифицируются по неприводимым представлениям группы правильного тетраэдра, так что без учета взаимодействия электронно-колебательных состояний с вращениями полная волновая функция представляется в виде произведения функций (1) на вращательную функцию φ_{JMK} сферического волчка

$$|\Gamma JMK\rangle = |\Gamma\rangle \varphi_{JMK}(K, M=0, \pm 1, \dots, \pm J; \Gamma = A_1, T_2). \quad (2)$$

Им соответствуют собственные значения энергии

$$\left. \begin{aligned} E_{A_1 J} &= BJ(J+1) + \delta, \\ E_{T_2 J} &= BJ(J+1), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где B — вращательная постоянная. При этом, так как величины искажений в минимумах малы по сравнению с межатомными расстояниями, учет отклонения вращательных функций от функций сферического волчка,

существенно усложняя расчеты, привел бы к дополнительному малому расщеплению вырожденных вращательных уровней и небольшим поправкам к полученным ниже интенсивностям переходов.

Абсолютные интенсивности вращательных, туннельных и туннельно-вращательных переходов

Абсолютная интенсивность вынужденного дипольного перехода $\Gamma J \rightarrow \Gamma' J'$, рассчитанная на единицу плотности излучения, дается формулой [10]

$$\alpha_{\Gamma J \rightarrow \Gamma' J'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c^2} \frac{N}{Z} (E_{\Gamma' J'} - E_{\Gamma J}) \left[\exp\left(-\frac{E_{\Gamma J}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_{\Gamma' J'}}{kT}\right) \right] \times \\ \times g_{\Gamma J}^I \sum_{r=X, Y, Z} \sum_{\substack{\gamma \\ \gamma' M' K'}} | \langle \Gamma \gamma J M K | P_r | \Gamma' \gamma' J' M' K' \rangle |^2, \quad (4)$$

где $Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 \left[3g_{T_2, J}^I + g_{A_1, J}^I \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right) \right] \exp\left[-\frac{Bhc}{kT} J(J+1)\right]$ — статистическая сумма; N — число молекул в 1 см³; P_X, Y, Z — проекции вектора дипольного момента на оси лабораторной системы координат; $g_{\Gamma J}^I$ — статистический вес, зависящий от спина ядер I [11]. Например, для тетраэдрических молекул, состоящих из ядер со спином $I = 1/2$, $g_{\Gamma J}^I$ определяется по формуле

$$g_{\Gamma J}^I = \frac{5a + 2b + 3c}{[\Gamma] (2J + 1)}, \quad (5)$$

где $[\Gamma]$ — размерность неприводимого представления Γ ; a, b, c — коэффициенты в разложении прямого произведения $D_J \times \Gamma$ по неприводимым представлениям точечной группы T_d

$$\left. \begin{aligned} D_J \times \Gamma &= aA + bE + cT, \\ a + 2b + 3c &= [\Gamma] (2J + 1). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Для упрощения формулы (4) воспользуемся тем, что проекции вектора дипольного момента на оси лабораторной системы координат P_r связаны с проекциями p_a на оси вращающейся системы следующими соотношениями:

$$P_r = p_x \cos(\widehat{ar}) + p_y \cos(\widehat{yr}) + p_z \cos(\widehat{zr}), \quad (7)$$

где (\widehat{ar}) — угол между осями a и r во вращающейся и лабораторной системах координат соответственно. Нетрудно видеть, что благодаря соотношениям (2) и (7) матричные элементы в (4) можно представить как сумму произведений матричных элементов $\langle \Gamma \gamma | p | \Gamma' \gamma' \rangle$ и $\langle J M K | \cos(\widehat{ar}) | J' M' K' \rangle$.

Определим сначала матричные элементы $\langle \Gamma \gamma | p | \Gamma' \gamma' \rangle$, построенные на функциях $|\Gamma \gamma\rangle$ по (1). Для этого заметим сначала, что диагональный матричный элемент, построенный на волновых функциях состояния в минимуме ψ_i , $\langle \psi_i | p | \psi_i \rangle = \mathbf{p}_i$, где \mathbf{p}_i — дипольный момент системы в i -м минимуме, а недиагональный элемент $\langle \psi_i | p | \psi_j \rangle \sim \gamma_0$, где γ_0 — интеграл перекрывания колебательных функций соседних минимумов [4]. Учитывая, что ввиду предположенной большой глубины минимумов $\gamma_0 \ll 1$, и, сохраняя только линейные по γ_0 члены, имеем

$$\langle A_1 | p | A_1 \rangle = \langle T_2 m | p | T_2 m \rangle = \frac{1}{4} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4) = 0, \quad m = 1, 2, 3, \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle A_1 | p | T_2 1 \rangle &= \langle T_2 2 | p | T_2 3 \rangle = \frac{1}{4} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4) = \mathcal{F} \mathbf{k}, \\ \langle A_1 | p | T_2 2 \rangle &= \langle T_2 1 | p | T_2 3 \rangle = \frac{1}{4} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4) = \mathcal{F} \mathbf{j}, \\ \langle A_1 | p | T_2 3 \rangle &= \langle T_2 1 | p | T_2 2 \rangle = \frac{1}{4} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4) = \mathcal{F} \mathbf{i}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

