

Взаимодействие трансляционных и ротационных мод молекулярной примеси в двумерном атомарном кристалле

© Т.Н. Анцыгина, М.И. Полтавская, К.А. Чишко

Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

E-mail: chishko@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 3 октября 2001 г.)

Теоретически исследована проблема взаимодействия трансляционных и ротационных степеней свободы двухатомной гомоядерной молекулы, совершающей движение в узле двумерной плотноупакованной атомарной матрицы, помещенной на плотноупакованную атомарную подложку (молекулярная примесь замещения в кристаллическом поле $2D$ решетки отвердевшего инертного газа). В рамках последовательных процедур, основанных на лагранжевом (метод функционального интегрирования) и гамильтоновом (метод канонических преобразований) формализмах, получены выражения, описывающие эффективные динамические свойства примеси-ротатора при наличии трансляционных возбуждений ее центра инерции. Учет трансляционно-вращательного взаимодействия приводит к радикальному изменению инерционных свойств молекулы, которое выражается в изменении вида оператора кинетической энергии вращательного движения, по сравнению с аналогичным выражением для свободного ротатора. Компоненты тензора инерции молекулы становятся функциями ее ориентации, и с точки зрения вращательного движения она превращается в „параметрический ротатор“, эффективная кинетическая энергия которого имеет вид обобщенной квадратичной формы от компонент момента импульса (или угловой скорости) с симметрией, отвечающей симметрии внешнего кристаллического поля. Трансляционно-ротационное взаимодействие приводит также к перенормировкам параметров кристаллического потенциала при сохранении его исходного вида.

Эффекты взаимодействия трансляционных и вращательных степеней свободы в молекулярных кристаллах и твердых растворах, содержащих молекулярные компоненты, проявляются во многих физических свойствах указанной группы твердых тел [1]. Примерами могут служить низкочастотные аномалии поперечных фононных мод в молекулярных и ионно-молекулярных решетках, особенности температурных зависимостей упругих модулей ряда молекулярных кристаллов, искажение структуры ориентационно-упорядоченных фаз вследствие фонон-либронного взаимодействия и др. (см. работу [1] и ссылки в ней). Наиболее полно упомянутые эффекты изучены в классических твердых телах, однако известен ряд работ, посвященных исследованиям соответствующих явлений также и в молекулярных криокристаллах [2,3]. Здесь наряду с результатами, относящимися к термодинамике криосистем при наличии фонон-либронного взаимодействия, получены решения задач о неупругом рассеянии фононов на вращательных степенях свободы отдельных молекул [4–7] и молекулярных комплексов [8,9]. Следует подчеркнуть, что именно криокристаллы оказываются наиболее естественными объектами с точки зрения изучения обсуждаемых эффектов, поскольку единственно возможными типами коллективных возбуждений в таких системах являются фононы и либроны, а продвижение в область низких температур позволяет реализовать условия для наблюдения специфических квантовых эффектов, не имеющих аналогов в классических твердых телах.

Особую группу объектов, свойства которых могут быть существенным образом обусловлены трансляционно-ротационным взаимодействием, составляют твердые растворы гомо- и гетероядерных молекул в атомарных матрицах отвердевших инертных газов.

Как показано в [10–15], в трехмерных растворах вращательная постоянная B примеси и константа кристаллического поля \mathcal{K} оказываются чрезвычайно чувствительными к наличию трансляционных мод в решетке. В частности, взаимодействие молекулы-ротатора с коротковолновыми фононами приводит к тому, что величины B и \mathcal{K} для примеси, помещенной в атомарную криоматрицу, существенно изменяются по сравнению с соответствующими значениями для свободной молекулы [13–15]. Учет этого обстоятельства позволил успешно интерпретировать экспериментальные данные по теплоемкости растворов $\text{Ar}(\text{Kr})\text{-N}_2(\text{O}_2)$ [12,14,15].

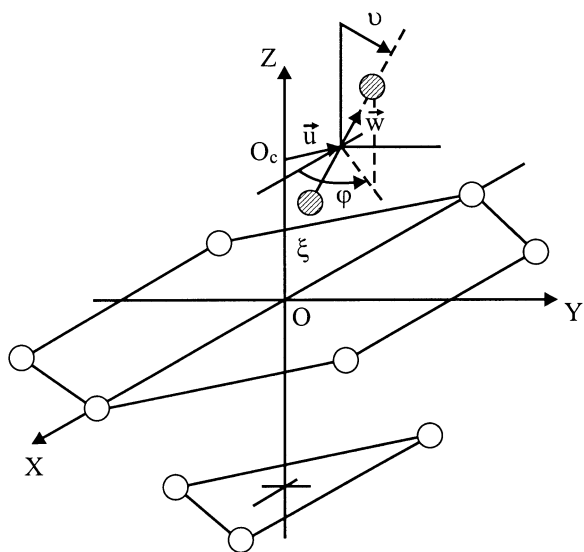
Существенно более сложными являются двумерные ($2D$) криоразтворы, содержащие молекулярные примеси. Такие системы получают нанесением атомно-молекулярных смесей на подложки (в качестве которых чаще всего используется графит и некоторые металлы) [16–28]. При этом исследуемый $2D$ образец, как правило, формируется не непосредственно на кристаллическом субстрате, а наносится на подложку из атомов того же инертного элемента, из которого состоит матрица двумерного раствора. В $2D$ системе движение примеси в направлении, перпендикулярном слою, является более свободным, чем в массивном кристалле, а соответствующие частоты трансляционных колебаний

оказываются малыми. Кроме того, поскольку потенциал, в котором движется примесь, не имеет центра инверсии, любой поворот ротатора сопровождается смещением его центра инерции и, наоборот, смещение центра инерции молекулы приводит к одновременному ее повороту. Таким образом, колебания центра инерции примесной молекулы непосредственно связаны с ее ротационными степенями свободы и вращение примеси не может рассматриваться без учета взаимодействия со смещениями молекулы как целого.

В результате динамика примесной молекулы в 2D растворе оказывается значительно более сложной, чем в соответствующей трехмерной системе, что может существенно повлиять на поведение всех физических величин. К настоящему времени указанная проблема не изучена в достаточной мере, и цель данной работы — восполнить этот пробел.

