

МЕТОД ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

В.Г. Яржемский

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

vgyar@rambler.ru

Поступила 01.04.09

Метод индуцированных представлений групп применен к анализу электронного строения сложных химических систем с подгруппами симметрии, какими являются наночастицы. Установлена связь между локальной симметрией атома и числом эквивалентных атомов в наночастице. Показана эффективность метода индуцированных представлений при построении молекулярных орбиталей сложных систем с точечной группой симметрии. Разработан метод нахождения дополнительных квантовых чисел для молекулярных орбиталей, основанный на транзитивности индукции. Получена классификация синглетных и триплетных двухэлектронных состояний в наночастицах по способу локализации.

УДК 538.911; 538.915 54.022

Введение

Эффективность применения теории групп в квантовой химии основана на леммах Шура [1, 2], из которых следует, что матричные элементы гамильтониана между волновыми функциями, преобразующимися по матрицам разных неприводимых представлений (НП) группы симметрии равны нулю и, что энергии всех волновых функций, преобразующихся по разным строкам одного НП совпадают. Однако последнее утверждение требует уточнения, когда в силу определенных физических причин появляются несколько наборов волновых функций, преобразующихся по одному НП. В этом случае возможны два подхода: численная диагонализация матрицы кратной размерности или нахождение дополнительных квантовых чисел, позволяющих диагонализировать матрицу

гамильтониана из соображений симметрии. В хорошо известном случае незаполненной атомной f – оболочки Дж. Рака использовал промежуточные группы G_2 и R_7 при редукции из группы симметрии волновых функции SU_7 на группу симметрии атома R_3 (см. напр. [3]). Полученные теоретико-групповые дополнительные квантовые числа связаны с промежуточными группами симметрии. Квантовохимические подходы к расчету электронного строения молекул основаны на представлении молекулярных орбиталей в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО). Для построения МО из атомных орбиталей используются редукция и индуцирование. При редукции (ограничении числа элементов группы) из атомных орбиталей строятся линейные комбинации, преобразующиеся по НП группы локальной симметрии этого атома. Если группа локальной симметрии совпадает с группой симметрии молекулы, то построение МО на этом заканчивается. Если же группа локальной симметрии является подгруппой полной группы, то далее применяется метод проекционных операторов [4-8], который эквивалентен методу индуцированных представлений.

Симметрия наноструктур, так же как и симметрия молекул, описывается точечными группами симметрии, однако реализуется большое разнообразие структур, описываемых одной группой симметрии [9,10]. В частности, недавно открытая структура типа ониона $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ [11] имеет симметрию I_h и состоит из икосаэдрического фрагмента $[As@Ni_{12}]^{3-}$, находящегося внутри додекаэдрической структуры As_{20} . В этом случае МО характеризуются полной группой симметрии I_h и локальными группами C_{3v} и C_{5v} .

Сложная структура симметричных наночастиц требует развития более эффективных методов построения МО. Метод обобщенных проекционных операторов [12] применялся для групп, представимых в виде прямых произведений. Метод индуцированных представлений [13], основанный на использовании структуры группы по отношению к ее локальной подгруппе, позволил создать эффективный алгоритм построения МО [14, 15]. Этот метод применялся также для построения и эффективных операторов кристаллического поля [16] и многоэлектронных волновых функций на системе нескольких центров [17]. В работе [17] был применен метод классификации волновых функций на промежуточных подгруппах при индуцировании, предложенный впервые Ледерманном [18]. Этот подход аналогичен подходу Дж. Рака, но в отличие, от последнего, использующего редукционную цепочку вложенных друг в друга групп, опирается на расширяющуюся последовательность групп.

В настоящей работе исследованы возможности применения метода индуцированных представлений к наноструктурам и продемонстрированы преимущества этого метода при построении МО сложных симметричных систем по сравнению со стандартным методом [4-8]. На основании теоремы о транзитивности индукции введены дополнительные квантовые числа для повторяющихся НП. Получена классификация синглетных и триплетных двухэлектронных состояний по способу локализации.

Индукцированные представления и анализ σ -орбиталей.

В симметричной наноструктуре атом может находиться в точке с локальной симметрией, совпадающей с полной группой G , или с любой ее подгруппой H , включая подгруппу, состоящую только из единичного элемента. Разложим группу G в левые смежные классы по подгруппе H :

$$G = \sum_i s_i H \quad (1)$$

Пусть D^k – n_k -мерное НП подгруппы H с базисом φ_μ ($\mu = 1, \dots, n_k$). Действуя представителем левого смежного класса s_i на базис φ_μ , получаем базис, $s_i\varphi_\mu$ инвариантный на подгруппе симметрии другого атома:

$$H_i = s_i H s_i^{-1} \quad (2)$$

При действии элементов подгруппы H_i базис $s_i\varphi_\mu$ преобразуется по НП, определяемому формулой:

$$D_i^k(h) = D^k(s_i^{-1} h s_i) \quad (3)$$

Действуя на атом А представителями левых смежных классов (1) получим орбиту атома А. Число атомов, образующих орбиту атома А дается формулой:

$$n_A = \frac{|G|}{|H|}, \quad (4)$$

где знак модуля, примененный к группе, обозначает число элементов в этой группе.

