

УДК 539.194 : 548.0

ПРАВИЛА ЗАПРЕТА ДЛЯ ТЕРМОВ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ КРИСТАЛЛА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СИММЕТРИЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО ПЕРЕСТАНОВОК ОДИНАКОВЫХ ЯДЕР

О. И. Сильд

Установлены правила запрета либрационно-туннельных состояний примесных молекул в кристаллах, обусловленные симметрией относительно перестановок одинаковых ядер в молекуле. Показано, что у двух- и трехатомных молекул с двумя одинаковыми ядрами симметрией относительно перестановки ядер разрешены в кубическом кристалле в зависимости от электронно-колебательного состояния молекулы либрационно-туннельные либо g -, либо u -состояния.

Введение

Полная волновая функция системы должна быть симметрична (антисимметрична) по отношению к перестановке двух одинаковых ядер с целым (полуцелым) спином одного ядра. Отсюда вытекают правила запрета для вращательных уровней молекулы: в одном случае уровни просто запрещены, так как для них не выполняются требования симметрии относительно перестановки одинаковых ядер, в другом случае все вращательные уровни существуют, но только с различными ядерными статистическими весами, т. е. им соответствуют спиновые состояния различной симметрии [1-4].

Молекула, введенная в кристалл как примесь, совершает вместо свободного перемещения и свободного вращения движение в кристаллическом поле с более или менее глубокими потенциальными ямами. Им соответствует локализация молекулы в узле кристаллической решетки и ориентация ее относительно кристаллических осей. При наличии нескольких эквивалентных равновесных ориентаций молекула совершает вместо свободного вращения либрационные колебания около равновесных ориентаций и туннельные переходы между ними. Симметрия относительно перестановок одинаковых ядер налагает на определенные либрационно-туннельные состояния запреты, которые ниже установлены для двух- и трехатомных примесных молекул в кубических кристаллах.

Следует отметить, что примесная молекула кристалла относится к нежестким молекулярным системам, а за группу симметрии таких систем следует принимать перестановочно-инверсионную группу [5-7]. В частности, при изучении роли симметрии перестановок одинаковых ядер используется подгруппа перестановочно-инверсионной группы, включающая перестановки одинаковых ядер молекулы.

Двухатомная примесная молекула

Рассмотрим в качестве примеси кристалла двухатомную гомоядерную молекулу. Полная волновая функция должна быть симметрична относительно перестановки (12) двух ядер с целым спином i и антисимметрична в случае ядер с полуцелым спином. Например, у молекулы кислорода

изотопа O^{16} спин ядра $i=0$ и полная волновая функция является инвариантом перестановки (12) ядер O^{16} .

Представим полную волновую функцию примесной молекулы в виде произведения электронной волновой функции, функций внутримолекулярных, трансляционных и либрационных колебаний и ядерной спиновой функции.

При перестановке (12) не изменяются координаты внутримолекулярного и трансляционных колебаний, поэтому волновые функции этих колебаний являются инвариантами перестановки.

Предположим, что электронная волновая функция вычислена (в адиабатическом приближении) в поле ядер лишь самой молекулы. Действие перестановки (12) на электронную волновую функцию молекулы тогда эквивалентно инверсии координат всех частиц молекулы с последующей инверсией координат электронов. При первом действии преобразование электронной волновой функции эквивалентно ее отражению в проходящей через ось молекулы плоскости молекулярной системы отсчета [4]. Обозначим собственное значение этого отражения через σ ($\sigma = \pm 1$). Инверсия координат электронов определяет четность электронного состояния в молекулярной системе отсчета. Обозначим собственное значение последней операции через π ($\pi=1$ для четных и $\pi=-1$ для нечетных электронных состояний). Таким образом, электронная волновая функция умножается при перестановке (12) на $\pi\sigma$.

Перестановка ядер двухатомной молекулы равносильна повороту ядерной конфигурации молекулы на 180° . При этом либрация молекулы около определенной равновесной ориентации заменяется либрацией около «противоположной» ориентации. Так как потенциал кристаллического поля инвариантен относительно этого поворота, следует ввести собственное значение ρ этой операции в данном либрационно-туннельном состоянии ($\rho = \pm 1$). Назовем ρ знаком либрационно-туннельного состояния.

При перестановке (12) ядерная спиновая функция умножается на

$$(-1)^{2i-I},$$

где I — суммарный спин ядер. Например, в случае $i=0$ спиновая функция является инвариантом перестановки (12), а в случае $i=1/2$ возможны пара- и ортомодификации молекулы с суммарным спином 0 или 1 и с статистическим весом 1 или 3 соответственно. Относительно перестановки ядер спиновое состояние парамолекулы является антисимметричным, а состояние ортомолекулы — симметричным [4].

