

分子晶体中偶极矩作用和声子的对称性*

吴 国 祯

(中国科学院化学研究所)

提 要

本文讨论了存在偶极矩作用下,分子晶体声子的对称性及声子各向偶极矩耦合情形. 并求得具有单胞群不可约表示的声子 ($k \approx 0$) 的喇曼张量与处在位群对称性下单胞中原子基团的喇曼张量的关系.

一、晶体的振动

分子晶体的振动(或称作声子)除了晶格的振动 (external mode) 以外,由于晶体内原子基团(如 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等)的固有内部振动,它亦具有由这些内部振动所引致的振动,称作内振动模 (internal mode). 这两个振动模在一般情况下可以分开处理,即不考虑它们之间的偶合. 晶格振动的频率一般小于 100cm^{-1} ,而晶体内原子基团的内部振动频率则在 1000cm^{-1} 左右.

分子晶体中原子基团的相对位置是固定的. 晶体的内振动模 $Q_{\mathbf{k},j}$, 可以近似地写为晶体内原子基团简正振动模的线性组合^[1]:

$$Q_{\mathbf{k},j} = \sum_{\mathbf{r}} C_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} q_{\mathbf{r},j}, \quad (1)$$

式中 $Q_{\mathbf{k},j}$ 为晶体的具有波矢量 \mathbf{k} 的内振动模, $q_{\mathbf{r},j}$ 为在 \mathbf{r} 位置上的原子基团的第 j 个振动模.

$q_{\mathbf{r},j}$ 的频率 $\omega_{\mathbf{r},j}$ 由于晶体内势场的作用和当原子基团在液态或气态时的频率不同. 而 $Q_{\mathbf{k},j}$ 的频率 $\Omega_{\mathbf{k},j}$ 也因为晶体内原子基团的相互作用(下面将谈到)和 $\omega_{\mathbf{r},j}$ 不同.

分子晶体的振动尽管十分复杂,而且模数也多 ($\sim 10^{23}$), 由于在一般情况下能和光起作用的声子具有 $\mathbf{k} \approx 0$, 而且晶体通常具有较高的对称性(即如平移对称), 这使得问题的处理方便得多.

Halford^[2] 提出一种称为相关 (correlation) 的方法来描述晶体的声子. 晶体中原子基团处在一定的晶场作用下, 这个晶场具有一定的对称性. 这些对称性构成了位群 (site group, 有 32 个). 当声子的波矢量 $\mathbf{k} \approx 0$ 时, 声子的坐标 $Q_{0j} \equiv Q_j$ 为晶体空间群对平移群的商群 (亦称作单胞群) 的不可约表示的基. 位群、单胞群不可约表示间的相关关系显示 $q_{\mathbf{r},j}$ 和 Q_j 之间有一定的组合关系. 由 Wigner 投影算子可以知道

* 1979年9月7日收到.

$$Q_j^r = \sum_{\tau} \sum_{\tau'} C_{\tau', j}^r q_{\tau', j}. \quad (2)$$

此处 τ' 为单胞内等同原子基团的标号, τ 为单胞的标号, γ 为声子所属的单胞群的不可约表示. 上式说明在相关方法的近似下, 晶体的 $\mathbf{k} = 0$ 的声子坐标可以写为单胞内等同原子基团简正振动坐标的线性组合, 然后再对整个晶体的单胞求和.

图 1 为 K_2SO_4 晶体的位群、单胞群和 SO_4^{2-} 处在自由状态时所具有的对称群间不可约表示的相关关系.

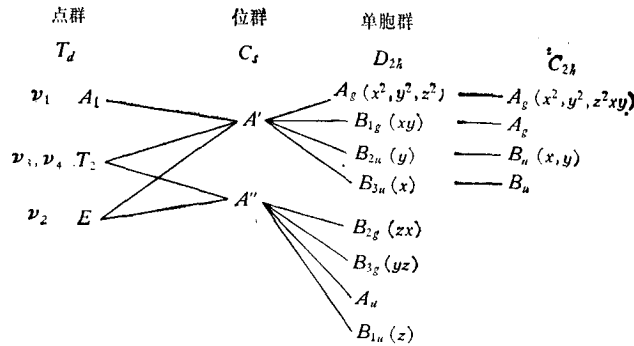


图 1 K_2SO_4 晶体, 单胞群、 SO_4^{2-} 位群和点群 T_d, C_{2h} 不可约表示的相关关系

因为晶体振动的哈密顿量算符 \hat{H} 必须是属于单胞群的全对称不可约表示, 因此 \hat{H} 的变量只能是属于全对称不可约表示的变量. 以 K_2SO_4 晶体为例, 其单胞群为 D_{2h} , 其全对称不可约表示 A_g 的变量为 x^2, y^2, z^2 . 因此, 只有在 \hat{H} 具有

