

УДК 539.194

ПОСТРОЕНИЕ ГРУПП СИММЕТРИИ В ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЖЕСТКИХ КРИСТАЛЛОВ

Киселев А. А., Королев А. А., Смирнов В. П.

Обсуждается использование перестановочно-инверсионных групп симметрии для изучения оптических и спектроскопических свойств нежестких кристаллов. Для их построения применяется специальный способ нумерации ядер и изображения перестановок при помощи элементов пространственных и точечных групп. Рассмотрены группы операций преобразования координат (колебательных, вращательных, электронных), индуцированных перестановочно-инверсионными элементами. Проведен анализ структуры перестановочно-инверсионных групп нежестких кристаллов KCN и NaNO_2 .

Исследование спектров молекул и кристаллов требует знания их групп симметрии. При построении групп симметрии нежестких молекул (кристаллов) возникают трудности, так как выбор группы зависит от взаимного расположения фрагментов, составляющих молекулу (кристалл) и совершающих движения с большой амплитудой. В теории нежестких молекул для преодоления этой трудности использована перестановочно-инверсионная симметрия [1]. Как известно, гамильтониан системы инвариантен относительно перестановок тождественных ядер и инверсии E^* координат всех частиц (ядер и электронов). По определению, предложенному в [1], группа симметрии молекулы состоит из перестановочно-инверсионных элементов P , $P^* = PE^* = E^*P$, соответствующих экспериментально наблюдаемым движениям частиц системы. В настоящее время перестановочно-инверсионные группы симметрии широко используются при спектроскопическом исследовании нежестких молекул [2].

Проблема построения группы симметрии возникает и при исследовании спектров нежестких кристаллов. Например, в [3] под группой симметрии нежесткого кристалла понимают совокупность операций, реализующихся статистически. В [4, 5] спектроскопические свойства молекулярного кристалла в фазе ориентационного плавления (интегральные интенсивности линий в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния) исследовались с помощью группы G (или ее подгруппы), являющейся прямым произведением $S \times M$, где S — позиционная группа симметрии, а M — группа симметрии молекул, составляющих кристалл.

В теории оптических и спектроскопических свойств кристаллов перестановочно-инверсионные элементы были применены сначала для построения группы симметрии нежесткого примесного центра [6], а затем и групп симметрии нежесткого кристалла [7, 8]. Особое внимание пришлось уделить способу нумерации ядер и написанию перестановок при помощи элементов пространственной и точечной групп.

В данной статье на конкретных примерах кристаллов KCN и NaNO_2 мы подробно останавливаемся на применении перестановочно-инверсионной группы для описания свойств симметрии нежестких кристаллов и показываем, при каких обстоятельствах подгруппа трансляций получается инвариантной подгруппой полной пространственной группы кристалла. Этот вопрос важен для классификации состояний, отвечающих появлению элементарных возбуждений в кристалле, и требует специального рассмотрения в том случае, когда подгруппа трансляций перестает быть инвариантной подгруппой, а группа

симметрии кристалла приобретает структуру сплетения групп. В частности, мы покажем, при каких условиях перестановочно-инверсионные группы симметрии получаются изоморфными группам, примененным в [3-5].

Нумерация ядер, изображение перестановок и преобразование координат

Рассмотрим нежесткий кристалл, совершающий фазовый переход типа порядок—беспорядок. Для нумерации молекул и ядер фиксируем совместимую с возможным движением системы конфигурацию кристалла, которая обладает наибольшей пространственной симметрией, и назовем ее исходной конфигурацией. Соответствующую группу симметрии обозначим через F . Для кристалла

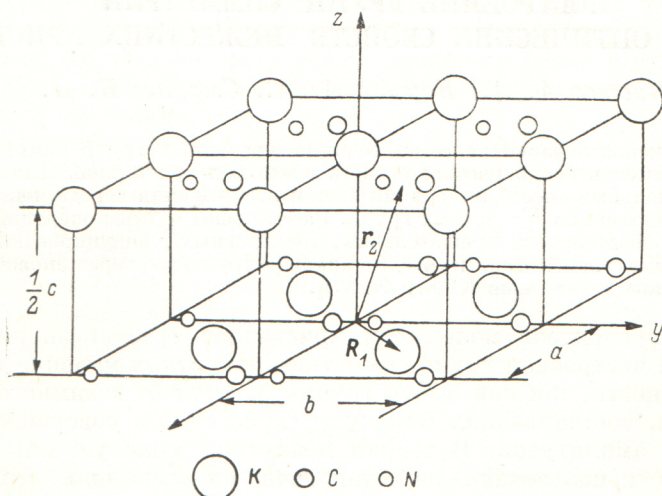


Рис. 1. Структура кристалла KCN в упорядоченной фазе (исходная конфигурация).