1. Постановка задачи

Рассмотрим задачу о движении двухатомной гомоядерной молекулы в двумерной плотноупакованной одноатомной матрице (отвердевший инертный газ), находящейся на подложке из атомов того же вещества. Взаимодействие примеси с окружением будем учитывать в приближении атом-атомных потенциалов [29]. В рассматриваемой системе взаимодействие примеси как с матрицей, так и с подложкой может быть описано потенциалами одного типа (например, потенциалом Леннарда-Джонса). При этом параметры потенциалов, отвечающих взаимодействиям примесь-матрица и примесь-подложка, в общем случае следует считать различными.



Геометрия задачи (смысл всех обозначений разъяснен в тексте).

Поместим начало координат в один из узлов решетки, в котором матричный атом замещен двухатомной гомоядерной примесной молекулой с массой M и межъядерным расстоянием $2d$. Конфигурация системы показана на рисунке. Матрица и подложка представляют собой двумерные атомарные слои с треугольной решеткой. Ось oZ декартовой системы координат выбрана перпендикулярно слоям, а оси oX и oY ориентированы в плоскости матрицы. Расстояние между атомами как в матрице, так и в подложке равно R_1 , а расстояние между слоем и подложкой равно $c = \gamma R_1$ (для идеальной плотной упаковки твердых шаров $\gamma = \sqrt{2/3}$). Ввиду различия параметров взаимодействия матричных атомов между собой и с примесной молекулой равновесное положение центра инерции примеси O_c не совпадает с плоскостью слоя $z = 0$. Простые соображения симметрии показывают, что точка O_c лежит на оси oZ на некотором расстоянии z_0 от начала координат.

Полный гамильтониан системы примесь-матрица-подложка имеет вид

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + B\hat{\mathbf{L}}^2 + U. \quad (1)$$

Здесь и далее используется система единиц, в которой постоянные Планка и Больцмана равны единице. Первое слагаемое в (1) представляет собой кинетическую энергию трансляционного движения центра инерции молекулы. Величина $\mathbf{P} = -i\partial/\partial\mathbf{u}$ — импульс примеси, \mathbf{u} — смещение центра инерции примеси из равновесного положения O_c . Второе слагаемое в (1) есть кинетическая энергия вращательного движения примесной молекулы, в которой вращательная постоянная $B = 1/2J$, $J = Md^2$ — момент инерции примеси, а $\hat{\mathbf{L}}^2$ — квадрат момента импульса молекулы, равный

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (2)$$

где углы ϑ , φ , задающие ориентацию ротатора, определяются обычным образом: ϑ отсчитывается от оси oZ , а φ — от оси oX .

Последнее слагаемое в (1), описывающее взаимодействие примеси с атомами матрицы и подложки, есть

$$U = \sum_{\delta} \{V_1(|R_1\delta - \mathbf{R}_a|) + V_1(R_1\delta - \mathbf{R}_b)\} + \sum_{\Delta} \{V_2(|R_2\Delta - \mathbf{R}_a|) + V_2(|R_2\Delta - \mathbf{R}_b|)\}, \quad (3)$$

где V_1 — потенциал взаимодействия атома примеси с атомом матрицы, а V_2 — с атомом подложки, R_2 — расстояние от начала координат до ближайших соседей в подложке, δ и Δ — единичные векторы, задающие направление на ближайших соседей в слое и подложке

соответственно,

$$\delta_{1,2} = (\pm 1, 0, 0), \quad \delta_{3,4,5,6} = \left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right),$$

$$\Delta_{1,2} = b \left(\pm \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, -\gamma\sqrt{3} \right),$$

$$\Delta_3 = b(0, -1, -\gamma\sqrt{3}), \quad b = (1 + 3\gamma^2)^{-1/2}; \quad (4)$$

$$\mathbf{R}_{a,b} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u} \pm \mathbf{w}d \quad (5)$$

есть координаты атомов молекулы, $\mathbf{w} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$ — единичный вектор, задающий пространственную ориентацию примесной молекулы, а $\mathbf{R}_0 = (0, 0, z_0)$ — координата равновесного положения ее центра инерции.

В силу того, что потенциалы $V_1(R)$ и $V_2(R)$ короткодействующие, в гамильтониане (1) достаточно ограничиться учетом только ближайших соседей. В рассматриваемой системе примесная молекула имеет шесть соседей в матрице (координационное число в слое $z_1 = 6$) и три в подложке (координационное число $z_2 = 3$). Отметим также, что предлагаемая далее теория справедлива в принципе для короткодействующих потенциалов $V_1(R)$ и $V_2(R)$ произвольного вида. Поэтому выполним все дальнейшие расчеты, не конкретизируя их форму. Явный вид потенциала межатомного взаимодействия необходим только при выполнении численных расчетов для конкретных систем.

При записи (3) взаимодействие примесной молекулы с соседями учтено в квазистатическом приближении, т. е. в предположении, что атомы кристаллического окружения неподвижны. Это означает, что мы опускаем детали взаимодействия примеси с фононами матрицы и ограничиваемся использованием атом-атомных потенциалов в приближении самосогласованного поля, полагая, что фононные возбуждения матрицы приводят только к перенормировке вращательной постоянной B и амплитуды кристаллического поля [15,30]. В интересующей нас задаче такой подход представляется вполне оправданным, поскольку эффект осцилляций центра инерции примеси максимально проявляется на достаточно низких частотах, в то время как взаимодействие с фононами существенно влияет на движение примеси благодаря вкладу высокочастотных возбуждений матрицы [15,30].

Приведенные в настоящем разделе соотношения в общем виде определяют постановку задачи о движении двухатомной гомоядерной примеси в двумерном кристалле на подложке. Однако в такой постановке получить ее аналитическое решение не представляется возможным, поскольку взаимодействие ориентационных и трансляционных степеней свободы существенно осложняет характер движения примесной молекулы.

Аналитическое описание динамики рассматриваемой системы может быть получено только после учета дополнительных физических соображений, упрощающих задачу.