В случае $\delta > B$ картина спектра меняется существенно (рис. 4). Наряду с ростом разности частот линий трех ветвей R , R' и R'' меняются и их интенсивности, возрастая в R'' -ветви и убывая в R' -ветви. При этом усиливается Q -переход и появляются линии P -переходов. Число и интен-

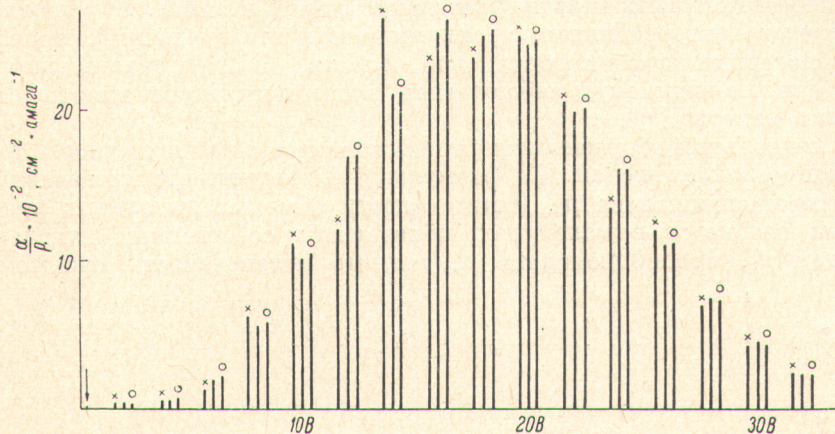


Рис. 3. Положения и интенсивности линий поглощения вращательного спектра дипольно неустойчивых тетраэдрических систем при $\delta=1 \text{ см}^{-1}$, $B=5.24 \text{ см}^{-1}$, $\kappa T=200 \text{ см}^{-1}$.

Крестиками, кружочками и сплошной стрелкой отмечены линии R' -, R'' -, и Q -переходов соответственно; неотмеченные относятся к переходам R -ветви. p — давление газа в атмосферах.

сивность последних возрастает по мере усиления неравенства $\delta > B$. Отметим, что в обычных чисто вращательных спектрах возможны только переходы типа R (а все ветви R , P и Q наблюдаются лишь во вращатель-

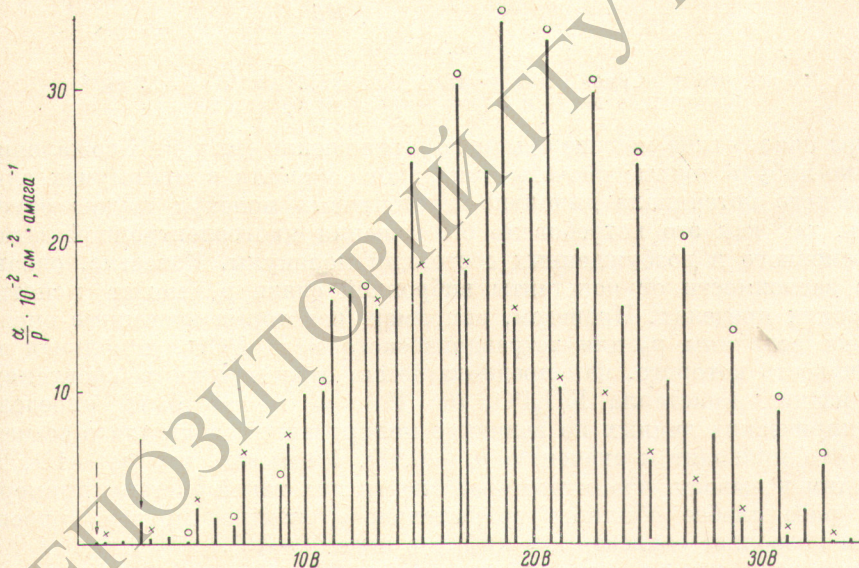


Рис. 4.

То же, что и на рис. 3 при $\delta=15 \text{ см}^{-1}$, $B=5.24 \text{ см}^{-1}$, $\kappa T=200 \text{ см}^{-1}$.

Штриховой стрелкой отмечена линия P -перехода.

ной структуре колебательной полосы [12]). В предсказываемом спектре в области чисто вращательных переходов будут наблюдаться все ветви с тем существенным отличием, что ветвей R будет не одна, а три, а ветви P и Q проявятся лишь при больших δ .

