

УДК 539.23, 539.2

С.А. Берча, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: rizak@uzhgorod.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ВИСОКОСИМЕТРИЧНИХ МОЛЕКУЛ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДА ІНВАРІАНТІВ

Для знаходження оператора вібронної потенціальної енергії, записаного в матричному вигляді запропоновано метод інваріантів, який ґрунтується на теорії груп в рамках методу інваріантів Г.С. Пікуса. Представлено теоретико-груповий опис нормальних коливань молекул $CH_4(Td)$ і $NH_3(C_{3v})$. Для $E - E$ зв'язку вібронної взаємодії знайдено методом інваріантів Г.С. Пікуса матриця потенціальної вібронної енергії та адиабатичні потенціали.

Ключові слова: вібронна взаємодія, адиабатичний потенціал, інваріанти, теорія груп.

Вступ

Як відомо, в симетричних молекулах зазвичай має місце ефект Яна-Теллера [1], який полягає в пониженні симетрії молекули за рахунок електрон-фононної взаємодії, внаслідок якої розщеплюється вироджений електронний терм і відбувається перебудова коливного спектру. Для того, щоб конфігурація молекули була стійкою, енергія молекули, як функція відстаней між ядрами, мусить мати при даному розміщенні ядер мінімум. Це значить, що зміна енергії при малому

зміщенні ядер не має містити лінійних по величині зміщень членів. Такі члени, взагалі кажучи, появляються за рахунок відхилення від адиабатичності, тобто при так званій електрон-коливній взаємодії. Будь-яке складне коливання ядер молекули може бути розбите на сукупність коливань гармонічних осциляторів. Кожне з таких коливань описується нормальними координатами. Число нормальних координат співпадає з числом ступеней вільності.

Розпишемо гамільтоніан електронної підсистеми з урахуванням члена відхилення від адиабатичності:

$$H = H_0 + \sum_{\alpha,i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i} + \sum_{\alpha,\beta,i,k} W_{\alpha i, \beta k} Q_{\alpha i} Q_{\beta k} + \dots, \quad (1)$$

де H_0 – гамільтоніан при заданій симетричній конфігурації. Через те, що розглядаються малі зміщення і нормальні координати є малими величинами, то другий і третій член виразу (1) являються збурюючими поправками. Важливий у реалізації Ян-Теллерівського ефекту є лінійний по нормальних координатах член.

Перша поправка в теорії збурень визначається матричним елементом:

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha,i} Q_{\alpha i} \int \psi_{\rho} V_{\alpha i} \psi_{\sigma} d_q, \quad (2)$$

де ψ_{ρ} , ψ_{σ} – хвильові функції електронних станів, які відносяться до даного виродженого терма.

Із інваріантності гамільтоніана, в який входить і лінійний член розкладу по $Q_{\alpha i}$, очевидно, що коефіцієнт $V_{\rho\sigma}$ перетворюється під дією елементів симетрії молекули, подібно, як і нормальні координати $Q_{\alpha i}$, де α означає номер незвідного зображення, i – номер функції бази цього незвідного зображення, вибраної у вигляді нормальних координат. Подібна ситуація має місце і у випадку дослідження, так званих, нульових нахилів (екстремальності) енергетичного спектру $E(\vec{k})$ в одноелектронному наближенні у високо-симетричних точках зони Бріллюена [2]. Така аналогія не є дивною, тому що вона

грунтується на симетрії.

Подібно, як і для електронного закону дисперсії $E(\vec{k})$, використовується секулярне рівняння, де гамільтоніан задається у матричному вигляді. Цей гамільтоніан називається оператором вібронної потенціальної енергії. З розв'язку секулярного рівняння знаходиться так званий адіабатичний потенціал, який передбачає можливість кількох стабільних або метастабільних конфігурацій молекул.

У даній статті покажемо ефективність розробленого для знаходження енергетичного спектру носіїв струму методу інваріантів Г.Є. Пікуса [3] для одержання вібронної потенціальної енергії та адіабатичного потенціалу симетричних молекул (на відміну від методу Берсукера [4]), в якому використовуються коефіцієнти Клебша – Гордана).