Итак, для двухатомной гомоядерной молекулы изотопа со спином $i=0$ симметрией относительно перестановки ядер разрешены состояния

$$\sigma\pi\rho = 1 \quad (1)$$

и запрещены состояния

$$\sigma\pi\rho = -1. \quad (2)$$

В электронных состояниях $\sigma\pi=1$ разрешены либрационно-туннельные состояния положительного знака ($\rho=1$), а в электронных состояниях $\sigma\pi=-1$ разрешены либрационно-туннельные состояния отрицательного знака ($\rho=-1$).

В случае ядерного спина $i=1/2$ в парамолекуле разрешены состояния (1), а в ортомолекуле разрешены состояния (2).

В табл. 1 приведены разрешенные перестановочной симметрией знаки ρ либрационно-туннельных функций в разных электронных состояниях. Либрационно-туннельная волновая функция представляется в случае достаточно глубоких потенциальных ям кристаллического поля с хорошей точностью как линейная комбинация волновых функций либраций в отдельных ямах с теми же квантовыми числами. Обозначим через ψ_s^+ волновую функцию либрации молекулы около равновесной ориентации номера s , а через ψ_s^- — около «противоположной» ориентации. При пере-

Таблица 1

Электронное состояние	ρ		
	$i = 0$	$i = 1/2$	
		парамолекула	ортомолекула
Σ_g^+	+	+	—
Σ_u^-	+	+	—
Σ_g^-	—	—	+
Σ_u^+	—	—	+
E_{mg}^+	+	+	—
E_{mg}^-	—	—	+
E_{mu}^+	—	—	+
E_{mu}^-	+	+	—

Состояние (12) они меняются местами, т. е. волновую функцию либрационно-туннельного состояния следует записать в виде линейной комбинации

$$\sum_s a_s(\Gamma) (\psi_s^+ + \rho \psi_s^-), \quad (3)$$

где Γ обозначает неприводимое представление. Правила запрета типа (1) и (2) налагаются не на квантовые числа либраций в отдельных ямах, а на часть возможных линейных комбинаций (3).

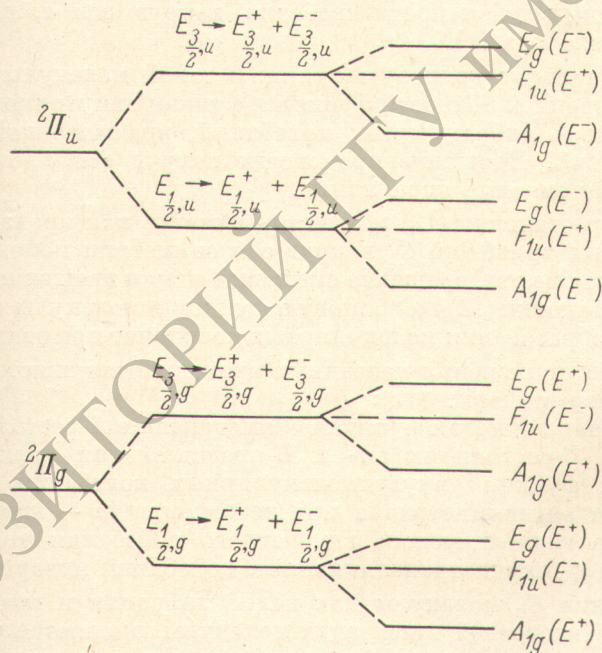


Рис. 1. Туннельно-расщепленные подуровни основного либрационного состояния примесной молекулы O_2 в электронных состояниях $2\Pi_g$ и $2\Pi_u$, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием.

Равновесной ориентацией молекулы является $\langle 100 \rangle$. Симметрия относительно перестановки одинаковых ядер разрешает в электронном E^+ - или E^- -состоянии либрационно-туннельные состояния либо положительного либо отрицательного знака.

Если либрационно-туннельные состояния классифицированы по представлениям Γ группы симметрии кубического кристалла O_h , то состояния $\rho = 1$ являются g -состояниями, а состояния $\rho = -1$ — u -состояниями. Таким

образом, правила (1) или (2) запрещают или g -состояния, или u -состояния. Например, в случае равновесной ориентации $\langle 100 \rangle$ основное либрационное состояние или $A_{1g} + E_g$, или F_{1u} , первое возбужденное — или $F_{1g} + F_{2g}$, или $F_{1u} + F_{2u}$.