2. Потенциальная энергия системы примесь–матрица–подложка

Наиболее интересной как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения представляется область низких температур $T \leq B$, поскольку именно в этой области наиболее ярко проявляется нетривиальное поведение физических величин системы, в частности, наблюдаются аномалии примесной теплоемкости и др. [31,32]. В рассматриваемой системе при указанных температурах центр инерции колеблющейся примесной молекулы смещается от положения равновесия на расстояния u , малые по сравнению с параметром решетки R_1 , т. е. $u/R_1 \ll 1$. Вторым естественным малым параметром задачи следует считать отношение d/R_1 .

Воспользовавшись соотношением (5), представим потенциал (3) в виде

$$U = \sum_{\mathbf{n}} \{V_1(|\rho_1 \mathbf{n} + \mathbf{w}d - \mathbf{u}|) + V_1(|\rho_1 \mathbf{n} - \mathbf{w}d - \mathbf{u}|)\} + \sum_{\mathbf{N}} \{V_2(|\rho_2 \mathbf{N} + \mathbf{w}d - \mathbf{u}|) + V_2(|\rho_2 \mathbf{N} - \mathbf{w}d - \mathbf{u}|)\}, \quad (6)$$

где

$$\rho_1 \mathbf{n} = R_1 \boldsymbol{\delta} - \mathbf{R}_0, \quad \rho_2 \mathbf{N} = R_2 \boldsymbol{\Delta} - \mathbf{R}_0,$$

Здесь \mathbf{n} и \mathbf{N} — единичные векторы, задающие направления из положения равновесия O_c центра инерции примеси на узлы, отвечающие ближайшим соседям в слое и подложке соответственно,

$$\mathbf{n}_{1,2} = b_1(\pm 1, 0, -\xi), \quad \mathbf{n}_{3,4,5,6} = b_1 \left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{\sqrt{3}}{2}, -\xi \right),$$

$$\mathbf{N}_{1,2} = b_2 \left(\pm \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, -\sqrt{3}(\gamma + \xi) \right),$$

$$\mathbf{N}_3 = b_2(0, -1, -\sqrt{3}(\gamma + \xi)), \quad (7)$$

где

$$\xi = \frac{z_0}{R_1}, \quad b_1 = (1 + \xi^2)^{-1/2}, \quad b_2 = [1 + 3(\gamma + \xi)^2]^{-1/2}.$$

Разложим теперь потенциал (6) в ряд по малым добавкам $|\mathbf{u} \pm \mathbf{w}d| \ll \rho_{1,2}$. С точностью до членов четвертого порядка имеем

$$U = \sum_{a=0}^4 V^{(a)}(\mathbf{u}, \mathbf{w}), \quad (8)$$

где индекс a нумерует порядок малости соответствующего члена в выражении (6). Разложение потенциала следует производить вплоть до членов четвертого порядка, поскольку именно в этом порядке возникает нетривиальная угловая зависимость кристаллического поля для примеси, существенно определяющая характер ее вращательного спектра [15]. Слагаемое нулевого порядка в (8) представляет собой несущественную константу,

и может быть опущено. Не зависящий от ориентации молекулы член первого порядка равен

$$V^{(1)}(\mathbf{u}) = -2 \left[D_1^{(1)} \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{n}\mathbf{u}) + D_2^{(1)} \sum_{\mathbf{N}} (\mathbf{N}\mathbf{u}) \right]. \quad (9)$$

Здесь и далее использовано обозначение

$$D_\alpha^{(m)} = \frac{\partial^m V_\alpha(\rho_\alpha)}{\partial \rho_\alpha^m}, \quad (10)$$

в котором индекс α принимает два значения: 1 — для величин, относящихся к матрице, и 2 — к подложке. Индекс = 1, 2, 3, 4 обозначает порядок производной. Для дальнейшего полезно также заметить следующее. Как видно из определения (7), z -компоненты всех векторов \mathbf{n}_i ($i = 1, \dots, 6$) равны. То же имеет место и для векторов \mathbf{N}_i ($i = 1, 2, 3$). Далее для упрощения записи удобно ввести для этих компонент следующие обозначения:

$$p_1 = -b_1\xi, \quad p_2 = -\sqrt{3}b_2(\gamma + \xi). \quad (11)$$

Условию равновесия центра инерции молекулы соответствует обращение выражения (9) в нуль, что приводит к уравнению

$$\sum_{\alpha=1,2} z_\alpha p_\alpha D_\alpha^{(1)} = 0 \quad (12)$$

для определения параметра ξ . Величина и знак ξ существенно зависят от материала матрицы и подложки. Оценки, выполненные для реальных систем типа $\text{Ar}(\text{Kr}, \text{Xe})\text{-N}_2(\text{O}_2)$, показывают, что чем тяжелее атомы матрицы, тем равновесное положение примеси ближе к плоскости слоя. В случае очень тяжелых атомов, например Xe , центр тяжести молекулы находится между слоем и подложкой, т.е. ξ отрицательно.

Слагаемое второго порядка после ряда преобразований сводится к виду

$$V^{(2)}(\mathbf{u}, \mathbf{w}) = \frac{G_z + G_0}{2} (u_x^2 + u_y^2) + \frac{G_z}{2} u_z^2 - \frac{G_0 d^2}{2} w_z^2. \quad (13)$$

Здесь

$$G_0 = \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha A_\alpha (3b_\alpha^2 - 2),$$

$$G_z = 2 \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha (D_\alpha^{(2)} - b_\alpha^2 A_\alpha), \quad (14)$$

где

$$A_\alpha = D_\alpha^{(2)} - D_\alpha^{(1)}/\rho_\alpha.$$

Отметим, что коэффициенты G_0 и G_z в выражении (13) положительны. Как следует из (13), с точностью до членов второго порядка по d/R_1 и u/R_1 поступательное и вращательное движения примесной молекулы являются независимыми, причем центр инерции молекулы движется, как анизотропный пространственный осциллятор.