Метод інваріантів Г.Є. Пікуса в контексті застосування для побудови оператора вібронної потенціальної енергії

Симетрія молекули чи кристалу відображається у її фізичних характеристиках у вигляді інваріантності основних рівнянь і формул відносно операцій симетрії. Умову інваріантності вперше було використано у роботі Г.Є. Пікуса [3], присвяченій дослідженню законів дисперсії $E(\vec{k})$ носіїв струму в напівпровідниках поблизу високосиметричних точок зони Бріллюена. Було записано гамільтоніан одноелектронної задачі у матричному вигляді для знаходження власних значень. Цей гамільтоніан, або матриця $D(\vec{k})$, залежить від хвильового вектора і побудована на функціях Блоха, що описують стан електрона у

високосиметричній точці \vec{k}_0 , в околі якої шукається $E(\vec{k})$.

В роботі [3] доведено, що

$$D'(\vec{k}) = \tau_{k_0}^{-1}(g) D(g^{-1}\vec{k}) \tau_{k_0}(g), \quad (3)$$

де $D'(\vec{k})$ - перетворена матриця під дією елемента симетрії g ;

\vec{k} - малий хвильовий вектор, відрахований від кінця вектора \vec{k}_0 .

Умова інваріантності записується у вигляді:

$$D'(\vec{k}) = D(\vec{k}). \quad (4)$$

З цих двох рівностей випливає:

$$D(g\vec{k}) = \tau_{k_0}^{-1}(g) D(\vec{k}) \tau_{k_0}(g). \quad (5)$$

Це і є основне співвідношення методу інваріантів, який може бути застосований до будь-яких гамільтоніанів, заданих у матричному вигляді і які містять в собі малі параметри.

Співвідношення (5) використовується, наприклад, для дослідження законів дисперсії фононного спектру поблизу особливих точок зони Бріллюена на основі розгляду динамічної матриці [5].

Малими параметрами можуть виступати нормальні зміщення, що входять в гамільтоніани у вигляді вібронних членів ядерної підсистеми або електронної підсистеми при відхиленні від адіабатичного наближення.

Матриця $D(\vec{k})$ може бути записана у вигляді суми добутків деяких функцій $f(\vec{k})$ на, так звані, базові матриці. Для двократно виродженого випадку $D(\vec{k})$ можна записати:

$$D(\vec{k}) = \begin{pmatrix} f_{11}(\vec{k}) & f_{12}(\vec{k}) \\ f_{21}(\vec{k}) & f_{22}(\vec{k}) \end{pmatrix} = f_{11}(\vec{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + f_{12}(\vec{k}) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + f_{21}(\vec{k}) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + f_{22}(\vec{k}) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

У загальному випадку матриця $D(\vec{k})$ записується:

$$D(\vec{k}) = \sum_{t,r,s} C_s^{tr} \sum_i A_{is}^t f_{si}^r(\vec{k}), \quad (7)$$

де A_{is}^i - базові матриці;

$f_{si}^r(\vec{k})$ - функції першого і другого порядку компонентів вектора \vec{k} ;

C_s^{ir} - коефіцієнти розкладу.

Така сума (7) являється інваріантом, адже в неї входять інваріанти або члени, що попарно переходять один в одного.

В той час як функції $f(\vec{k})$ під дією елементів симетрії перетворюються так:

$$gf(\vec{k}) = f(g^{-1}\vec{k}), \quad (8)$$

перетворення матриць відбувається по закону:

$$\tau_{\vec{k}_0}^{-1}(g)A_{is}\tau_{\vec{k}_0}(g) = \sum_i \tau_{i_i}^s(g)A_{i_s}, \quad (9)$$

де $\tau_{\vec{k}_0}$ - матриця незвідного зображення групи симетрії високосиметричної точки зони Бріллюена.

В правій частині співвідношення (9) записано результат розкладу можливого звідного зображення, по якому перетворюється набір матриць A_{is} , на незвідні. Додатковий індекс "s" означає номер незвідного зображення.

Теорія груп дає відповідь, як відшукати незвідні зображення, по яких перетворюються базові матриці, а це, в свою чергу, допомагає відшукати самі базові матриці.