Табл. 1 учитывает электронные E_m -состояния как целого, так и полужелого индекса m . E_m -состояния с полужелым m проявляются, например, в хорошо изученных спектрах люминесценции примесных молекул O_2^- (переход ${}^2\Pi_g \leftrightarrow {}^2\Pi_u$) [8]. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет ${}^2\Pi$ -состояние на два: $m=3/2$ и $m=1/2$. Последние двукратно вырождены (E^+ и E^- -состояния), причем одному подуровню соответствует положительный знак либрационного состояния, другому — отрицательный (рис. 1). Поскольку разные либрационно-туннельные состояния имеют разную энергию, перестановочный запрет снимает электронное вырождение. Эта картина не противоречит теореме Крамерса, так как в данной системе оператор обращения времени не генерирует дополнительных состояний.

Трехатомная примесная молекула

Рассмотрим теперь в качестве примеси кристалла трехатомную нелинейную молекулу с двумя одинаковыми ядрами и с равновесной ядерной конфигурацией симметрии C_{2v} . Представляет интерес рассмотреть трехатомную примесную молекулу в либрации по двум вращательным степеням свободы и в свободном вращении по третьей. Эта модель вращательно-либрационного движения реализуется в некоторых кристаллах у молекулы NO_2^- , вращающейся почти свободно вокруг оси a , параллельной линии ядер кислорода [8].

Представим полную волновую функцию такой молекулы в виде произведения электронной волновой функции, функций внутримолекулярных, трансляционных и либрационных колебаний, вращательной и ядерной спиновой функций. Вращение происходит вокруг оси a , параллельной соединяющей одинаковые ядра линии.

Действие перестановки (12) можно представить как произведение трех последовательных вращений C_2 вокруг оси симметрии молекулы: вращение молекулы как целой, вращение смещений ядер и вращение электронов. Действие перестановки (12) на волновую функцию молекулы определяется тогда через преобразования молекулярных координат при этих вращениях.

В результате применения названных вращений выясняется сразу, что относительно перестановки (12):

- а) электронная волновая функция симметрична в A -состояниях и антисимметрична в B -состояниях (A - и B -представления группы C_{2v});
- б) волновая функция внутримолекулярных колебаний симметрична при четном n и антисимметрична при нечетном n (n — квантовое число асимметричного гармонического внутреннего колебания молекулы);
- в) волновая функция трансляционных колебаний инвариантна.

При вращении C_2 молекулы как целой либрации и вращение около определенной равновесной ориентации молекулы заменяется либрационно-вращательным движением около «противоположной» ориентации (противоположное направление оси a). Поэтому при перестановке (12) волновые функции либраций около «противоположных» ориентаций меняются местами: $\psi_s^+(либр.) \leftrightarrow \psi_s^-(либр.)$.

Волновые функции свободного вращения молекулы при определенной ориентации s зависят от двух индексов, определяющих проекции момента импульса на ось кристалла и на ось a молекулы соответственно. Во вращательном состоянии с квантовым числом $k > 0$ имеются четыре вращательные функции $\psi_s^+(k, k)$, $\psi_s^-(k, -k)$, $\psi_s^+(-k, k)$, $\psi_s^-(-k, -k)$, а при $k=0$ — только $\psi_s^+(0, 0)$ и $\psi_s^-(0, 0)$. В перестановке (12) меняются местами

$$\psi_s^+(k, k) \leftrightarrow \psi_s^-(k, -k) \text{ и } \psi_s^+(-k, k) \leftrightarrow \psi_s^-(-k, -k).$$

Таблица 2

Электронное состояние	Колебательное состояние	ρ		
		$i=0$	$i=1/2$	
			парамолекула	ортомолекула
A_1, A_2	Четное n	+	+	—
	Нечетное n	—	—	+
B_1, B_2	Четное n	—	—	+
	Нечетное n	+	+	—

Относительно (12) являются симметричными или антисимметричными следующие линейные комбинации либрационно-вращательных состояний:

$$\left. \begin{aligned} \sum_s a_s(\Gamma) [\psi_s^+(\text{либр.}) \psi_s^+(k, k) + \rho \psi_s^-(\text{либр.}) \psi_s^-(k, -k)], \\ \sum_s a_s(\Gamma) [\psi_s^-(\text{либр.}) \psi_s^-(k, k) + \rho \psi_s^+(\text{либр.}) \psi_s^+(k, -k)]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь ρ — знак либрационно-вращательного состояния. Линейные комбинации $\rho=1$ симметричны относительно (12), а комбинации $\rho=-1$ — антисимметричны. Состояния $\rho=1$ классифицируются по представлениям группы симметрии кубического кристалла O_h как g -состояния, а состояния $\rho=-1$ — как u -состояния (рис. 2).