Взаимодействие трансляционных и вращательных степеней свободы молекулы возникает, начиная с членов

третьего порядка. При рассмотрении этого взаимодействия ограничимся только главным (линейным по \mathbf{u}) приближением. Пренебрегая кубическими по \mathbf{u} слагаемыми, которые описывают ангармонизмы колебательного движения центра инерции примеси и не представляют интереса в связи с рассматриваемой нами проблемой, для члена третьего порядка малости имеем

$$V^{(3)}(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \equiv H_{\text{int}} = -d^2 \sum_v f_v u_v, \quad v = x, y, z. \quad (15)$$

Здесь

$$f_v = \left(K_0 + \frac{K_1}{3} \right) \Delta_{vz} + \sum_{ij} \Gamma_v^{ij} Q_{ij}(\mathbf{w}), \quad (16)$$

где Q_{ij} — безразмерный квадрупольный момент молекулы, равный

$$Q_{ij} = w_i w_j - \Delta_{ij}/3, \quad (17)$$

Δ_{ij} — символ Кронекера ($i, j = x, y, z$), а матрицы Γ_v^{ij} имеют вид

$$\Gamma_x = \begin{pmatrix} 0 & K_2 & K_0 \\ K_2 & 0 & 0 \\ K_0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma_y = \begin{pmatrix} K_2 & 0 & 0 \\ 0 & -K_2 & K_0 \\ 0 & K_0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\Gamma_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_1 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Величины K_0 , K_1 и K_2 определяются соотношениями

$$K_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha p_\alpha \left[D_\alpha^{(3)} b_\alpha^2 + \frac{A_\alpha}{\rho_\alpha} (2 - 3b_\alpha^2) \right],$$

$$K_1 = \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha p_\alpha \left(D_\alpha^{(3)} + 2 \frac{A_\alpha}{\rho_\alpha} \right) - 3K_0$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha p_\alpha \left[D_\alpha^{(3)} (2 - 3b_\alpha^2) + \frac{A_\alpha}{\rho_\alpha} (2 - 9b_\alpha^2) \right],$$

$$K_2 = \frac{b_2^3}{4} z_2 \left(D_2^{(3)} - 3 \frac{A_2}{\rho_2} \right). \quad (19)$$

Первое слагаемое в (16) не зависит от ориентации молекулы и может быть учтено двояким образом. С одной стороны, его можно перенести в условия равновесия (12), где оно даст малую ($\sim (d/\rho_\alpha)^2$) поправку к величине ξ . Поскольку ξ входит в G_0 и G_z , соответствующая поправка в итоге возникнет также и в этих коэффициентах. С другой стороны, при неизменных условиях равновесия (12) первый член в (16) может быть сохранен и учтен на равных основаниях с остальными слагаемыми, зависящими от \mathbf{w} . При этом мы опять получим поправку $\sim (d/\rho_\alpha)^2$ к G_0 и G_z , и эта поправка будет в точности совпадать с той, которая имеет место в первом случае. Таким образом, оба способа учета вклада первого слагаемого в (16) приводят к одному и тому

же результату, далее будем использовать второй способ, который представляется более рациональным.

Интересующая нас часть слагаемых четвертого порядка в потенциальной энергии примесь–матрица–подложка имеет вид

$$V^{(4)}(\mathbf{w}) = \frac{d^4}{12} [G_1 w_z^4 + G_s w_y w_z (3w_x^2 - w_y^2) + G_2 w_z^2]. \quad (20)$$

Здесь

$$G_1 = \frac{1}{8} \sum_{\alpha=1,2} z_\alpha \mathcal{P}_\alpha (35b_\alpha^4 - 40b_\alpha^2 + 8),$$

$$\mathcal{P}_\alpha = D_\alpha^{(4)} - \frac{6D_\alpha^{(3)}}{\rho_\alpha} + \frac{15A_\alpha}{\rho_\alpha^2},$$

$$G_s = b_2^3 z_2 p_2 \mathcal{P}_2,$$

$$G_2 = 3 \sum_{\alpha=1,2} \frac{z_\alpha}{\rho_\alpha} (2 - 3b_\alpha^2) \left(D_\alpha^{(3)} - \frac{3A_\alpha}{\rho_\alpha} \right). \quad (21)$$

При записи (20) мы сохранили только члены, относящиеся к кристаллическому полю и определяющие нетривиальную угловую зависимость потенциальной энергии ротатора. В частности, второе слагаемое в (20), возникающее благодаря наличию подложки, понижает симметрию системы (до симметрии группы S_6) и снимает вырождение по z -проекции углового момента примеси. В (20) удержано также слагаемое, дающее поправку $\sim (d/\rho_\alpha)^2$ к коэффициенту G_0 . Мы пренебрегли слагаемыми $\sim u_v^4$, отвечающими ангармонизмам четвертого порядка, и членами, описывающими трансляционно-вращательное взаимодействие в более высоком, по сравнению с (15), порядке. При необходимости поправки, связанные с такими слагаемыми, могут быть учтены по теории возмущений.

Таким образом, с учетом изложенного выше, гамильтониан системы (1) представляется в виде

$$H = B\hat{L}^2 + H_{tr} + H_{int} + H_c. \quad (22)$$

Здесь

$$H_{tr} = \frac{1}{2} \sum_v \left(\frac{\hat{P}_v^2}{M} + M\Omega_v^2 u_v^2 \right), \quad (23)$$

где

$$\Omega_x^2 = \Omega_y^2 = \frac{G_z + G_0}{M} = \Omega_\perp^2, \quad \Omega_z^2 = \frac{G_z}{M}. \quad (24)$$

Далее

$$H_c = -\frac{\tilde{G}_0 d^2}{2} w_z^2 + \frac{d^4}{12} [G_1 w_z^4 + G_s w_y w_z (3w_x^2 - w_y^2)],$$

$$\tilde{G}_0 = G_0 - \frac{d^2 G_2}{6}, \quad (25)$$

а H_{int} задается соотношением (15). Коэффициенты \tilde{G}_0 и G_1 в выражении (25) положительны, а коэффициент G_s — отрицателен. Из (14) и (21) видно, что первые

два слагаемых в (25) обязаны своим существованием как матрице, так и подложке, в то время как последнее слагаемое, обладающее более низкой симметрией (группы S_6), формируется исключительно благодаря полю подложки. Коэффициент при этом последнем слагаемом по абсолютной величине на порядок меньше коэффициентов при первых двух членах.