KCN, например, такая конфигурация изображена на рис. 1. В данном случае группа F совпадает с пространственной группой симметрии D_{2h}^{13} упорядоченной фазы кристалла.

Введем лабораторную и кристаллическую системы координат (ЛСК и КСК соответственно), совпадающие друг с другом в исходной конфигурации. Прономеруем молекулу с центром масс в точке с радиус-вектором $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}(\mathbf{n}, \alpha) = \sum n_i \mathbf{a}_i + \mathbf{q}_\alpha$ (n_i — целые числа, \mathbf{a} — векторы основных трансляций; вектор \mathbf{q}_α фиксирует положение молекулы в ячейке) при помощи этого радиус-вектора и будем называть ее молекулой \mathbf{r} . С молекулой \mathbf{r} свяжем молекулярную систему координат МСК $_{\mathbf{r}}$. Молекула сама по себе обладает симметрией, описываемой точечной группой M с элементами \bar{m} , определяемыми относительно МСК $_{\mathbf{r}}$ в исходной конфигурации.

Обозначим через F' пространственную группу решетки, образованной центрами тяжести молекул и ядрами, не участвующими в нежестком движении. Нетрудно видеть, что F является подгруппой F' ($F \subseteq F'$). Пусть $S_{\mathbf{r}_1} \subset F$ — позиционная группа симметрии молекулы $\mathbf{r}_1 \equiv \mathbf{r}(\mathbf{0}, 1)$ с элементами s ($s\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1$). Разложение группы F на смежные классы по подгруппе $S_{\mathbf{r}_1}$ имеет вид

$$\bar{F} = \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{r}_1} \quad (1)$$

Очевидно, что $f_{\mathbf{r}} \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$, а $S_{\mathbf{r}} = f_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{r}_1} f_{\mathbf{r}}^{-1}$ — позиционная группа симметрии молекулы \mathbf{r} . Пусть матрица $\Omega_{\mathbf{r}_1}^{(0)}$ определяет ориентацию МСК $_{\mathbf{r}_1}$ относительно КСК в исходной конфигурации (соответствующим вращением оси КСК совмещаются с осями МСК $_{\mathbf{r}_1}$). Ориентацию МСК $_{\mathbf{r}}$ (с началом в точке $\mathbf{r} = f_{\mathbf{r}} \mathbf{r}_1$) относительно КСК определим матрицей

$$\Omega_{\mathbf{r}}^{(0)} = [f_{\mathbf{r}}] \Omega_{\mathbf{r}_1}^{(0)}$$

Мы используем обозначение $[f]$ как для ортогональной части операции $f \in F$, так и для матрицы, соответствующей этой операции. В обозначениях [9] $f = ([f] | \alpha + a_n)$. Операции f_r первого рода порождают из правой МСК_r, правые МСК_r, а операции f_r второго рода — левые. Положение β -го ядра молекулы r ($\beta=1, 2, \dots, v$) в системе МСК_r зададим вектором \tilde{d}_β , который представим в виде столбца декартовых координат этого ядра.

Для нумерации ядер будем использовать векторы

$$R = r + \Omega_r^{(0)} \tilde{d} \equiv (r, \tilde{d}),$$

где для краткости индекс β опущен.

По определению, перестановка $P(f, \tilde{m}(r))$ переводит ядро $R = (r, \tilde{d})$ в положение ядра

$$R' = r' + \Omega_{r'}^{(0)} \tilde{d}' = f \cdot r + \Omega_{f \cdot r}^{(0)} \tilde{m}^{-1}(f \cdot r) \tilde{d}, \quad (2)$$

т. е.

$$P(f, \tilde{m}(r))(r, \tilde{d}) = (r', \tilde{d}') = (f \cdot r, \tilde{m}^{-1}(f \cdot r) \tilde{d}), \quad f \in F', \tilde{m}(r) \in M. \quad (3)$$

В соответствии с формулами (2) и (3) закон умножения перестановочных операций имеет вид

$$P(f_1, \tilde{m}_1(r)) P(f_2, \tilde{m}_2(r)) = P(f_1 f_2, \tilde{m}_1(f_2 r) \tilde{m}_2(r)). \quad (4)$$

Совокупность перестановочно-инверсионных операций, соответствующих наблюдаемым движениям ядер в нежестком кристалле, будем называть группой симметрии \mathcal{S} этого кристалла.