$$\hat{H} = \hat{H}(\nabla^2, x^2, y^2, z^2)$$

或

$$V = V(x^2, y^2, z^2)$$

时, 用单胞群方法才适当.

二、偶极矩作用

当晶体中原子基团振动时, 会产生诱导偶极矩 (induced dipole moment). 诱导偶极矩间的相互作用对晶体内振动模的频率会有移动效应 (frequency shifts). Mandel 和 Mazur^[3] 指出与晶体内振动模频率移动有关的偶极矩间相互作用的势能 $V_{\text{偶极}}$ 为

$$V_{\text{偶极}} = \frac{1}{2} \mathbf{u}^+ \mathbf{T} (\mathbf{I} + \alpha_0 \mathbf{T})^{-1} \mathbf{u}. \quad (3)$$

此处 α_0 为电极化率矩阵, \mathbf{u} 为离子的偶极矩行向量, \mathbf{I} 为单位矩阵, \mathbf{T} 为偶极势传递矩阵, 它的元素为

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{mm'} &= \mathbf{I} / |\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}(m')|^3 \\ &\quad - 3(\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}(m'))(\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}(m')) / |\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}(m')|^5. \end{aligned} \quad (4)$$

上式中 \mathbf{I} 为 3×3 阶单位矩阵, $\boldsymbol{\gamma}(m)$ 和 $\boldsymbol{\gamma}'(m')$ 为 m 和 m' 位置的位向量, $|\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}'(m')|$ 为其间的距离, $(\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}'(m'))(\boldsymbol{\gamma}(m) - \boldsymbol{\gamma}'(m'))$ 为三阶张量, 可用矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{pmatrix}. \quad (5)$$

由(3)至(5)式可知, $V_{\text{偶极}} \sim \sum_{r,m} (x^2 + y^2 + z^2) + 2 \sum_{r,m} (xy + xz + yz)$,

$\Sigma(x^2 + y^2 + z^2)$ 不为零. $\Sigma xy, \Sigma xz, \Sigma yz$ 是否为零决定于 xy, xz, yz 是否属于位群全对称不可约表示. 如果 Σxy (对 $\Sigma xz, \Sigma yz$ 亦然, 下同) 不属于位群的全对称不可约表示, 则存在一个对称操作使得 xy 变为 $-xy$, 因此 $\Sigma xy = 0$. 在 32 个位群中只有五个群的全对称不可约表示基包含 xy, yz 或 xz . 它们是 C_1, C_2, C_i, C_s 和 C_{2h} .

当有偶极矩相互作用时, 如果 $\Sigma xy \neq 0$, 晶体的哈密顿量 $H_{\text{全}}$ 为

$$H_{\text{全}} = H + V_{\text{偶极}}.$$

因为 $V_{\text{偶极}}$ 和 xy 属于同一对称性, 所以 $H_{\text{全}}$ 也和 xy 属于同一对称性. 此时, 如果 xy 不属于单胞群的全对称不可约表示, 则以单胞群的不可约表示来描述声子的对称性显然是不恰当的. 为要使 $H_{\text{全}}$ 属于全对称不可约表示, 就要寻找单胞群的最大子群 ($C_{2h}, C_s, C_i, C_2, C_i$ 之一), 在该子群中 xy 属于全对称不可约表示, 它可用来描述声子的对称性.