Согласно теореме об индуцированном представлении [13] совокупность функций $s_i\varphi_\mu^k$ ($i = 1, \dots, n_A, \mu = 1, \dots, n_k$) инвариантна в группе G и образует базис индуцированного представления $D^k \uparrow G$, даваемого формулой:

$$(D^k \uparrow G)(g)_{i\mu, j\nu} = D_{\mu\nu}^k(s_i^{-1} g s_j) \delta(s_i^{-1} g s_j, H) \quad (5)$$

$$\text{где } \delta(s_i^{-1} g s_j, H) = \begin{cases} 1, & \text{если } s_i^{-1} g s_j \in H \\ 0, & \text{если } s_i^{-1} g s_j \notin H \end{cases}$$

Таким образом, из базиса атомных орбиталей исходного атома, строится совокупность орбиталей всей наночастицы, инвариантная на полной группе симметрии. Отметим, что метод индуцированных представлений в применении к МО эквивалентен стандартным квантовохимическим методам построения групповых орбиталей [4-8]. Однако, как мы увидим ниже, применение ряда теорем этого метода позволяет упростить технику построения МО [14,15] и дать дополнительную классификацию состояний.

Индуцированное представление не является неприводимым, и для его разложения можно применить теорему взаимности Фробениуса, согласно которой частота появления НП Γ^q группы G в разложении индуцированного представления $D^k \uparrow G$ равна частоте появления НП D^k в разложении представления Γ^q на НП подгруппы, при редукции группы G на подгруппу H :

$$f_{\Gamma^q}(D^k \uparrow G) = f_{D^k}(\Gamma^q \downarrow H) = \frac{1}{|H|} \sum_{h \in H} \chi^q(h) \chi^{k*}(h), \quad (6)$$

где $f_{D^k}(\Gamma^q \downarrow H)$ частота появления НП D^k в разложении приводимого представления $\Gamma^q \downarrow H$.

Из теоремы взаимности следует, что анализ состава МО может быть сделан на основании ортогональности характеров НП группы симметрии молекулы и НП подгруппы локальной симметрии атома.

В качестве первого примера применения метода индуцированных представлений рассмотрим σ -орбитали в молекуле или наночастице симметрии O_h . Матрица, преобразующая σ -орбитали, направленные к центральному атому совпадает с матрицей индуцированного представления (5), если в качестве D^k взять единичное НП подгруппы [5, 6]. В таблице приведены характеры НП классов группы O_h и число элементов ее подгрупп принадлежащих этим классам. Отметим, что элементы подгруппы H , принадлежащие одному классу группы G могут не принадлежать одному классу подгруппы G и характеры их могут отличаться [2]. Однако в случае полностью симметричного НП подгруппы, все характеры равны единице. Поэтому ортогональность характеров на подгруппах (6) легко проверяется простым умножением числа элементов подгрупп на

Таблица. **Характеры НП группы O_h и единичных НП некоторых ее подгрупп** ¹⁾.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
E_u	2	-1	2	0	0	-2	+1	-2	0	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1
$A_1(C_{4v})$ ²⁾	1	-	1	2	-	-	-	2	-	2
$A_1(C_{3v})$ ³⁾	1	2	-	-	-	-	-	-	-	3
$A_1(C_{2v})$ ⁴⁾	1	-	-	-	1	-	-	1	-	1
$A(C_s)$ ⁵⁾	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-
$A(C_s)$ ⁶⁾	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1

Ниже приводятся разложения индуцированных представлений $A_1 \uparrow O_h$ и $A \uparrow O_h$

¹⁾ Для НП подгрупп приведены характеры, умноженные на число элементов класса, прочерк означает отсутствие элементов рассматриваемой подгруппы в данном классе группы.

²⁾ Шестикратная координация (рис. 1а), НП: $A_{1g} + E_g + T_{1u}$

³⁾ Восьмикратная координация (рис. 1б), НП: $A_{1g} + A_{2u} + T_{1u} + T_{2g}$

⁴⁾ Двенадцатикратная координация (рис. 1в), НП: $A_{1g} + E_g + T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}$

⁵⁾ Двадцатичетырехкратная координация (рис. 1г), НП: $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + 2T_{2u}$

⁶⁾ Двадцатичетырехкратная координация (рис. 1д), НП: $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{1u} + 2T_{2g} + T_{1g} + T_{2u}$

характеры НП группы O_h . Если в результате получается ноль, то данное НП группы не содержится в разложении базиса σ -орбиталей. Если в результате получается единица или двойка, данное НП группы присутствует в разложении базиса σ -орбиталей. Таким образом, получаем следующие наборы σ -орбиталей:

1. Шестикратная координация, $H = C_{4v}$, атомы находятся на осях четвертого порядка (рис. 1а): $A_{1g} + E_g + T_{1u}$.

2. Восьмикратная координация, $H = C_{3v}$, атомы находятся на осях третьего порядка (рис. 1б): $A_{1g} + A_{2u} + T_{1u} + T_{2g}$.