Используя рассмотренный способ нумерации ядер и изображения перестановок, напишем в общем виде законы преобразования координат (колебательных, вращательных, электронных), индуцированные перестановочно-инверсионными операциями [8]. Будем считать, что МСК_r введены при помощи условий Эккарта (см., например, [10]), и обозначим через X_r смещение центра тяжести ядерного остова молекулы r из положения равновесия (в КСК), через ξ_r — смещение ядра R из положения равновесия (в МСК_r), через ρ_μ — координаты электрона (в КСК), матрица $\Omega_r(\theta, \varphi, \psi)$, описывающая вращение молекулы r , определяется углами Эйлера, задающими ориентацию осей МСК_r относительно КСК. Тогда законы преобразования координат имеют вид

$$X'_X = \hat{P}_X(f, \tilde{m}(r)) X_r \equiv [f] X_{f \cdot r}, \quad (\text{в КСК}), \quad (5)$$

$$\Omega'_r = \hat{P}_\Omega(f, \tilde{m}(r)) \Omega_r \equiv [f] \Omega_{f \cdot r} \Omega_{f \cdot r}^{(0)} \tilde{m}^{-1}(f \cdot r) \Omega_r^{(0)-1} \quad (\text{в КСК}), \quad (6)$$

$$\xi'_R = \hat{P}_\xi(f, \tilde{m}(r)) \xi_R = \tilde{m}(f \cdot r) \xi_{R'}, \quad (\text{в МСК}_R) \quad (7)$$

(вектор R' определен в (2))

$$\rho'_\mu = \hat{P}_\rho(f, \tilde{m}(r)) \rho_\mu \equiv f \rho_\mu, \quad (\text{в КСК}). \quad (8)$$

Из формул (5) и (8) видно, что операторы $\hat{P}_X(f, \tilde{m}(r))$ и $\hat{P}_\rho(f, \tilde{m}(r))$ образуют группы $\mathcal{S}_X(F')$ и $\mathcal{S}_\rho(F')$, изоморфные F' . Эти группы также изоморфны статистически реализуемым пространственным группам разупорядоченных фаз [3]. Группы $\mathcal{S}_X(F')$ и $\mathcal{S}_\rho(F')$ гомоморфны группе симметрии нежесткого кристалла \mathcal{S} . Волновые функции, зависящие от координат электронов, координат центров тяжести ядерного остова вращающихся молекул и координат ядер, не участвующих в нежестком движении, преобразуются по неприводимым представлениям группы F' .

Заметим, что, согласно (5)–(7), совокупность координат X_r, Ω_r, ξ_R , относящихся к данной молекуле, вообще говоря, оказывается связанной операциями симметрии с координатами других молекул. Для определенности рассмотрим совокупность координат $X_{r_1}, \Omega_{r_1}, \xi_{(r_1, \tilde{d})}$, относящихся к молекуле r_1 , и выберем из группы \mathcal{S} операции, оставляющие на месте точку r_1 . Эти операции образуют перестановочно-инверсионную группу позиционной симметрии

S_{r_1} молекулы r_1 и индуцируют преобразования координат данной молекулы через самих себя

$$X'_{r_1} = \hat{P}_X (s', \tilde{m}(r)) X_{r_1} \equiv [E' | X_{r_1}] \text{ (в КСК)},$$

$$\Omega'_{r_1} = \hat{P}_\Omega (S', \tilde{m}(r)) \Omega_{r_1} \equiv [S' | \Omega_{r_1} \Omega_{r_1}^{(0)} \tilde{m}^{-1}(r_1) \Omega_{r_1}^{(0)-1}] \text{ (в КСК)}, \quad (9)$$

$$\tilde{\xi}'_{(r_1, \bar{a})} = \hat{P}_\xi (S', \tilde{m}(r)) \tilde{\xi}_{(r_1, \bar{a})} = \tilde{m}(r_1) \tilde{\xi}_{(r_1, \tilde{m}^{-1}(r_1)\bar{a})} \text{ (в МСК}_{r_1}\text{)}. \quad (10)$$

Здесь s' — операции из группы F' , оставляющие на месте молекулу r_1 . Они образуют группу S'_{r_1} ($s \in S'_{r_1} \subset F$, $s' r_1 = r_1$).