Зображення τ_s - це зображення деякої точкової групи $F_{\vec{k}_0}$, яка утворюється із просторової групи кристалу без урахування додаткових трансляцій. Тому у співвідношенні (9) замість елемента $g = \{h/\vec{\alpha}\}$, де h - елемент симетрії точкової групи, $\vec{\alpha}$ - додаткова трансляція, використовується елемент h . Співвідношення (9) тоді переписується:

$$\hat{\tau}_{\vec{k}_0}^{-1}(h)\tilde{A}_{is}\tilde{\tau}_{\vec{k}_0}(h) = \sum_i \tau_{i_i}^s(h)\tilde{A}_{i_s}, \quad (10)$$

тут $\hat{\tau}(h)$ - обтяжені зображення (таблиці обтяжених зображень представлені в книжці О.В. Ковальова) [6].

Зображення групи $F_{\vec{k}_0}$ співпадають із зображеннями групи хвильового вектора

$\vec{k} = 0$ і, зазвичай, позначаються літерою Γ . Щоб знайти скільки зображень τ_s входять у звідне зображення, яке з'являється на базі матриць A_i треба знайти характер цього звідного зображення.

Г.Є. Пікус показав, що цей характер [3]

$$\chi^A(g) = |\chi_{\vec{k}_0}(g)|^2. \quad (11)$$

Число певних зображень групи $F_{\vec{k}_0}$ визначається за формулою:

$$n_s = \frac{1}{n} \sum_{h \in F_{\vec{k}_0}} \chi^s(h) |\hat{\chi}_{\vec{k}_0}(h)|^2. \quad (12)$$

Використовуючи останню формулу можна знайти ті зображення, по яких перетворюються матриці A_{is} .

У формулі (12) для знаходження незвідних зображень, по яких перетворюються базові матриці не враховано симетрію обороту часу, а саме, до якого випадку відносяться незвідне зображення $\tau_{\vec{k}_0}$. Згідно критерію Вігнера [7], таких випадків є три: а), б), с). Крім того, важливим є факт, чи вектор \vec{k}_0 і $-\vec{k}_0$ зв'язані векторами оберненої ґратки. Якщо у групі симетрії є елемент, який змінює \vec{k}_0 на $-\vec{k}_0$ з точністю до вектора оберненої ґратки, то випадок а) декларується а₁) [2].

Для випадку а₁) в книзі Г.Є. Пікуса приведені формули для знаходження n_s , в яких врахована додаткова симетрія обертання часу, а також парність і непарність функцій $f_{is}^r(\vec{k})$ через параметр парності $\gamma = \pm 1$:

$$n_s = \frac{1}{2n} \sum_{h \in F_{\vec{k}_0}} \{\chi^2(h) + \gamma \chi(h^2)\} \chi^s(h). \quad (13)$$

Для забезпечення інваріантності виразу $D(\vec{k})$ (7), функції $f_{si}^r(\vec{k})$ перетворюються по тих же зображеннях, що і A_{is} . В результаті складається таблиця відповідності матриць A_{is} і функцій $f_{si}^r(\vec{k})$ зображенням τ_s . На основі цієї таблиці

записуються матриці $D(\vec{k})$.

У випадку матричного гамільтоніана з урахуванням вібронної взаємодії замість функцій $f_{si}^r(\vec{k})$, залежних від компонент вектора k_x, k_y, k_z , з'являються функції залежні від нормальних зміщень. Ці нормальні зміщення або їхні комбінації перетворюються по незвідних зображеннях, по яких перетворюються і базові матриці.

Існують принципіальні відмінності у побудові матриці $D(\vec{k})$ і матричного оператора потенціальної енергії вібронної взаємодії. Ці відмінності полягають у різниці між коефіцієнтами компонент хвильового вектора \vec{k} і коефіцієнтами компонент нормальних зміщень.

Походження $D(\vec{k})$ матриці для знаходження енергетичного спектру $E(\vec{k})$ спирається на $\vec{k}\vec{p}$ наближення і метод теорії збурень. Очевидно, що коефіцієнти матриці $D(\vec{k})$ - це інтеграли виду $\int \psi_i p_\alpha \psi_j d\tau$, де ψ_i і ψ_j - функції, які описують електронний вироджений стан, для якого досліджується закон дисперсії $E(\vec{k})$, або функції інших станів кристалу, p_α - компонента оператора імпульсу. У першому випадку функції, що входять в інтеграл є функціями одного набору і тому для оцінки рівності або нерівності нулеві цього інтегралу треба виходити із антисиметризованого квадрату незвідного зображення, базою якого є ці функції. Антисиметризованість пов'язується з уявністю оператора імпульсу \vec{p} [2]. Потенціальна енергія вібронної взаємодії (1) містить два члени, збудовані на лінійних комбінаціях компонент нормальних зміщень і на їхніх квадратичних членах.