С понижением температуры интенсивность Q -перехода возрастает быстрее интенсивностей остальных линий, так что начиная с некоторых

температур Q -линия становится выделенной на фоне полосы (рис. 5). Отвечая переходу без изменения вращательного квантового числа, эта линия по происхождению, форме проявления и температурным особенностям вполне аналогична безфононной линии в оптических спектрах и поэтому может быть названа «безвращательной линией». Как переходы между чисто инверсионными уровнями (без учета вращений), приводящие к поглощению в микроволновой области, они предсказывались ранее [13] и, по-видимому, наблюдались экспериментально для кристаллических центров [14].

В специальном обсуждении нуждается вопрос об интенсивности предсказываемого поглощения. Из формулы (10) следует, что интенсивность линий пропорциональна p_0^2 . Интенсивности обычных дипольных вращательных переходов в молекулах, обладающих собственным дипольным моментом p_m , пропорциональна p_m , так что интенсивность ожидаемого



Рис. 5.

То же, что и на рис. 3 при $\delta=15 \text{ см}^{-1}$, $B=5.24 \text{ см}^{-1}$, $\kappa T=50 \text{ см}^{-1}$.
В отличие от рис. 3 и 4 здесь масштаб уменьшен в 100 раз.

спектра нового типа меньше обычного в отношении $(p_0/p_m)^2$. К сожалению, сколько-нибудь точные расчеты дипольного момента в минимумах адиабатического потенциала дипольно-неустойчивых молекул трудно осуществить, так как это потребовало бы решения многоэлектронной задачи для основного и возбужденных состояний молекулы. Известно, однако, что в зависимости от константы вибронной связи p_0 может меняться в широких пределах. Проведем, например, некоторые косвенные оценки порядка величины p_0 для тетраэдрического иона PO_4^{3-} , дипольная неустойчивость которого, как предполагается, ответственна за спонтанную поляризацию кристалла KN_2PO_4 (см. [6]). p_0 может быть определен из эмпирических данных по величине поляризации кристалла в сегнетофазе. Это приводит к значению $p_0 \sim 0.1D$. Учитывая, что $p_m \sim 1D$, мы приходим к выводу, что ожидаемый спектр для такой системы примерно в 10^2 раза слабее обычного вращательного спектра, причем грубость оценки позволяет записать эту цифру в виде $10-10^3$.

Даже если эта оценка сильно завышена, ожидаемый спектр вполне наблюдаем по интенсивности, так как в настоящее время рассматривается возможность наблюдения вращательного спектра, который примерно в 10^{10} раз слабее обычного [15]. Такой слабый вращательный спектр ожидается у симметричных молекул благодаря кориолисовому взаимодействию, примешивающему к основному невырожденному возбужденное колебательное вырожденное состояние (возникающий дипольный момент оценивается $\sim 4 \cdot 10^{-6}D$). Можно видеть, что предсказываемый нами вращательный спектр тетраэдрических систем в вырожденном электронном состоянии T_2 или невырожденном состоянии при наличии дипольной неустойчивости намного интенсивнее такого спектра.

Литература

- [1] I. B. Bersuker. Phys. Lett., 20, 589, 1966; XXII IUPAC, Congress, Sydney, 1969, Abstracts, p. 16; И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев. ТЭХ, 9, 4, 1973.
- [2] И. Б. Берсукер. Структура и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Химия, Л., 1971.
- [3] И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, М. Л. Рафалович. Тез. докл. Всес. конф. по дипольным моментам и строению молекул, стр. 9. Ростов—Дон, 1967; И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, Г. С. Данильчук, Л. С. Кремнугский, А. А. Музалевский, М. Л. Рафалович. ФТТ, 11, 2452, 1969.
- [4] И. Б. Берсукер. Опт. и спектр., 11, 319, 1961; ЖЭТФ, 43, 1312, 1962. Докт. дисс. ЛГУ, 1964.
- [5] И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер. ФТТ, 9, 2652, 1967; Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 109, 1969.
- [6] I. B. Bersuker, B. G. Vekhter, A. A. Muzalevskii. Phys. Stat. Sol., 45, K25, 1971; J. de Physik, 33, c2—139, 1972; сб. «Физика и химия твердого состояния», стр. 4, М., 1972.
- [7] И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев. Тез. докл. на XVII конф. по спектр. Молекулярная спектроскопия. Минск, 1972.
- [8] M. S. Child. J. Longuett-Higgins. Proc. Phil. Soc., 254, 259, 1961.
- [9] L. S. Bartell. J. Chem. Phys., 46, 4530, 1967.
- [10] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [11] E. B. Wilson. J. Chem. Phys., 3, 276, 1935.
- [12] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М.—Л., 1949.
- [13] И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер. Тр. комиссии по спектроскопии. Матер. XV совещ. по спектр., Минск, 1963, т. III, М., ВИНТИ, 1965, стр. 529.
- [14] E. M. Gyorgy, R. C. LeGaw, M. D. Sturge. J. Appl. Phys., 37, 1303, 1966.
- [15] K. Fox. Phys. Rev. Lett., 27, 233, 1971; Phys. Rev., 46, 907, 1972.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1973 г.