3. Двенадцатикратная координация $H = C_{2v}$, атомы находятся на осях второго порядка (рис. 1в): $A_{1g} + E_g + T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}$.

4. Двадцатичетырехкратная координация $H = C_s$, атомы находятся на координатных плоскостях (рис. 1г): $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + 2T_{2u}$.

5. Двадцатичетырехкратная координация $H = C_s$, атомы находятся на диагональных плоскостях (рис. 1д): $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{1u} + 2T_{2g} + T_{1g} + T_{2u}$.

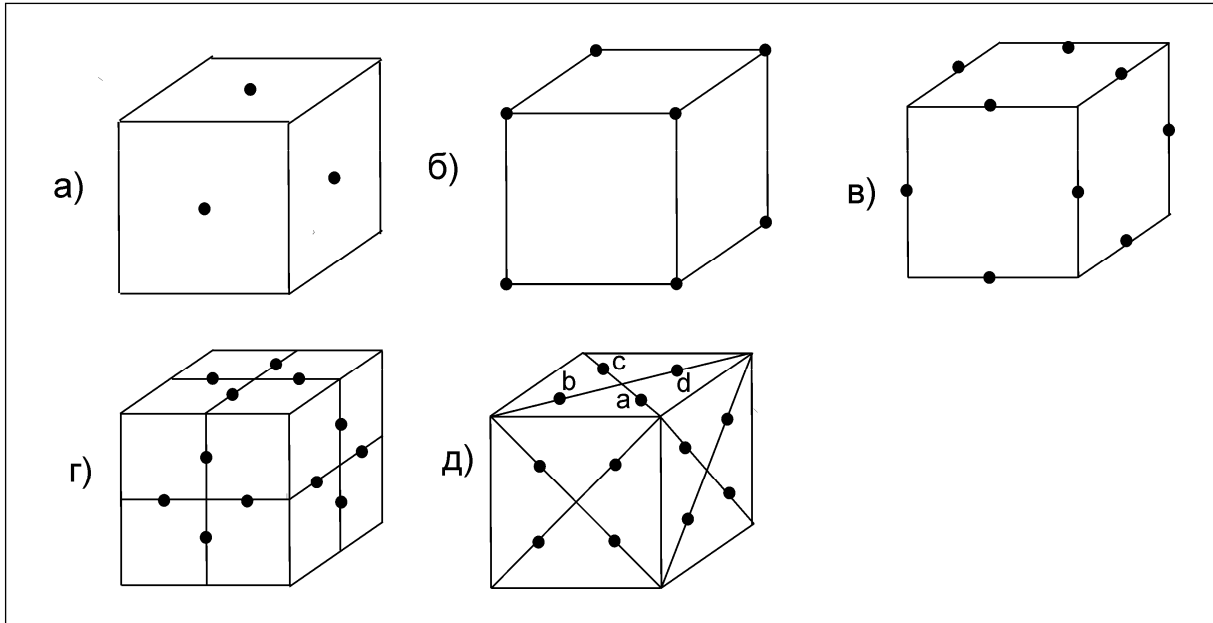


Рис. 1. Орбиты для различным расположении атомов при кубической симметрии.

а) шестикратная координация, $H = C_{4v}$, б) восьмикратная координация, $H = C_{3v}$, в) двенадцатикратная координация $H = C_{2v}$, г) двадцатичетырехкратная координация $H = C_s$, д) двадцатичетырехкратная координация $H = C_s$.

6. Атомы находятся в несимметричных точках, полное число атомов равно 48, т.е. порядку группы. В этом случае индуцированное представление совпадает с регулярным представлением и в его разложении каждое НП полной группы встречается столько раз, какова его размерность [1, 2].

Орбиты, соответствующие рассмотренным случаям изображены на рис. 1.

Построение МО

Пусть имеется система эквивалентных центров с полной группой симметрии G и группой локальной симметрии H , и на исходном атоме задан базис n_k – мерного НП D^k этой группы φ_μ^k ($\mu = 1, \dots, n_k$). В качестве представителя каждого из левых смежных классов в (1) можно выбрать любой из элементов этого левого смежного класса. Выберем представители левых смежных классов так, чтобы они переводили систему координат на исходном атоме в системы координат на остальных атомах (см. рис. 2). Нашей задачей является построение из базисных функций НП группы локальной симметрии атома линейных комбинаций ψ_α^q , преобразующихся по НП Γ^q группы симметрии всей наночастицы. Связь между двумя базисами можно записать в виде следующего линейного преобразования:

$$\psi_\alpha^q = \sum_{i\mu} (k, i, \mu | q, \alpha) \varphi_\mu^{ki} \quad (7)$$

где q – индекс НП полной группы, α – номер строки этого НП, k – индекс НП подгруппы, μ – номер строки этого НП, i – номер левого смежного класса в разложении (1). Коэффициенты в правой части (7) разлагают базис φ_μ^{ki} на неприводимые совокупности ψ_α^q и называются коэффициентами приведения. В стандартном методе нахождения коэффициентов приведения [4-6], основанном на проекционных операторах, производится суммирование по всей группе. Метод индуцированных представлений позволяет упростить эту процедуру. Согласно обобщенной теореме взаимности Фробениуса