При побудові матриці потенціальної енергії вібронної взаємодії достатньо на відміну від побудови $D(\vec{k})$ використовувати тільки перші поправки теорії збурень. Це означає, що матричний елемент, який входить в шукану матрицю будується виключно на власних функціях вибраного для розгляду виродженого стану. Через те,

що потенціальна енергія є оператором множення, зокрема такими операторами множення є $V_{\alpha i}$ і $W_{\alpha i}$ формули (1), то матричний елемент на функціях виродженого терму від операторів, згаданих вище буде оцінюватись за рахунок побудови симетризованого квадрату для характеру незвідного зображення, що описує вироджений електронний терм. Незвідне зображення τ_s , по якому перетворюватимуться компоненти нормальних зміщень та їхні квадратичні комбінації визначається при використанні формули:

$$n_s = \frac{1}{2n} \sum_{g \in G} \chi^s(g) \{ [\chi(g)]^2 + \chi(g^2) \}, \quad (13a)$$

де $n_s \neq 0$, $\chi(g)$ вибирається із таблиці незвідних зображень групи симетрії молекули.

Розглянута теорія буде проілюстрована на конкретних прикладах у наступних параграфах. Далі ми розглянемо деякі симетричні молекули і знайдемо їхні теоретико-групові характеристики.

Теоретико – груповий аналіз нормальних коливань деяких молекул

Як відомо, симетрія молекул описується точковими групами. Елементами цих точкових груп є повороти (операції I-го роду) і дзеркальні повороти, відбивання (операції II-го роду). Формули для знаходження коливного зображення для цих перетворень симетрії записуються в загальному вигляді [8]:

$$\chi(C_\varphi) = (N_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi), \quad (14)$$

$$\chi(S_\varphi) = N_c(-1 + 2 \cos \varphi). \quad (15)$$

Тут C_φ - поворот на кут φ навколо осі симетрії, S_φ - дзеркальний поворот навколо осі симетрії.

Дзеркальні відбиття представляються у вигляді S_0 .

Розглянемо молекулу метану CH_4 , що має симетрію тетраедра. Група симетрії $Td = \{E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4\}$. Характери незвідних зображень даної групи зведені в таблицю.

Таблиця 1

Характери незвідних зображень групи Td

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$A_1(\Gamma_1)$	1	1	1	1	1
$A_2(\Gamma_2)$	1	1	1	-1	-1
$E(\Gamma_{12})$	2	-1	2	0	0
$T_2(\Gamma_{15})$	3	0	-1	1	-1
$T_1(\Gamma_{25})$	3	0	-1	-1	1
$\chi_{\text{кол}}$	6	0	2	2	0

В цій таблиці представлені також розраховані по формулах (14, 15) характери коливного зображення. Очевидно, що це зображення є звідним. Для розглядуваної групи коливне зображення розбивається на незвідні:

$$\chi_{\text{кол}} = A_1 + E + 2T_2. \quad (16)$$

Далі в якості прикладу розглянемо молекулу NH_3 . Група симетрії, що описує цю молекулу, $C_{3v} = \{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$. Таблиця характерів незвідних зображень подана нижче:

Таблиця 2

Характери незвідних зображень групи C_{3v}

$\chi_{(g)} / C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
$E(x, y)$	2	-1	0
$\chi_{\text{кол}}$	6	0	2

Тут же подано характер коливного зображення. Аналогічно розкладаємо одержане звідне зображення на незвідні зображення:

$$\chi_{\text{кол}} = 2A_1 + 2E, \quad (17)$$

тобто, молекула NH_3 здійснює два одно-мірні нормальні коливання A_1 і два дво-мірні E коливання.

Для того, щоб визначити які з нормальних коливань цих двох молекул активні в Ян–Теллерівському ефекті, необхідно встановити нерівність нулеві матричного елемента вібронної взаємодії:

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha,i} Q_{\alpha i} \int \psi_{\rho} v_{\alpha i} \psi_{\sigma} d_q, \quad (18)$$

де ψ_{ρ} і ψ_{σ} - електронні хвильові функції, які у випадку молекули CH_4 можуть виступати функціями бази незвідних зображень E, T_1 і T_2 , а у випадку молекули NH_3 - функціями бази зображень E .