В случае, когда центр инерции примесной молекулы неподвижен и помещен в начало координат, вращательная часть гамильтониана (22) переходит в соответствующее выражение работы [31].

Как следует из (24), трансляционная частота Ω_z всегда меньше Ω_\perp . Физически этот результат вполне очевиден, поскольку движение в направлении нормальном слою является более свободным, по сравнению с таковым в плоскости. Интересно отметить, что с ростом массы атомов, образующих матрицу и подложку, частота Ω_z монотонно возрастает, в то время как Ω_\perp монотонно убывает.

Чтобы проанализировать, каким образом колебательное движение центра инерции молекулы влияет на ее вращательное движение, воспользуемся двумя способами: функциональным интегрированием и методом канонических преобразований.

3. Метод функционального интегрирования

В данном разделе мы произведем формальное разделение трансляционных и ротационных степеней свободы, используя метод функционального интегрирования. В рамках этого метода статистическая сумма Z рассматриваемой системы с точностью до несущественного нормировочного множителя имеет вид [30]

$$Z = \int \mathcal{D}[\mathbf{u}(\tau)] \mathcal{D}[\mathbf{w}(\tau)] \exp(S), \quad (26)$$

где полное действие S для примеси

$$S = \int_0^\beta d\tau \mathcal{L}(\tau), \quad \beta = 1/T$$

выражается через зависящий от мнимого времени τ лагранжиан $\mathcal{L}(\tau)$, равный

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{tr} + \mathcal{L}_{rot} + \mathcal{L}_{int} + \mathcal{L}_c. \quad (27)$$

Здесь

$$\mathcal{L}_{tr} = -\frac{M}{2} \sum_v (\dot{u}_v^2 + \Omega_v^2 u_v^2),$$

$$\mathcal{L}_{int} = -H_{int}, \quad \mathcal{L}_c = -H_c, \quad (28)$$

$$\mathcal{L}_{rot} = -\frac{J}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \tau} \right)^2 = -\frac{J}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta), \quad (29)$$

точка обозначает дифференцирование по τ .

Чтобы исключить трансляционные степени свободы, представим полное действие S в виде суммы двух слагаемых, первое из которых, S_0 , зависит только от вращательных степеней свободы, а второе, S_1 , наряду с вращательными содержит также и трансляционные степени свободы

$$S_0 = \int_0^\beta d\tau (\mathcal{L}_{\text{rot}} + \mathcal{L}_c), \quad S_1 = \int_0^\beta d\tau (\mathcal{L}_{\text{tr}} + \mathcal{L}_{\text{int}}).$$

Разложим $u_\nu(\tau)$, входящие в S_1 , в ряд по мацубаровским частотам $\omega_n = 2\pi nT$, $n = 0, \pm 1, \dots$,

$$u_\nu(\tau) = T \sum_n \xi_\nu(\omega_n) \exp(-i\omega_n\tau),$$

$$\xi_\nu(\omega_n) = \int_0^\beta d\tau u_\nu(\tau) \exp(i\omega_n\tau),$$

и сделаем в интеграле (26) замену переменных

$$\tilde{\xi}_\nu(\omega_n) = \xi_\nu(\omega_n) - \frac{d^2}{M} \frac{\mathcal{F}_\nu(\omega_n)}{\omega_n^2 + \Omega_\nu^2}, \quad (30)$$

где $\mathcal{F}_\nu(\omega_n)$ — трансформанты компонент (16) вектора $f_\nu(\tau)$. После интегрирования по трансляционным переменным статсумма (26) принимает вид произведения $Z = Z_{\text{tr}}Z_1$, где первый множитель отвечает за колебательное движение центра инерции молекулы и представляет собой статсумму осциллятора [33]. Второй множитель,

$$Z_1 = \int \mathcal{D}[\mathbf{w}(\tau)] \exp(S_0 + \Delta S), \quad (31)$$

где

$$\Delta S = \frac{Td^4}{2M} \sum_\nu \sum_n \frac{F_\nu(\omega_n)F_\nu(-\omega_n)}{\omega_n^2 + \Omega_\nu^2} \quad (32)$$

описывает вращательное движение молекулы с учетом влияния на это движение колебаний ее центра инерции. В данной задаче трансляционные частоты Ω_ν являются самыми большими энергетическими параметрами. С другой стороны, по причинам отмеченным выше, нас интересует область температур $T \leq B$, и тем самым температура в рассматриваемой задаче есть наименьший энергетический параметр. С учетом этого обстоятельства, аналогично тому, как это сделано в [30], после выполнения обратного преобразования по времени для добавки ΔS получаем

$$\Delta S = \frac{d^4}{2M} \sum_\nu \frac{1}{\Omega_\nu^2} \int_0^\beta d\tau f_\nu(\tau)^2 - \frac{d^4}{2M} \sum_\nu \frac{1}{\Omega_\nu^4} \int_0^\beta d\tau \dot{f}_\nu(\tau)^2. \quad (33)$$

Члены в (33) ответственны за существенно разные эффекты. Первый из них содержит аддитивную константу, сдвигающую начало отсчета энергии, а также слагаемые,

перенормирующие коэффициенты G_0 , G_1 и G_s в выражении (25) для кристаллического поля. Используя (16) и (18), после ряда преобразований для соответствующих поправок имеем

$$\Delta \tilde{G}_0 = \frac{2d^2}{M} \left(\frac{2K_0^2 - K_2^2}{\Omega_\perp^2} + \frac{K_0K_1}{\Omega_z^2} \right),$$

$$\Delta G_1 = \frac{6}{M} \left(\frac{4K_0^2 - K_2^2}{\Omega_\perp^2} - \frac{K_1^2}{\Omega_z^2} \right), \quad \Delta G_s = -\frac{24K_0K_2}{M\Omega_\perp^2}. \quad (34)$$

Из (14), (21) и (34) следует, что поправка $\Delta \tilde{G}_0$ к слагаемому, пропорциональному w_z^2 , имеет порядок $(d/\rho_1)^2$, в то время как поправки ΔG_1 и ΔG_s не зависят от d . По абсолютной величине все эти поправки для реальных систем оказываются весьма значительными. При этом знаки $\Delta \tilde{G}_0$ и ΔG_1 зависят от конкретной системы, а ΔG_s всегда положительна и тем самым уменьшает вращательный барьер в низкосимметричном слагаемом выражения (25). Таким образом, трансляционно-ротационное взаимодействие приводит к эффективной изотропизации кристаллического поля.