[14] коэффициенты приведения $(k, i_1, \mu | q, \alpha)$ для исходного атома равны с точностью до нормировочного множителя комплексно сопряженным коэффициентам $(q, \alpha | k, i_1, \mu)^*$ разложения базисных функций группы ψ_α^q по базисным функциям подгруппы φ_μ^k при редукции на подгруппу симметрии исходного атома:

$$(k, i_1, \mu | q, \alpha) = \sqrt{\frac{|\Gamma^q| |H|}{|D^k| |G|}} (q, \alpha | k, i_1, \mu)^* \quad (8)$$

Коэффициенты приведения для любого другого атома i получаются в результате преобразования коэффициентов (8) матрицами НП $\Gamma^q(s_i)$ для представителей левых смежных классов (1):

$$(k, i, \mu | q\alpha) = \sum_{\beta} (k, i_1, \mu | q\beta) \Gamma_{\alpha\beta}^{q*}(s_i) \quad (9)$$

В качестве примера рассмотрим построение МО симметрии T_{1u} для группы O_h при шестикратной координации. Атомы, расположенные по координатным осям X , Y и Z , обозначим L_1 , L_2 и L_3 , а атомы, расположенные по осям $-X$, $-Y$ и $-Z$ обозначим L_4 , L_5 и L_6 , (см. рис 2). Выберем систему координат x_3 , y_3 и z_3 на атоме L_3 , совпадающей с системой координат всей молекулы. Действуя на эту систему координат представителями левых смежных классов C_3^2 и C_3 получим правые системы координат на атомах L_2 и L_1 . В качестве элементов, меняющих знак направлений координатных осей, выберем инверсию. Чтобы система координат осталась правой, переименуем при такой операции оси координат x_i и y_i . Система координат приведена на рис. 2. При действии элементов группы O_h координаты центрального атома X , Y и Z преобразуются по строкам НП T_{1u} [19]. При ограничении на подгруппу C_{4v} (ось вращения совпадает с осью Z) функции X и Y образуют базис НП E , а Z базис НП A_1 этой подгруппы. Таким образом, коэффициенты приведения группы на подгруппе (величины в круглых скобках в правой части (8)) нам известны. Согласно (8) искомые коэффициенты вхождения АО исходного атома L_3 в МО отличаются от них только нормировочным множителем. Таким образом, z_3 проектируется на третью строку НП T_{1u} с коэффициентом $1/\sqrt{2}$ (σ -орбитали), а x_3 и y_3 – на первую и вторую строки НП T_{1u} с коэффициентами $1/2$ (π -орбитали). Согласно формуле (9) коэффициенты при базисных функциях атомов L_1 и L_2 находятся преобразованием этих коэффициентов матрицами НП T_{1u} для элементов переводящих L_3 в L_1 и L_2 соответственно:

$$T_{1u}(C_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, T_{1u}(C_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Например, коэффициенты при x_1 и y_1 получаются преобразованиями:

$$\begin{aligned} (E, 1, x | T_{1u}, 1) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ (E, 1, x | T_{1u}, 2) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} (E, 1, y | T_{1u}, 1) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ (E, 1, y | T_{1u}, 2) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогичные преобразования инверсией дадут во всех случаях коэффициент – 1 без изменения номера строки. Учитывая, что инверсия сопровождается переименованием локальных осей x_i и y_i , получим следующие базисы σ - и π -орбиталей:

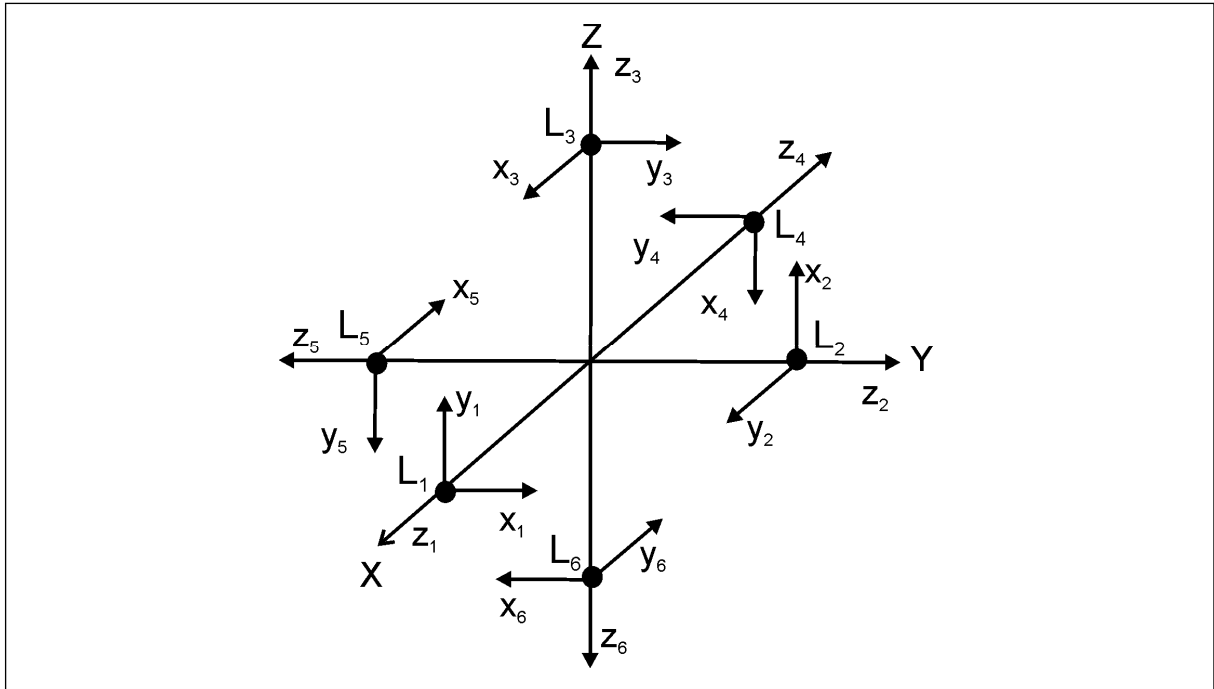


Рис. 2. Система координат октаэдрического комплекса при шестикратной координации

$$\Psi_{\sigma}(T_{lu}) = \begin{pmatrix} z_1 - z_4 \\ z_2 - z_5 \\ z_3 - z_6 \end{pmatrix} \quad \Psi_{\pi}(T_{lu}) = \begin{pmatrix} x_3 + y_2 - y_6 - x_5 \\ y_3 + x_1 - x_6 - y_4 \\ y_1 + x_2 - x_4 - y_5 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Такой подход позволяет анализировать и строить вклады в МО фрагмента наноструктуры без суммирования по всем элементам группы (всем атомам, входящим в данную орбиту).

Дополнительные квантовые числа для наноструктур

Как было показано выше, при малой локальной симметрии в базисе МО возникают повторяющиеся НП. Для классификации преобразующихся по ним волновых функций выберем промежуточную группу F , такую, что:

$$H \supset F \supset G \quad (14)$$

и воспользуемся транзитивностью индукции [13]:

$$D^k \uparrow G \propto (D^k \uparrow F) \uparrow G \quad (15)$$

Свойство транзитивности индукции означает, что два пути индуцирования НП (в нашем случае построения МО) – прямой и через промежуточную подгруппу, дают эквивалентные с точностью до унитарного преобразования НП. После индуцирования в промежуточную подгруппу разложим полученное приводимое представление на НП промежуточной группы F . При этом каждая линейная комбинация приобретет дополнительное квантовое число – индекс НП группы F . Из определения индуцирования следует, что эта характеристика волновой функции сохранится и при дальнейшем индуцировании из F в G .

Рассмотрим расположение атомов на диагональных плоскостях куба (см. рис.1. д). Как было показано выше, полный набор σ -орбиталей включает базисы следующих НП: $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{1u} + 2T_{2g} + T_{1g} + T_{2u}$. В качестве промежуточной подгруппы в зависимости от межатомных расстояний и взаимодействий в наночастице можно выбрать подгруппу C_{3v} или C_{4v} . Индуцирование НП A из группы C_s в группу C_{3v} дает НП A_1 и E . Дальнейшее индуцирование из C_{3v} в O_h дает перечисленный выше набор МО. Однако, теперь повторяющиеся НП различаются по тем НП группы C_{3v} , из которых они получены. Таким образом, получаем дополнительную классификацию повторяющихся МО по НП промежуточной группы C_{3v} : $T_{1u}(A_1), T_{1u}(E), T_{2g}(A_1)$ и $T_{2g}(E)$.

Аналогично, если физически выделена группа C_{4v} , то индуцируя единичное НП из C_s получим, что σ -орбитали преобразуются по НП A_1, B_2 и E группы C_{4v} . В этом случае имеем следующую классификацию повторяющихся НП по промежуточной группе C_{4v} : $T_{1u}(A_1), T_{1u}(E), T_{2g}(B_2)$ и $T_{2g}(E)$.

Базисные функций четырех атомов, связанных группой C_{4v} , обозначены (см. рис. 1д) буквами a, b, c и d . Построенные из них базисы, преобразующиеся по НП группы C_{4v} имеют вид:

$$\varphi(A) = \frac{1}{2}(a + b + c + d) \quad (16)$$

$$\varphi(B_2) = \frac{1}{2}(a - b + c - d) \quad (17)$$

$$\varphi(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a - c \\ b - d \end{pmatrix} \quad (18)$$

Из этих базисных функций промежуточной группы методом индуцирования, изложенным в предыдущем разделе, строятся МО всей наночастицы. Полученные МО будут характеризоваться тремя квантовыми числами на трех группах симметрии. Эти квантовые числа имеют простой физический смысл. Поскольку согласно лемме Шура возможны только взаимодействия между волновыми функциями, принадлежащими одному НП, индекс НП полной группы является основным квантовым числом. Индекс НП локальной группы указывает тип орбитали: π или σ . В случае комплекса, состоящего из центрального атома и одной орбиты σ -орбитали, направленные к центральному атому определяют химическую связь. В многослойных наночастицах (онионах) более существенна ориентация орбиталей последующей оболочки по отношению к предыдущей. Если локальная группа атомов предыдущей оболочки содержит ось вращения, а локальная группа следующей оболочки только зеркальные отражения, то введение дополнительного квантового числа – индекса НП этой локальной группы позволяет физически разделить повторяющиеся НП для МО. При этом МО характеризующиеся разными НП промежуточной группы будут различным образом взаимодействовать с орбиталями предыдущей оболочки.