В соответствии с формулой (9) получаем, что операции группы S_{r_1} индуцируют в пространстве вращательных координат молекулы r_1 группу операций, которую мы обозначим G . Группа G изоморфна группе, являющейся прямым произведением $S'_{r_1} \times M'$, или ее подгруппе. Здесь M' — подгруппа группы M , состоящая из операций, соответствующих перестановкам, совместимым с возможными движениями молекулы. В том случае, когда M' совпадает с M , группа G оказывается изоморфной группе G , рассмотренной в [4, 5].

Формула (10) показывает, что операции группы S_{r_1} индуцируют в пространстве координат, описывающих смещения ядер $R \equiv (r_1, \bar{a})$ из положения равновесия в МСК $_{r_1}$, группу операций, изоморфную M' .

Построение групп симметрии нежестких кристаллов KCN и NaCN

В кристаллах KCN и NaCN реализуются три фазы [11-13]. В низкотемпературной фазе III ионы CN^- ориентационно упорядочены. С повышением температуры кристаллы переходят в фазу II, где ионы CN^- совершают перескоки между двумя возможными ориентациями.

В высокотемпературной фазе I происходит дальнейшее ориентационное разупорядочивание этих ионов.

Рассмотрим более подробно фазы II и III. В фазе III ионы CN^- расположены параллельно кристаллографической оси b и упорядочены (рис. 1). Пространственная группа кристалла в фазе III — это группа D_{2h}^{13} с двумя формульными единицами в ячейке [11].

При 83 К для KCN и 172 К для NaCN кристаллы совершают переход в фазу II [11, 12], в которой ионы CN^- по-прежнему расположены параллельно оси b , но разупорядочены за счет переориентаций ионов CN^- .

Построим перестановочно-инверсионную группу нежесткого кристалла KCN (NaCN).

В исходной конфигурации центры тяжести ядерных остовов ионов CN^- расположены в позициях $r_1 \equiv (0, 0, 0)$ и $r_2 \equiv (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c)$, а ионов K^+ — в по-

зициях $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0)$ и $(a, b, \frac{1}{2}c)$. Векторы решетки имеют вид $a_n = \sum_{i=1}^3 n_i a_i$,

где

$$a_1 = (a, 0, 0); \quad a_2 = (0, b, 0); \quad a_3 = (0, 0, c).$$

Разложим группу D_{2h}^{13} на смежные классы по подгруппе трансляций T и возьмем в качестве представителей смежных классов следующие элементы:

$$E, C_{2y}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \quad (11)$$

$$t_\alpha C_{2z}, t_\alpha C_{2x}, t_\alpha \sigma_{xz}, t_\alpha I, \quad (12)$$

где $\alpha = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c)$.

Позиционная группа симметрии $S_{r_1} = C_{20}$ иона r_1 состоит из элементов (11). Представителями смежных классов в разложении (1) выберем элементы t_{a_n} и $t_{a_n} t_\alpha C_{2z}$ со всевозможными векторами a_n .

Пусть оси ЛСК, КСК и МСК_r в исходной конфигурации совпадают, причем оси *z* направлены вдоль кристаллографической оси *c*. Тогда МСК_{r₂} ($\mathbf{r}_2 = t_\alpha C_{2z} \mathbf{r}_1$) повернута на угол 180° относительно КСК

$$\Omega_{r_1}^{(0)} = 1; \quad \Omega_{r_2}^{(0)} = [t_\alpha C_{2z}] \Omega_{r_1}^{(0)} = C_{2z}.$$