Второе слагаемое в (33) является квадратичной формой от компонент угловой скорости $\dot{\mathbf{w}}$ ротатора и, следовательно, представляет собой добавки к кинетической энергии вращательного движения примесной молекулы. Соответствующее дополнительное слагаемое к вращательной части функции Лагранжа \mathcal{L}_{rot} равно

$$\Delta \mathcal{L}_{\text{rot}} = -\frac{d^4}{2M} \sum_\nu \frac{f_\nu^2}{\Omega_\nu^4}$$

$$= -\frac{1}{2} \{ \Delta J_\perp \dot{w}_\perp^2 + \Delta J_z \dot{w}_z^2 + \Delta J_{ij}(\mathbf{w}) \dot{w}_i \dot{w}_j \}, \quad (35)$$

где

$$\Delta J_\perp = \frac{4d^4}{M\Omega_\perp^4} K_2^2, \quad \Delta J_z = \frac{4d^4}{M\Omega_\perp^4} K_0^2, \quad (36)$$

$$\Delta J_{ij}(\mathbf{w}) = \sqrt{\Delta J_\perp \Delta J_z}$$

$$\times \begin{pmatrix} \lambda_1 w_z^2 + 2w_y w_z & 2w_x w_z & 2w_x w_y \\ 2w_x w_z & \lambda_1 w_z^2 - 2w_y w_z & w_x^2 - w_y^2 \\ 2w_x w_y & w_x^2 - w_y^2 & \lambda_2 w_z^2 \end{pmatrix}, \quad (37)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{K_0}{K_2} - \frac{K_2}{K_0}, \quad \lambda_2 = \frac{K_0}{K_2} \left[\left(\frac{K_1 \Omega_\perp^2}{K_0 \Omega_z^2} \right)^2 - 3 \right]. \quad (38)$$

В отличие от потенциальной энергии, где происходит только перенормировка констант, учет эффектов трансляционно-ротационного взаимодействия изменяет сам вид вращательной кинетической энергии системы, которая представляется теперь симметрической квадратичной формой от компонент угловой скорости \dot{w}_ν . Нетрудно убедиться также, что лагранжиан (35) инвариантен относительно преобразований группы S_6 .

Поправки к моменту инерции свободного ротатора $J = Md^2$ удобно представить в виде слагаемых двух типов. Первый тип — не зависящие от ориентации молекулы относительно малые по величине положительные добавки (36), различные для поворотов ротатора вокруг оси oZ и осей, лежащих в плоскости $z = 0$. Благодаря наличию указанных слагаемых ротатор „утяжеляется“ и становится анизотропным при любых углах поворота. Ко второму типу относятся слагаемые (37), зависящие от ориентации молекулы. В этой группе членов присутствуют, в частности, недиагональные элементы, происхождение которых связано с наличием в системе анизотропного поля подложки с осью симметрии третьего порядка. В результате инерционные свойства примеси оказываются весьма сложными функциями углов поворота. Таким образом, взаимодействие трансляционных и ротационных степеней свободы примесной молекулы в кристаллическом поле превращает ее в „параметрический ротатор“, динамика которого заметно отличается от поведения простого изотропного ротатора. Физически такой эффект обусловлен тем, что вращательное движение примеси происходит в неинерциальной системе отсчета, связанной с ее центром инерции, осциллирующим в анизотропном потенциале, создаваемом соседями в слое и подложке.

Предложенный в настоящем разделе подход позволяет естественным образом проанализировать влияние трансляционных степеней свободы на вращательную динамику молекулы и дать наглядную физическую интерпретацию полученным эффектам. При построении же термодинамики мы сталкиваемся с необходимостью выполнения функционального интегрирования в выражении (31), которое не может быть проделано аналитически из-за сложного вида входящего в него лагранжиана. Таким образом, для вычисления термодинамических функций системы следует прибегать к численным методам. Что же касается самой численной процедуры, то ее удобнее строить, исходя из задачи на собственные значения, т.е. решая соответствующее уравнение Шредингера. Одним из наиболее тонких моментов в реализации упомянутой программы является корректное построение гамильтониана, который должен представлять собой эрмитово-сопряженный операторный аналог квадратичной формы (35). В принципе такая процедура может быть проделана, однако более естественным для получения гамильтониана рассматриваемой системы является подход, изложенный в следующем разделе.

4. Метод канонических преобразований

Эффективное разделение трансляционных и вращательных степеней свободы можно произвести, используя метод канонических преобразований, применяемый непосредственно к гамильтониану (22). Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в рассматриваемой системе

вращательная постоянная B примесной молекулы мала по сравнению с частотами трансляционных колебаний ее центра инерции, и это обстоятельство является существенным для описываемой далее процедуры. Начнем с преобразования тех слагаемых в (22), которые содержат трансляционные переменные, т.е. выполним унитарное преобразование над гамильтонианом $H_0 = H_{tr} + H_{int}$

$$\tilde{H}_0 = \exp(-i\hat{s}_1)(H_{tr} + H_{int}) \exp(i\hat{s}_1), \quad (39)$$

где

$$\hat{s}_1 = \sum_v \sigma_v P_v, \quad \sigma_v = -\frac{d^2 f_v}{M\Omega_v^2}. \quad (40)$$

Величины σ_v выбраны так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при линейных по u_v слагаемых. В результате

$$\tilde{H}_0 = H_{tr} - \Delta H_0, \quad \Delta H_0 = \frac{d^4}{2M} \sum_v \frac{f_v^2}{\Omega_v^2}. \quad (41)$$

Полученная добавка (41) приводит к тем же эффектам, что и первое слагаемое в (33), т.е. перенормирует все коэффициенты в гамильтониане (25), оставляя неизменным сам вид кристаллического поля, при этом поправки $\Delta\tilde{G}_0$, ΔG_1 и ΔG_s в точности совпадают с (34).