Двойные классы, теорема Макки и принцип Паули в наноструктурах

Важной характеристикой эквивалентных атомов в молекуле или наноструктуре является их относительное положение. Например, если атомы расположены в вершинах тетраэдра, то любые три атома находятся в эквивалентных положениях по отношению к четвертому. В октаэдре при шестикратной координации (см. рис.2) имеются два неэквивалентных взаимных положения: атомы L_1, L_2, L_4, L_5 находятся в цис положениях по отношению к атому L_3 а атом L_6 – в транс – положении. При увеличении числа атомов в симметричной наночастице увеличивается и число неэквивалентных парных положе-

ний. Нашей задачей является теоретико-групповая классификация таких неэквивалентных парных положений.

Разложим группу G в двойные классы по локальной подгруппе H :

$$G = \sum_{\sigma} Hd_{\sigma}H \quad (19)$$

Согласно теореме о двойных классах [13], каждый из двойных классов содержит один или несколько левых смежных классов. Для числа элементов в двойном классе и числа левых смежных классов в двойном классе не существует соотношения, подобного соотношению (4). В частности, группа O_h содержит три двойных класса по подгруппе C_{4v} , определяемые единичным элементом, инверсией и вращением на 90° вокруг одной из горизонтальных осей, которые содержат 8, 16 и 24 элемента соответственно. В качестве представителя двойного класса можно взять любой из его элементов. Двойные классы определяют неэквивалентные пары атомов [20]. Кроме того, разложение в двойные классы играет ключевую роль в формулировке теоремы Макки о симметризованных квадратах индуцированных представлений [21], применение которой к двухэлектронным состояниям в наноструктурах мы сейчас рассмотрим. Двухэлектронное состояние описывается произведением одноэлектронных волновых функций, которое при операциях группы преобразуется по прямому (кронекеровскому) произведению НП. Согласно принципу Паули полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок электронных координат. Из принципа Паули следует, что пространственная часть синглетной (антисимметричной относительно перестановок спиновых координат) волновой функции преобразуются по симметризованному квадрату НП, а триплетная – по антисимметризованному квадрату НП. Для МО, преобразующихся по НП точечной группы наноструктуры такая симметризация может быть проведена стандартными методами [1-3, 22]. Возможен также альтернативный подход [23, 24] – симметризация квадрата индуцированного представления до его разложения на НП. Как мы увидим ниже, такой подход позволяет сохранить информацию о типе локализации электронной пары.

Согласно теореме Макки симметризованная и антисимметризованная части квадрата индуцированного представления даются двумя следующими формулами [21]:

$$[(D^k \uparrow G) \otimes (D^k \uparrow G)] = [D^k \otimes D^k] \uparrow G + \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{+} \uparrow G + \sum_{\beta} P_{\beta}^{-} \uparrow G \quad (20)$$

$$\{(D^k \uparrow G) \otimes (D^k \uparrow G)\} = \{D^k \otimes D^k\} \uparrow G + \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{-} \uparrow G + \sum_{\beta} P_{\beta}^{+} \uparrow G \quad (21)$$

где \otimes обозначает прямое (кронекеровское) произведение представлений. Первые слагаемые в правых частях (20) и (21) соответствуют двойному классу, определяемому единичным элементом. В этом случае строятся симметризованные (антисимметризованные) квадраты на подгруппе, которые затем разлагаются на НП подгруппы и индуцируются в полную группу. Остальные двойные классы делятся на два типа : самообратимые и несамообратимые. Самообратимый двойной класс, определяемый элементом d_{α} , совпадает с двойным классом, определяемым обратным d_{α}^{-1} . Если двойные классы, определяемые элементами d_{β} и d_{β}^{-1} не совпадают, то такие двойные классы называются несамообратимыми. Для каждого d_{σ} в (19) введем группу, являющуюся пересечением двух подгрупп:

$$M_{\sigma} = H \cap d_{\sigma}Hd_{\sigma}^{-1} \quad (22)$$

и рассмотрим ее представление, даваемое формулой:

$$P_{\sigma}(m) = D^k(d_{\sigma}^{-1}md_{\sigma}) \otimes D^{\tilde{e}} \quad (23)$$

В случае несомообратимых двойных классов, обозначенных β , в формулах (21) и (22) представления (23) индуцируются непосредственно из групп M_β . Как видно из этих формул, в этом случае пространственные части синглетных и триплетных пар совпадают.