Електронні терми описуються тими же характеристиками незвідних зображень, що і нормальні коливання. Виродженому електронному терму відповідає двомірне або трьохмірне незвідне зображення груп симетрії розглядуваних молекул. Вироджений стан може розщеплюватись, дякуючи вібронній взаємодії з різними нормальними коливаннями. Отже, порушення стійкості молекул може реалізовуватись за допомогою різних вібронних зв'язків.

Так як функції, які входять у вираз (18) належать до того ж самого набору [8], то для знаходження правил відбору слід використовувати симетризований квадрат зображення, характер якого обчислюється за формулою:

$$[\chi]^2(g) = \frac{1}{2} \chi(g^2) + \frac{1}{2} \chi^2(g). \quad (19)$$

Якщо в прямиий добуток симетризованого квадрату зображення, що описує електронний вироджений терм і зображення, що описує нормальне коливання

входить одиничне зображення, то лінійний матричний елемент вібронної взаємодії відмінний від нуля. У цьому випадку вважається, що відповідне нормальне коливання є активним в Ян–Теллерівському ефекті. Слід відмітити, що оператори, які входять у вираз для вібронної взаємодії являються операторами множення і є дійсними. З цієї причини розглядується при визначенні правил відбору тільки симетризований квадрат характеру зображення, що описує вироджений електронний терм.

Побудувавши симетризований квадрат характеристик по формулі (19) для незвідного зображення E , що описує вироджений терм, як молекули з симетрією тетраедра (CH_4), так і симетрією (NH_3) одержуємо:

$$[E]^2 = A_1 + E. \quad (20)$$

Представлені в формулі (20) зображення описують активні нормальні коливання в Ян–Теллерівському ефекті.

Побудова вібронного потенціалу для молекули з симетрією C_{3v}

Оператор вібронної потенціальної

енергії будується у вигляді матриці на компонентах нормальних зміщень коливань, які активні в Ян–Теллерівському ефекті і на деяких базових матрицях, так, щоб добутки функцій, залежних від компонент зміщень нормальних коливань і відповідних матриць були інваріантами.

Розглянемо вібронний зв'язок $E - E$ для молекули з симетрією C_{3v} . Це означає, що вироджений електронний терм описується двовимірним незвідним зображенням E групи симетрії молекули і участь у вібронній взаємодії приймає коливання з симетрією E .

Приступимо до визначення базових матриць розкладу оператора вібронної потенціальної енергії $D(Q_1, Q_2)$, де Q_1, Q_2 - компоненти зміщення нормального коливання з симетрією E . Шукані базові матриці і функції перетворюються по зображенням, які знаходяться з використанням (20), тобто по зображеннях A_1 і E . По зображенню A_1 , очевидно, перетворюється одинична матриця $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Далі запишемо матриці зображення E групи симетрії C_{3v} , яка описує симетрію молекули NH_3 .

Таблиця 3

Матриці незвідного зображення E групи C_{3v}

τ	E	C_3	C_3^2	σ_{v^1}	σ_{v^2}	σ_{v^3}
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Матриці зображення E задані в базі дійсних функцій, на відміну від зображення, приведеного в книзі О.В. Ковальова [6].

Визначимо базові матриці, які перетворюються по цьому зображенню. Це здійснимо шляхом перевірки, використовуючи правило перетворення матриць, і, як пробні виберемо матриці Паулі. Подіємо елементами групи C_{3v} на матрицю другого

рангу $\sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. Легко переконатися використовуючи співвідношення:

$$\tau^{-1}(g)\sigma_x\tau(g) = A\sigma_x + B\sigma_z, \quad (21)$$

де A і B - деякі коефіцієнти.

Продемонструємо це. Виберемо $g = C_3$. Підставляючи матриці з табл. 3 в співвідношення (21), одержуємо:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Розглянемо далі перетворення матриці σ_x під дією елементу C_3^2 , тоді:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Виберемо матрицю елемента σ_{v_1} з іншого класу групи C_3^2 , а саме матрицю елемента σ_{v_1} , тоді перетворення (21) для матриці σ_x буде мати вигляд:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = -1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Як видно із проведених обчислень дві матриці перетворюються між собою по зображенню, представленому в табл. 3, а саме матриці $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ і $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Це означає, що ці матриці є базою зображення E .