Кинетическая энергия вращательного движения после применения (40) преобразуется к виду

$$\exp(-i\hat{s}_1)B\hat{L}^2 \exp(i\hat{s}_1) = B\hat{L}^2 + \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (42)$$

Здесь

$$\Delta H_1 = -d^2 B(\hat{L}\hat{T} + \hat{T}\hat{L}), \quad \Delta H_2 = d^4 B\hat{T}^2. \quad (43)$$

$$\hat{T} = \mathbf{w} \times \hat{\mathbf{P}}, \quad \hat{\mathbf{P}} = \frac{2}{M} \sum_v \hat{P}_v \frac{\Lambda_v}{\Omega_v^2}, \quad \Lambda_v = \Gamma_v^{ij} w_j. \quad (44)$$

Из выражений (43) и (44) видно, что добавка ΔH_2 квадратична по \hat{P}_v . В пределе низких температур после усреднения по осцилляторным переменным слагаемое ΔH_2 приводит к тем же эффектам, что и ΔH_0 , однако величина возникающих поправок имеет более высокий порядок малости по B/Ω_v .

Оператор ΔH_1 линеен по импульсам поступательного движения центра инерции примеси и зависит как от трансляционных, так и от вращательных переменных. Чтобы исключить линейные по \hat{P}_v слагаемые, произведем второе каноническое преобразование

$$\tilde{H}_1 = \exp(-i\hat{s}_2)(H_{tr} + \Delta H_1) \exp(i\hat{s}_2), \quad (45)$$

где

$$\hat{s}_2 = \sum_v \kappa_v u_v, \quad \kappa_v = 2d^2 B \frac{F_v}{\Omega_v}. \quad (46)$$

В результате

$$\tilde{H}_1 = H_{tr} - \Delta H_3, \quad \Delta H_3 = \frac{2d^4 B^2}{M} \sum_v \frac{F_v^2}{\Omega_v^4}, \quad (47)$$

где

$$F_v = \hat{\mathbf{L}}(\mathbf{w} \times \hat{\mathbf{A}}_v) + (\mathbf{w} \times \hat{\mathbf{A}}_v)\hat{\mathbf{L}}. \quad (48)$$

Очевидно, что повторное применение канонических преобразований приведет к появлению в гамильтониане (15) добавок более высокого порядка малости по B/Ω_v .

Нас будет интересовать только операторная по угловым переменным часть ΔH_3 , поскольку неоперативная часть дает перенормировки амплитуд кристаллического поля более высокого ($\sim (B/\Omega_v)^2$) порядка, чем ΔH_2 . По этой же причине мы не учитываем поправок, возникающих в результате унитарного преобразования H_c . Используя (18) и (48), для операторной части ΔH_3 получаем

$$\Delta H_3 = 2B^2 \{ \Delta J_{\perp} \Phi_{\perp}^2 + \Delta J_z \Phi_z^2 + \Delta J_{ij}(\mathbf{w}) \Phi_i \Phi_j - 4i \sqrt{\Delta J_{\perp} \Delta J_z} \hat{\Upsilon} \}, \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi &= \mathbf{w} \times \hat{\mathbf{L}}, \quad \Phi_{\perp}^2 = \Phi_x^2 + \Phi_y^2, \\ \hat{\Upsilon} &= \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} w_z (1 - 2w_z^2) \Phi_z + 6w_x w_y w_z \Phi_x \\ &+ 3w_z (w_x^2 - w_y^2) \Phi_y + w_y (3w_x^2 - w_y^2) \Phi_z, \end{aligned}$$

а ΔJ_{\perp} , ΔJ_z и $\Delta J_{ij}(\mathbf{w})$ определяются соотношениями (36) и (37). Таким образом, выражение (49) представляет собой поправку ΔH_{rot} к оператору кинетической энергии вращательного движения.

Переход от гамильтониана (49) к классической функции Лагранжа осуществляется с помощью замены

$$\Phi \rightarrow -J\dot{\mathbf{w}} = J \frac{d\mathbf{w}}{dt}, \quad (50)$$

где t — реальное время. В результате такого перехода первые три слагаемые в (49) в точности совпадают с аналогичными членами в лагранжиане (35). Классический аналог последнего слагаемого в (49), обеспечивающего эрмитовость полного гамильтониана системы, сводится в итоге к полной производной по мнимому времени от функции

$$\Psi(\mathbf{w}) = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{4} w_z^2 (1 - w_z^2) + w_y w_z (3w_x^2 - w_y^2)$$

и, следовательно, не вносит вклада в классическое действие системы.

5. Обсуждение результатов

Безусловно наиболее ярким эффектом, возникающим в результате взаимодействия трансляционных и вращательных степеней свободы молекулы-ротатора, является радикальное изменение ее инерционных свойств, выражающееся в изменении вида оператора кинетической энергии вращательного движения по сравнению

с аналогичным выражением для свободного ротатора. Компоненты тензора инерции молекулы становятся функциями ее ориентации, что обусловлено физически неинерциальностью системы отсчета, связанной с центром инерции ротатора, совершающим сложное трансляционное движение во внешнем (кристаллическом) поле. Особое значение обсуждаемые явления имеют для двумерных атомно-молекулярных систем, а также трехмерных решеток (например, ГПУ структур), где кристаллический потенциал, в котором движется ротатор, не имеет центра инверсии, а потому любой его поворот сопровождается смещением центра инерции, и наоборот, так что трансляционно-ротационное взаимодействие представляет собой главный фактор, контролирующий динамику молекулы в узле кристаллической решетки. В результате с точки зрения вращательного движения молекула превращается в „параметрический ротатор“, динамический отклик которого совершенно отличен от поведения свободного ротатора. В частности, эффективная кинетическая энергия ротатора приобретает вид обобщенной квадратичной формы от компонент момента импульса (или угловой скорости), которая имеет симметрию внешнего кристаллического поля.

Разумеется, трансляционно-ротационное взаимодействие приводит также и к перенормировкам параметров кристаллического потенциала, однако, несмотря на то, что величина упомянутых перенормировок существенна (25–30% для типичных криосистем), сам вид этого потенциала, определяемый симметрией системы, остается неизменным.