Элементам (11), (12) пространственной группы $F = D_{2h}^{13}$ соответствуют следующие элементы изоморфной ее перестановочно-инверсионной группы $\mathcal{P}(D_{2h}^{13})$:

$$P(E, \tilde{E}), \quad P(C_{2y}, \tilde{C}_{2y}), \quad P^*(\sigma_{xy}, \tilde{\sigma}_{xy}), \quad P^*(\sigma_{yz}, \tilde{\sigma}_{yz}), \quad P(t_\alpha C_{2z}, \tilde{E}), \quad P(t_\alpha C_{2x}, \tilde{C}_{2y}), \\ P^*(t_\alpha^2 xz, \tilde{\sigma}_{yz}), \quad P^*(t_\alpha I, \tilde{\sigma}_{xy}).$$

Перестановка $P(t_\alpha C_{2z}, \tilde{E})$, например, заменяет: ядро калия, расположенное в исходной конфигурации в точке с радиус-вектором $\mathbf{R}_2 = (0, 0, -\frac{1}{2}c)$, ядром калия, расположенным в точке с радиус-вектором $\mathbf{R}_1 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0)$; ядро азота, расположенное в точке с радиус-вектором $\mathbf{R}_3 = (\mathbf{r}_1, \tilde{\mathbf{d}}_N)$, ядром азота, расположенным в точке $\mathbf{R}_5 = (\mathbf{r}_2, \tilde{\mathbf{d}}_N)$; ядро углерода, расположенное в точке $\mathbf{R}_4 = (\mathbf{r}_1, \tilde{\mathbf{d}}_C)$, ядром угле-

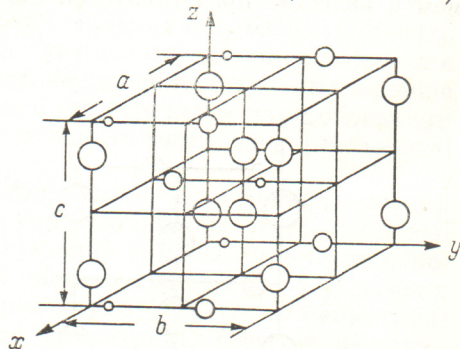


Рис. 2. Структура кристалла NaNO_2 в упорядоченной фазе (исходная конфигурация).



рода, расположенным в точке $\mathbf{R}_6 = (\mathbf{r}_2, \tilde{\mathbf{d}}_C)$ (где $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c)$; $\tilde{\mathbf{d}}_C$ и $\tilde{\mathbf{d}}_N$ — векторы, определяющие в МСК_r положения ядер *C* и *N* (соответственно) и т. д. (рис. 1).

В фазе II становятся допустимыми перескоки ионов CN^- между двумя ориентациями, поэтому в группу симметрии дополнительно включается перестановка $P(C_{2z}, \tilde{E})$. Эта перестановка, например, оставляет на месте ядра, расположенные в точках с радиус-векторами \mathbf{R}_2 , \mathbf{R}_3 и \mathbf{R}_4 ; меняет местами ядра калия, расположенные в точках \mathbf{R}_1 и $\mathbf{R}_7 = (-\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}b, 0)$, и т. д. Перестановочно-инверсионные операции группы $\mathcal{P}(D_{2h}^{13})$ и их произведения с $P(C_{2z}, \tilde{E})$ образуют группу симметрии фазы II нежесткого кристалла KCN (NaCN). Эта группа изоморфна пространственной группе D_{2h}^{25} .

Переход из фазы III с группой симметрии $\mathcal{P}(D_{2h}^{13})$ в фазу II (группа $P(D_{2h}^{25})$) сопровождается уменьшением в 2 раза примитивной ячейки. На это уже обращалось внимание в [11]. В фазе II в ячейке содержится одна формульная единица. Здесь мы ограничиваемся только перестановочно-инверсионными операциями и не рассматриваем возможные расширения группы за счет операций другого типа, как это делается, например, при построении групп расширенной молекулярной симметрии [2]

Построение группы симметрии нежесткого кристалла NaNO_2

В соответствии с данными [13] в кристалле NaNO_2 реализуется три фазы. Из упорядоченной сегнетоэлектрической фазы III кристалл совершает в интервале температур 350—436.5 К растянутый фазовый переход в антисегнетоэлектрическую фазу II, а затем при 437.8 К — в разупорядоченную фазу I.

Перестановки, соответствующие чисто нежестким движениям, будут иметь вид $P(E, m(r))$, где $m(r)$ могут быть разными для разных молекул r . Например, перестановке ядер кислорода в анионе r' соответствует операция $P(E, m(r'))$, где $m(r') = C_{2v}^m$ и $m(r) = E$ для $r \neq r'$.