Проведемо додаткову перевірку останнього твердження. Виберемо для

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для побудови матриці вібронної потенціальної енергії необхідно відшукати функції, залежні від Q_1 і Q_2 , які би перетворювались по зображенню E . Ясно, що такими функціями являються Q_1 і Q_2 (лінійні функції). Перевіримо чи по цьому самому зображенню можуть перетворюватись квадратичні функції цих компонент.

Використовуючи теорію проєктивних операторів [9], одержуємо дві квадратичні функції, які створені на основі нормальних координат Q_1 і Q_2 і перетворюються по

перетворень матрицю σ_z . Використовуючи матриці пряму і обернену для елемента σ_{v_1} співвідношення (21) запишемо:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Аналогічно подіємо елементом C_3 на матрицю σ_z . Одержуємо:

зображенню E . Це такі функції:

$$Q_1^2 - Q_2^2 \text{ і } 2Q_1Q_2. \quad (25)$$

Перевіримо, чи ці функції справді перетворюються по зображенню E групи C_{3v} . З цією метою будемо діяти тільки на ці функції не всіма елементами групи, а тільки представниками класів цієї групи. Очевидно, що елемент E залишить ці дві функції без змін. Послідовно діємо на функції $Q_1^2 - Q_2^2$ і $2Q_1Q_2$ елементами симетрії C_3 та σ_{v_1} :

$$C_3(Q_1^2 - Q_2^2) = \left(-\frac{1}{2}Q_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}Q_2\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}Q_1 - \frac{1}{2}Q_2\right)^2 = -\frac{1}{2}(Q_1^2 - Q_2^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}2Q_1Q_2,$$

$$C_3 2Q_1 Q_2 = 2 \left(-\frac{1}{2} Q_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_2 \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} Q_1 - \frac{1}{2} Q_2 \right) = -\frac{\sqrt{3}}{2} (Q_1^2 - Q_2^2) - \frac{1}{2} (2Q_1 Q_2),$$

$$\sigma_{v_1} (Q_1^2 - Q_2^2) = 1 (Q_1^2 - Q_2^2),$$

$$\sigma_{v_1} 2Q_1 Q_2 = -2Q_1 Q_2$$

Отже, функції $Q_1^2 - Q_2^2$ та $2Q_1 Q_2$ перетворюються по зображенню E . Маючи функ-

ції $Q_1^2 - Q_2^2$, $2Q_1 Q_2$ і матриці σ_x і σ_z , які перетворюються по зображенню E , запишемо оператор вібронної енергії:

$$D(Q_1, Q_2) = \frac{1}{2} \omega^2 (Q_1^2 + Q_2^2) \sigma_1 + v \sigma_x Q_1 + 2w Q_1 Q_2 \sigma_x + v Q_2 \sigma_z + w (Q_1^2 - Q_2^2) \sigma_z \quad (26)$$

де v , w – коефіцієнти при лінійному і квадратичному членах оператора потенціальної енергії вібронної взаємодії,

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$\frac{1}{2} w^2 (Q_1^2 + Q_2^2)$ – потенціальна енергія нормального коливання молекули, що опи-

сується зображенням E , без врахування вібронної взаємодії.

У виразі (26) переходимо до полярних координат:

$$Q_1 = \rho \cos \varphi, \quad Q_2 = \rho \sin \varphi.$$

Тоді матриця потенціальної енергії вібронної взаємодії записується:

$$D(\rho, \varphi) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \omega^2 \rho^2 + v \rho \sin \omega + w \rho^2 \cos 2\varphi & v \rho \cos \varphi + w \rho^2 \sin 2\varphi \\ v \rho \cos \varphi + w \rho^2 \sin 2\varphi & \frac{1}{2} \omega^2 v^2 - v \rho \sin \varphi - w \rho^2 \cos 2\varphi \end{pmatrix} \quad (27)$$

Власні значення цієї матриці знаходяться за формулою:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} - D_{22})^2}{4} + D_{12}^2}, \quad (28)$$

де D_{ij} – матричні елементи матриці (27).