Ключевой проблемой в интересующей нас задаче является, конечно, вопрос об адекватном разделении трансляционных и вращательных степеней свободы квантового ротатора, помещенного во внешнее поле заданной симметрии. В настоящей работе такая процедура проделана в двух подходах — в лагранжевом и в гамильтоновом формализмах. Разумеется, в итоге оба подхода приводят к полностью совпадающим результатам, однако каждый из них имеет свое вполне самостоятельное значение при анализе столь сложной задачи как исследование роли трансляций в формировании эффективных свойств вращательной подсистемы. Результаты, получаемые с использованием лагранжева формализма, дают возможность провести качественный анализ сложного поведения параметрического ротатора в рамках классической механики, в то время как гамильтонов подход, основанный на соответствующем каноническом преобразовании, сразу дает эрмитово-сопряженный оператор кинетической энергии вращательного движения. Совместное использование результатов обоих подходов позволяет выполнить предельные переходы от классической механики к квантовой и наоборот и тем самым проконтролировать достоверность всей весьма сложной системы расчетов.

Хотя в настоящей работе реализована изложенная выше схема на примере примесной молекулы, совершающей движение в поле, создаваемом системой

неподвижных атомов окружения, совершенно ясно, что полученные здесь результаты окажутся качественно верными как в случае, когда окружающая одноатомная решетка колеблется (взаимодействие с фононами), так и в случае, когда в соседних узлах расположены аналогичные молекулы и наряду с фононами в решетке присутствуют либронные возбуждения, возникающие в системе описанных выше параметрических ротаторов. Результаты данной работы могут быть сравнительно легко модифицированы также для рассмотрения задачи об эффективном потенциале подложки, действующем на молекулу, адсорбированную на поверхности кристалла. Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что потенциалы простейшего вида, используемые обычно при обсуждении такого рода проблем [34], как правило, не могут быть признаны адекватными реальной ситуации, в особенности когда речь идет о спектрах вращательных возбуждений адсорбатов [35–37]. Исследования такого рода проблем, наряду с анализом эффектов трансляционно-вращательного взаимодействия в термодинамике и кинетике криоцисталлов (в частности, двумерных) станет предметом дальнейших публикаций.

Список литературы

- [1] R.M. Lynden-Bell, K.H. Michel. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 3, 721 (1994).
- [2] А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь и др. Криоцисталлы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько. Наукова думка, Киев (1983). 526 с.
- [3] *Physics of Cryocrystals* / Ed. by V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman. AIP Press, N.Y. (1996). 691 p.
- [4] C. Ebner, C.C. Sung. *Phys. Rev.* **B2**, 6, 2115 (1970).
- [5] R.G. Bohn, C.F. Mate. *Phys. Rev.* **B2**, 6, 2121 (1970).
- [6] J.E. Huebler, R.G. Bohn. *Phys. Rev.* **B17**, 4, 1991 (1978).
- [7] C.L. Reynolds, Jr., A.C. Anderson. *Phys. Rev.* **B22**, 11, 5547 (1980).
- [8] T.N. Antsygina, K.A. Chishko, V.A. Slusarev. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 503 (1998).
- [9] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко. *ЖЭТФ* **114**, 2(8), 555 (1998).
- [10] J. Manz. *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 6, 1801 (1980).
- [11] J. Manz, K. Mirsky. *Chem. Phys.* **46**, 6, 457 (1980).
- [12] В.Г. Манжелей, Е.А. Кособуцкая, В.В. Сумароков, А.Н. Александровский, Ю.А. Фрейман, В.А. Попов, В.А. Константинов. *ФНТ* **12**, 2, 151 (1986).
- [13] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. *ФНТ* **19**, 1, 234 (1993).
- [14] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. *ФНТ* **20**, 3, 255 (1994).
- [15] T.N. Antsygina, K.A. Chishko, V.A. Slusarev. *Phys. Rev.* **B55**, 6, 3548 (1997).
- [16] J.G. Dash. *ФНТ* **1**, 7, 839 (1975).
- [17] M.H.W. Chan, A.D. Migone, K.D. Miner, Z.R. Li. *Phys. Rev.* **B30**, 2681 (1984).
- [18] A.D. Migone, Zhong-rong Li, M.H.W. Chan, M.R. Giri. *Phys. Rev.* **B28**, 11, 6525 (1983).
- [19] H. You, S.C. Fain. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 3, 244 (1986).
- [20] R.D. Ethers, B. Kuchta. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 272 (1998).
- [21] J. Stoltenberg, O.E. Vilches. *Phys. Rev.* **B22**, 6, 2920 (1980).

- [22] R. Marx, R. Braun. *Solid State Commun.* **33**, 2, 229 (1980).
- [23] O.E. Vilches, R.C. Ramos, Jr., D.A. Ritter. *Czech. J. Phys.* **46**-Suppl. S1, 397 (1996).
- [24] N.S. Sullivan, K. Kim. *J. Low Temp. Phys.* **113**, 5/6, 705 (1998).
- [25] N.S. Sullivan, K. Kim. *J. Low Temp. Phys.* **110**, 1/2, 597 (1998).
- [26] N.S. Sullivan, K. Kim. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 533 (1998).
- [27] M. Bienfait, G.M. Gay, P. Zeppenfeld, O.E. Vilches, I. Mirebeau, H.J. Lauter. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 555 (1998).
- [28] H. Wiechert, K.-D. Kortmann. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 561 (1998).
- [29] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1972). 424 с.
- [30] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. *ТМФ* **77**, 234 (1988).
- [31] М.И. Полтавская, К.А. Чишко. *ФНТ* **26**, 4, 333 (2000).
- [32] М.И. Полтавская, К.А. Чишко. *ФНТ* **26**, 8, 837 (2000).
- [33] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 568 с.
- [34] D.W. Brown, P.L. Sokol, S.A. FitzGerald. *Phys. Rev.* **B59**, 20, 13258 (1999).
- [35] T.B. McRury, J.R. Sams. *Mol. Phys.* **19**, 3, 337 (1970).
- [36] T.B. McRury, J.R. Sams. *Mol. Phys.* **19**, 3, 353 (1970).
- [37] T.B. McRury, J.R. Sams. *Mol. Phys.* **20**, 1, 49 (1971).