Относительно ядерной спиновой функции имеет место сказанное в предыдущем разделе.

В табл. 2 приведены разрешенные перестановочной симметрией знаки либрационно-вращательных состояний в разных электронно-колебательных состояниях трехатомной молекулы симметрии C_{2v} .

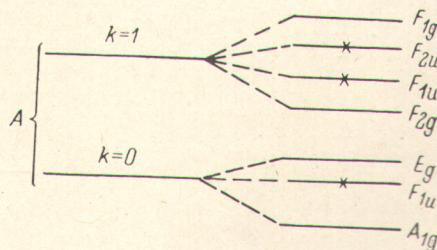
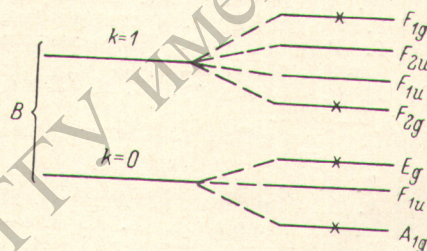


Рис. 2. Туннельно-расщепленные подуровни основного либрационного состояния примесной молекулы NO_2 в электронном A - и B -состоянии и в основном ($k=0$) и первом возбужденном ($k=1$) вращательном состоянии.

Запрещенные симметрией относительно перестановки одинаковых ядер либрационно-туннельные подуровни отмечены крестиками.

Заключение

У свободных молекул симметрия перестановок одинаковых ядер приводит к запрету определенной части (например, четных или нечетных) вращательных уровней. В спектрах таких молекул отсутствуют соответствующие этим запрещенным уровням спектральные линии.

У примесных молекул в кристаллах симметрия перестановок налагает запреты на часть подуровней либрационно-туннельного мультиплета: в определенном электронном состоянии разрешены только либрационно-туннельные состояния определенного знака ρ . Эти состояния классифицируются в кубическом кристалле как g -состояния ($\rho=1$) или как u -состояния ($\rho=-1$). У гетероядерных молекул нет перестановочного запрета и либрационно-туннельное состояние включает подуровни обоих знаков; например, в ориентации $\langle 100 \rangle$ оно $A_{1g} + E_g + F_{1u}$ и т. д.

Наблюдать расщепление либрационно-туннельного мультиплета и тем самым отсутствие запрещенных симметрией перестановок подуровней трудно. Величина туннельного расщепления либрационного состояния бывает у разных молекул в пределах от 10^{-6} см^{-1} до порядка 1 см^{-1} [9]. В случае молекул с большим туннельным расщеплением последнее прямо наблюдается [10, 11] или существенно определяет ширину спектральной линии [12]. Но среди таких молекул не известны молекулы с одинаковыми ядрами, т. е. отсутствуют прямые спектральные проявления перестановочного запрета.

Перестановочный запрет еще может существенно влиять на кинетику переориентации примесных молекул. В работе [13] было теоретически рассмотрено влияние изотопического состава примесной молекулы O_2 на скорость туннельной переориентации с участием фононов и показано, что тип взаимодействующих с молекулой фононов зависит от перестановочной симметрии ядер молекулы. Экспериментальное проявление этой зависимости отсутствует.

Структура подуровней туннельно-расщепленного либрационного состояния определяет также чисто туннельный механизм переориентации примесных молекул в кристаллах. Следовательно, правильное истолкование спектральных проявлений туннельной переориентации (например, в поляризационных характеристиках излучения молекулы) требует учета перестановочных запретов. Соответствующее рассмотрение пока не проведено.

Литература

- [1] W. Heisenberg. Zs. Phys., 41, 239, 1927.
- [2] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул, гл. III. М., 1949.
- [3] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, гл. I. М., 1949.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, гл. XIII и XI. М., 1963.
- [5] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969.
- [6] H. C. Longuet-Higgins. Mol. Phys., 6, 445, 1962.
- [7] А. А. Киселев. Автореф. докт. дисс., ЛГУ, 1976.
- [8] K. K. Rebane, L. A. Rebane. Pure and Appl. Chem., 37, 161, 1974.
- [9] V. Narayanaswami, R. O. Pohl. Rev. Mod. Phys., 42, 201, 1970.
- [10] F. Lütty. Phys. Rev., B10, 3677, 1974.
- [11] H. U. Beyeler. Phys. Rev., B11, 3078, 1975.
- [12] F. Lütty. Phys. Rev., B10, 3667, 1974.
- [13] J. A. Sussman. Phys. Kondens. Materie, 4, 330, 1966.

Поступило в Редакцию 27 сентября 1976 г.