В результаті одержуємо адіабатичні потенціали, які співпадають з власними значеннями матриці (27):

$$\varepsilon_{1,2}(\rho, \varphi) = \frac{\rho^2 \omega^2}{2} \pm \rho (v^2 + 2\rho v w \sin 3\varphi + w^2 \rho^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

Як видно із (29) адіабатичні потенціали $\varepsilon_{1,2}(\rho, \varphi)$ мають симетрію молекули, дякуючи наявності в $\varepsilon_{1,2}$ виразу $\sin 3\varphi$.

Подібний результат одержується для молекул з симетрією тетраедра при врахуванні $E - E$ вібронного зв'язку. У роботі [4] приведені і проаналізовані вирази для адіабатичних потенціалів, одержаних без

використання теорії груп, ґрунтуючись на теорії коефіцієнтів Клебша – Гордана. Вирази для адіабатичних потенціалів виявились такими ж самими, як і у випадку молекули з симетрією C_{3v} при $E - E$ вібронного зв'язку.

Наявність у виразі для адіабатичного потенціалу (29) лінійних членів та його симетрія вказують на можливість реаліза-

ції конфігурацій молекули, яка відповідає одному із трьох симетрично розміщених мінімумів адиабатичного потенціалу.

Послідовне розв'язання задачі про побудову адиабатичного потенціалу при допомозі теоретико-групового методу і методу інваріантів дозволяє успішно використовувати адиабатичні потенціали для якісного пояснення багатьох явищ, які пов'язані з вібронною взаємодією. Зокрема, ці потенціали є корисними для інтерпретації результатів досліджень методами ІЧ, КР, фото- і рентгеноелектронної

спектроскопій в теорії хімічних реакцій і каталізу. Важливе використання можуть знайти адиабатичні потенціали в теорії фазових переходів, зумовлених вібронною взаємодією (так званий кооперативний ефект Яна–Теллера). Зауважимо, що вперше на аналогію походження і запису законів дисперсії носіїв струму і адиабатичних потенціалів звернув увагу К.Д. Товстюк [10].

Автори щиро дякують професору Д.М. Берчі за консультації та інтерес до роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ян Г.А., Теллер Э. Устойчивость многоатомных молекул с вырождаемыми электронными состояниями. Орбитальное вырождение. – В кн. Симметрия в твердом теле. Р. Нокс, А. Голд. – М.: Наука. – 1970. – С. 209-226.
2. Рашба Э.И. Симметрия энергетических зон электрона без учета спина. – ФТТ, 1959, 1. – №2. – С. 407-415.
3. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – М.: Наука, 1972. – 585 с.
4. Берсукер И.Б., Толингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 336 с.
5. Maradudin A.A., Vosko S.H. Symmetry properties on the normal vibration of a crystal. - Rev. of Modern Physics, 1968, 40, №1. – P. 1-37.
6. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления о копредставления федоровских групп. – М.: Наука, 1986. – 367 с.
7. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. – М.: Госиздат, 1957. – 354 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Госиздат, 1963. – 702 с.
9. Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. – М.: Наука. – 1970. – 424 с.
10. Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. – К.: Наукова думка, 1984. – 264 с.

Стаття надійшла до редакції 30.01.13

S. Bercha, V. Rizak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54, Ukraine

STABILITY INVESTIGATION OF THE HIGHLY SYMMETRIC MOLECULES USING METHOD OF INVARIANTS

Method of invariants for finding the operator of vibronic potential energy, written in matrix form, was proposed. This method is based on the group theory within a method of invariants of G. Picus. Group-theoretical description of normal vibrations of $CH_4(Td)$ and $NH_3(C_{3v})$ molecules is presented. By using the method of invariants of G. Picus, the matrix of potential vibronic energy and adiabatic potentials for $E - E$ vibronic interaction were found.

Keywords: vibronic interaction, adiabatic potential, invariants, group theory.

С.А. Берча, В.М. Ризак

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИНВАРИАНТОВ

Для нахождения оператора вибронной потенциальной энергии, записанного в матричном виде предложен метод инвариантов, основанный на теории групп в рамках метода инвариантов Г.Е. Пикуса. Представлено теоретико-групповое описание нормальных колебаний молекул $CH_4(Td)$ и $NH_3(C_{3v})$. Для $E - E$ связи вибронного взаимодействия найдено методом инвариантов Г.Е. Пикуса матрицу потенциальной вибронной энергии и адиабатические потенциалы.

Ключевые слова: вибронное взаимодействие, адиабатический потенциал, инварианты, теория групп.