Если α самообратимый двойной класс (т.е. $Hd_\alpha H = Hd_\alpha^{-1}H$), то возможны два расширения представления P_α на подгруппу $M_\alpha^* = M_\alpha + aM_\alpha$, характеры которых определяются формулами:

$$\chi(P_\alpha^+(am)) = \chi(D^k(amam)) \quad (24)$$

$$\chi(P_\alpha^-(am)) = -\chi(D^k(amam)) \quad (25)$$

$$\text{где } a = d_\alpha h = \bar{h}d_\alpha^{-1}, \quad h, \bar{h} \in H, \quad m \in M_\alpha \quad (26)$$

Элементы группы M_α образуют подгруппу, оставляющую на месте пару атомов, а элементы левого смежного класса aM_α меняют эти атомы местами. Таким образом, теорема Макки позволяет выделить в полной двухэлектронной волновой функции части симметричные (антисимметричные) относительно перестановок определенных пар атомов.

Рассмотрим, в качестве примера построение волновых функций двух эквивалентных электронов, локализованных на шести эквивалентных атомах при симметрии O_h . Как было показано выше, одноэлектронный базис, построенный из s -электронов принадлежит индуцированному представлению $A_1 \uparrow O_h$, которое разлагается в сумму НП $A_{1g} + E_g + T_{1u}$. Полный набор НП для двухэлектронного базиса может быть получен из разложения кронекеровского квадрата этой суммы. Однако в этом случае возникают повторяющиеся НП и полная волновая функция оказывается делокализованной. Другой способ состоит в разложении кронекеровского квадрата исходного базиса, преобразующегося по НП $A_1 \uparrow O_h$ по теореме Макки. Рассмотрим двойной класс, определяемый пространственной инверсией. В этом случае группы M_α и M_α^* в формулировке теоремы Макки являются группами C_{4v} и D_{4h} соответственно. Элементы группы D_{4h} , не принадлежащие группе C_{4v} переводят атом L_3 в положение L_6 (см. рис.2). Симметричная (синглетная) и антисимметричная (триплетная) комбинации даются двумя следующими формулами соответственно:

$$\mu_{3,6}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_3(r_1)s_6(r_2) + s_3(r_2)s_6(r_1)) \quad (27)$$

$$\mu_{3,6}^t = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_3(r_1)s_6(r_2) - s_3(r_2)s_6(r_1)) \quad (28)$$

где нижние индексы у волновых функций соответствуют номеру атома на рис. 2, а нижние индексы у координат – номеру электронной координаты. Из формул (24) и (25) получаем, что симметричная комбинация принадлежит НП A_{1g} группы D_{4h} а антисимметричная НП A_{2u} соответственно. Разлагая $A_{1g} \uparrow O_h$ и $A_{2u} \uparrow O_h$ по теореме Фробениуса, получаем НП $A_{1g} + E_g$ для симметричной комбинации и НП T_{1u} для антисимметричной комбинации.

Действуя на функции (27) представителями левых смежных классов в разложении O_h по отношению к D_{4h} получаем симметричную транс-комбинацию:

$$\Psi_{trans}^s = (\mu_{3,6}^s + \mu_{1,4}^s + \mu_{2,5}^s) / \sqrt{3} \quad (29)$$

Аналогично получаем полностью симметричную цис-комбинацию:

$$\Psi_{cis}^s = (\mu_{1,2}^s + \mu_{1,3}^s + \mu_{1,5}^s + \mu_{1,6}^s + \mu_{2,3}^s + \mu_{2,4}^s + \mu_{2,6}^s + \mu_{3,4}^s + \mu_{3,5}^s + \mu_{4,5}^s + \mu_{4,6}^s + \mu_{5,6}^s) / \sqrt{12} \quad (30)$$

Полностью симметричная одноцентровая комбинация локализованных на одном центре пар дается формулой:

$$\Psi_{local}^s = (\mu_{1,1}^s + \mu_{2,2}^s + \mu_{3,3}^s + \mu_{4,4}^s + \mu_{5,5}^s + \mu_{6,6}^s) / \sqrt{6} \quad (31)$$

Каждая из симметричных комбинаций (29) (30) и (31) инвариантна относительно преобразований группы.

Обсуждение результатов

Симметричные наночастицы характеризуются теми же группами симметрии, что и молекулы, но содержат значительно большее число атомов и атомных орбиталей. Это означает, что в среднем на каждую атомную орбиталь в симметричной наночастице приходится меньшее число элементов симметрии, а значит и меньшее число квантовых чисел – индексов НП группы. Поэтому возникает проблема поиска новых физически выделенных симметрий и соответствующих им квантовых чисел. Одной из таких симметрий является промежуточная группа симметрии. Показано, что в случае локализации атомов на плоскостях симметрии при полной симметрии O_h введение дополнительных квантовых чисел на подгруппах C_{3v} или C_{4v} позволяет различить повторяющиеся НП.

Вследствие обменных взаимодействий оказываются энергетически более выгодными триплетные (ферромагнитные) или синглетные (антиферромагнитные) состояния. Однако в силу короткодействия обменных сил существенной оказывается ориентация спинов только ближайших соседей. В этом случае метод индуцированных представлений позволяет разделить триплетную и синглетную волновые функции на части соответствующие неэквивалентным парным положениям – двойным классам и сократить число состояний, необходимых для расчета магнитных свойств наночастиц.