Полная группа симметрии нежесткого кристалла $NaNO_2$ состоит теперь из элементов $P(E, m(r))$, соответствующих нежестким поворотам анионов NO_2 вокруг оси « b », элементов группы $\mathcal{C}_{2v}^m(D_{2h}^{2g})$ и всех их произведений. Операция умножения на группе \mathcal{C}_{2v}^m (формула (4)) соответствует закону умножения для элементов сплетения группы $[16-18]$. Построенная группа будет изоморфна сплетению группы $D_{2h}^{2g} \otimes C_{2v}^m$ (n — число анионов NO_2 в кристалле). В соответствии с аксиомой преобразования координат (с), (8) операторы $P^x(f)$, $m(r)$ и $P^y(f)$, $m(r)$ образуют группы, изоморфные D_{2h}^{2g} поэтому волновые функции, зависящие от координат r^i электронов, координат X_i анионов Na^+ и центров тяжести ядерных остовов анионов NO_2 , будут по-прежнему образовываться по неприводимым представлениям группы D_{2h}^{2g} .

Сравнивая группы симметрии нежестких кристаллов KCN и $NaNO_2$, следует отметить, что подгруппа трансляций оказывается ненарисанной для кристалла $NaNO_2$, в котором возможны нежесткие повороты отдельных анионов NO_2 вокруг оси b . Это обстоятельство связано с тем, что нежестким движениям могут соответствовать разные перестановки тождественных ядер (кислорода) для разных r .

В [19] было отмечено, что группа симметрии молекул с аксиалентными совакупностями ядер является сплетением групп. Это обстоятельство было там учтено при построении неприводимых представлений групп. Сплетение отражает наиболее общую конструцию в теории цветных групп [17, 18]. В рамках сплетения проводится классификация цветных групп (W , Q , P -симметрия; младшие, средние, старшие группы цветной симметрии). Следует отметить изоморфизм групп ∞ и групп W -симметрии.

Построенные группы симметрии кристаллов KCN и $NaNO_2$ представляют собой пример перестановочно-инверсионных групп, способных быть составной частью теории оптических свойств нежестких кристаллов. Примером их применения может служить задача об оптическом возбуждении вращательных движений молекул в кристалле во время перехода в фазу ориентационного плавления; эта задача будет рассмотрена в следующей работе.

Литература

- [1] Longuet-Higgins H. C. — Mol. Phys., 1963, v. 6, p. 445.
- [2] Банкер Ф., Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., 1981.
- [3] Пйле А., Матье Ж.-П. Коллективные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973.
- [4] Винес М., Пик Р. М. — J. Physique, 1980, v. 41, p. 1045.
- [5] Винес М., Пик Р. М. — J. Physique, 1983, v. 44, p. 169.
- [6] Киселев А. А., Лидерс К. — Phys. St. Sol. (b), 1979, v. 93, p. 285.
- [7] Жидич А. А., Киселев А. А., Смирнов В. П. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 808.
- [8] Королев А. А., Смитнов В. Р. — Phys. St. Sol. (b), 1985, v. 129, p. 41.
- [9] Зейтц Ф. — В кн.: Симметрия в твердом теле / Под ред. Р. Нокс, А. Толд, М., 1970.
- [10] Браун П. А., Киселев А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л., 1983.
- [11] Роуе Т., Русш Дж. Т., Принсе Е. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5147.
- [12] Матсuno Т., Сага Н., Секи С. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 583.
- [13] Парсонидж Н., Стенли Л. Вспомогательные кристаллы. М., 1982, т. 1.
- [14] Зиглер Г. Е. — Phys. Rev., 1931, v. 38, p. 1040.
- [15] Числер Э. В., Шур М. С. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 1015.
- [16] Курош А. Л. Теория групп. М., 1967.
- [17] Кошик В. А., Коцев И. Н. — Coold. ОИЯИ. P4-8068, Дубна, 1974.
- [18] Корстик В. А. — Kristall und Technik, 1975, B. 10, S. 231.
- [19] Валуштанян К. — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 665.
- [20] Иванова Е. А., Числер Э. В. — ФТТ, 1974, т. 16, с. 3374.

Получено в Редакцию 12 марта 1986 г.