以 K_2SO_4 晶体的振动模为例 (见图 1), SO_4 的位群为 C_s , xy 属于 A' 不可约表示, 因此 $\Sigma xy \neq 0$. 单胞群 D_{2h} 中 xy 属于 B_{1g} 不可约表示. 从以上分析, 在存在偶极矩相互作用的情况下, $H_{\text{全}}$ 不属于 D_{2h} 群的全对称不可约表示 A_g , 因此需用 C_{2h} 群 (xy 在 C_{2h} 群中属全对称不可约表示) 的不可约表示来描述声子的对称性. 由 D_{2h} 和 C_{2h} 不可约表示的相关关系, 可知 D_{2h} 的不可约表示 A_g, B_{1g} 和 C_{2h} 的 A_g 相关, 而 B_{2u}, B_{3u} 和 B_u 相关. 换言之, 由于偶极矩的作用, 同时 SO_4^{2-} 的位群为 C_s , 所以 $\Sigma xy \neq 0$, 以致 D_{2h} 群中, 属于 A_g, B_{1g} 和 B_{2u}, B_{3u} 对称性的声子发生耦合.

三、声子的耦合强度

运用 Wigner 投影算子, 可以求得在一单胞内, 处在某个振动模状态的等同原子基团的诱导偶极矩间的相关系 (phase relation)^[4]. 仍以 K_2SO_4 晶体为例. 如前所述, 对于 A_g, B_{1g}, B_{2u} 和 B_{3u} 声子, 由于 $\Sigma xy \neq 0$, 这表示 x 和 y 方向的偶极矩有耦合. x, y 方向的耦合可以分两种情况来看: 第一种是声子本身具有的 x 和 y 方向的偶极矩的耦合, 第二种是不同声子间通过 x, y 方向的偶极矩的耦合. 前一种耦合有固定的相关系, 第二种耦合由于声子的频率不一样, 相关系不确定, 它的强度, 根据古典振子的理论, 比第一类的小一因子 $f(\omega_1, \omega_2)$:

$$f(\omega_1, \omega_2) = \frac{\omega_1 \omega_2 \sin 2\pi(\omega_1 - \omega_2)/\omega_1 \omega_2}{2\pi(\omega_1 - \omega_2)}.$$

由于 $\omega_1, \omega_2 \sim 1000\text{cm}^{-1}$, $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 \sim 10\text{cm}^{-1}$, 所以 $f \simeq 1$. 可见这两种耦合的强度是相近的.

四、喇曼张量

声子所对应的喇曼张量和处在位群的原子基团简正振动的喇曼张量间的关系,可以由 Wigner 投影算子求得。如对 A_g 声子:

$$R_{A_g} = \begin{pmatrix} (xx)_1+(xx)_2+(xx)_3+(xx)_4 & (xy)_1-(xy)_2+(xy)_3-(xy)_4 & 0 \\ (yx)_1-(yx)_2+(yx)_3-(yx)_4 & (yy)_1+(yy)_2+(yy)_3+(yy)_4 & 0 \\ 0 & 0 & (zz)_1+(zz)_2+(zz)_3+(zz)_4 \end{pmatrix},$$

其中 $(\alpha\beta)_i$ 为在位群势场下,单胞内第 i 个原子基团 (SO_4^{--}) 的喇曼张量。由于单胞内四个原子基团是等同的,因此 $(\alpha\beta)_1 = (\alpha\beta)_2 = (\alpha\beta)_3 = (\alpha\beta)_4 \equiv (\alpha\beta)$ ($\alpha, \beta = x, y, z$),

所以

$$R_{A_g} = \begin{pmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{pmatrix}.$$

可见声子的喇曼张量的分量和处在位群的原子基团的喇曼张量的分量是相同的。(为方便计,此处只讨论了 A_g 声子的喇曼张量,对其它声子亦然。)如果有同位素混合时 $(\alpha\beta)_i$ 诸量不一样,这时显然声子的喇曼张量含有在单胞群对称性下为零的张量分量。即如 A_g 模的张量为

$$R_{A_g} = \begin{pmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \delta xy & 0 \\ \delta yx & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

参 考 文 献

- [1] J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 1387.
 [2] R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, **14**(1946), 8.
 [3] M. Mandel and P. Mazur, *Physica*, **24**(1958), 116.
 [4] G. J. Wu (吴国祯) and R. Frech, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 4897.

THE DIPOLAR COUPLING AND THE SYMMETRY
OF PHONONS IN MOLECULAR CRYSTALS

WU GUO-ZHEN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this article, the symmetry of phonons and the coupling between phonons along different coordinates directions are discussed for molecular crystals in which dipolar coupling exists. Also obtained are the relationships between the Raman tensor components of phonons with $k = 0$ which are of the symmetry of the irreducible representations of the unit cell group and those of groups of atoms which possess some site group in a unit cell.