Выводы

Исследованы возможности метода индуцированных представлений для описания электронного строения наночастиц. Получены следующие основные результаты

1. Метод индуцированных представлений (теорема взаимности Фробениуса) позволяет указать все НП для МО только на основе имеющихся таблиц характеров НП точечных групп, без построения матриц преобразования МО. Обобщение теоремы взаимности на матричные элементы позволяет строить МО на основе матриц НП точечных групп без применения проекционных операторов на всей группе.
2. На основании теоремы о транзитивности индукции введено дополнительное квантовое число – индекс НП промежуточной группы, необходимое для того, чтобы различить повторяющиеся НП в полном базисе МО.
3. На основании теоремы Макки для симметризованных квадратов получено разделение двухэлектронных синглетных и триплетных волновых функций на части, соответствующие парной локализации.

Литература

1. *Петрашень М.И., Трифонов Е.Д.* // Применение теории групп в квантовой механике. М. УРСС, 2002, 280 стр.
2. *Хамермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам // М. Мир, 1966, 588 стр.
3. *Judd B.R.* Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. N. Y. McGraw-Hill, 1963, 242 pp.
4. *Cotton F.A.* Chemical application of group theory // N.Y. Wiley, 1990, 461 pp.
5. *Дяткина М.Е.* Основы теории молекулярных орбиталей // М. Наука, 1975, 192 стр.
6. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов // М. Мир, 1964. 360 стр.
7. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбиталей для химиков органиков // М. Мир, 435 стр.
8. *Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбал Д.* Квантовая химия // М. ИЛ, 1948, 528 стр.

9. *Кустов Е.Ф., Неведов В.И.* Составы наночастиц кубической симметрии// Доклады академии наук. 2006, **410**(2), 211-216.
10. *Kustov E.F., Nefedov V.I.* Nanostructures: composition, structure and classification// Russ. J. Inorg. Chem. 2008, **53**(14), 2103-2170.
11. *Moses M.J., Fettinger J. C., Eichhorn B.W.* Interpenetrating As₂₀ fullerene and Ni₁₂ icosahedra in the onion-skin [As@Ni₁₂@As₂₀]³⁻ ion// Science. 2003, **300**, (5620), 778-780.
12. *Damjanovic M., Vukovic T., Milosevic I. J.* Modified group projectors: tight-binding bmethod// Phys. A: Math. Gen. 2000, **33**(37), 6561-6572.
13. *Altman S. L.* Induced Representation in Crystals and Molecules. Point, space and nonrigid molecule groups// London: Academic Press, 1977, 387 pp.
14. *Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н.* Метод индуцированных представлений в теории молекулярных орбиталей// Доклады академии наук 1984, **278**(4), 945-948.
15. *Смирнов В.П., Эварестов Р.А.* Использование локальной симметрии для упрощения теоретико-группового анализа электронных и колебательных состояний кристалла// Вестн. ЛГУ. 1981, **22**, 107-111.
16. *Chan K. S., Newman D. J.* The unique labelling of states via Mackey's theorem// J. Phys. A: Math. Gen. 1984, **17**, 253-265.
17. *Chan K. S., Newman D. J.* Unique labeling of many-electron states in multicentre systems// J. Phys. A: Math. Gen. 1983, **16**, 2389-2403.
18. *Ledermann W.* Introduction to group characters// Cambridge Univ. Press. 1977, 192 pp.
19. *Ковалев О.В.* Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп// М. Наука, 1986, 340 стр.
20. *Newman D.J.* Symmetry properties of direct sum systems// J. Phys. A: Math. Gen. 1983, **16**, 2375-2387.
21. *Bradley C.J., Davies B.L.* Kronecker products and symmetrized squares of irreducible representations of space groups// J. Math. Phys. 1970, **11**, 1536-1552.
22. *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем// М. Наука, 1969, 405 стр.
23. *Yarzhemsky V.G.* Mackey Theorem and Two-Electron wave Function of a Multi-Centre System Few-Body Systems// 1997, **22**, 27-36.
24. *Yarzhemsky V.G., Nefedov V.I.* Group Theoretical Description of Two-electron Wave Functions in Systems with subgroups of Symmetry// Int.J.Quant.Chem. 2004, **100**, 519-527.

INDUCED REPRESENTATION METHOD IN THE THEORY OF ELECTRON STRUCTURE OF NANOPARTICLES

V.G. Yarzhemsky

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow
vgyar@rambler.ru

Received 01.04.09

The method of induced representations of groups is applied to the analysis of electronic structure of complex chemical systems with subgroups of symmetry, such as nanoparticles. The connection between the local symmetry of the atom and the number of equivalent atoms in the nanoparticles is obtained. The efficiency of the method of induced representation in the construction of molecular orbitals of complex systems with point group symmetry is shown. A method for finding the additional quantum numbers for the molecular orbitals, based on the transitivity of induction is developed. Classification of singlet and triplet states according to pair localization in nanoparticle is obtained.