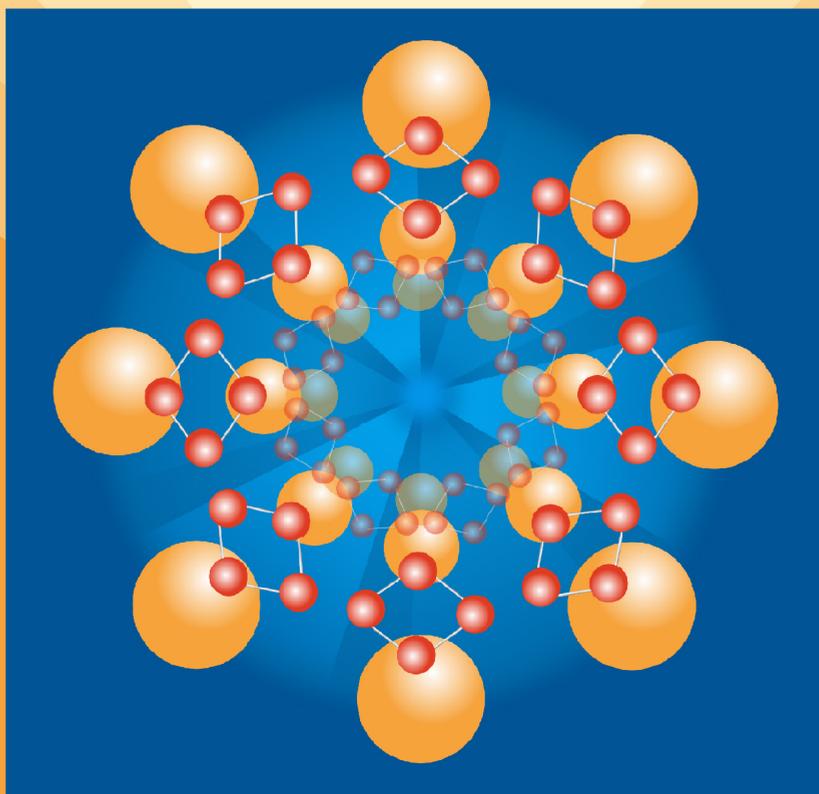




**А. В. Буренин**

**Симметрия квантовой  
внутримолекулярной  
динамики**



Нижний Новгород  
2021

Федеральный исследовательский центр  
Институт прикладной физики  
Российской академии наук

**А. В. Буренин**

**СИММЕТРИЯ  
КВАНТОВОЙ  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ДИНАМИКИ**

*Издание четвертое,  
переработанное и дополненное*

Нижний Новгород  
ИПФ РАН  
2021

УДК 539.19  
ББК 22.314  
Б91

Издано по решению редакционно-издательского совета  
ФИЦ Институт прикладной физики РАН

Рецензенты:

доктор физико-математических наук **Г. М. Жислин**,  
доктор физико-математических наук **В. И. Перевалов**,  
доктор физико-математических наук **В. И. Стариков**

**Буренин, Александр Валентинович.**

Б91 Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики / А. В. Буренин ;  
Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Рос-  
сийской академии наук. — Издание 4-е, перераб. и доп. — Нижний Новго-  
род : ИПФ РАН, 2021. — 512 с.

ISBN 978-5-8048-0114-5

В монографии дается первое систематическое описание внутримолекулярной динамики на основе только принципов симметрии. В таком подходе вообще не вводится в явном виде конфигурационное пространство молекулярной системы и, как следствие, не выписываются в явном виде волновые функции от координат этого пространства. Но именно благодаря своим глубоким отличиям этот подход является единственно возможным для решения многих актуальных задач внутренней динамики молекул. Получаемые модели строго описывают все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия интересующих типов внутреннего движения и приводят к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними. То есть корректность моделей ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики.

Четвертое издание существенно переработано и расширено с учетом полученных новых результатов в рассматриваемом подходе. Исправлены также замеченные погрешности.

Книга в первую очередь предназначена физикам, работающим в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии. При этом не предполагается знание читателем аппарата теории представлений групп, необходимого для применения методов симметрии, так как ему посвящена первая часть книги.

УДК 539.19  
ББК 22.314

ISBN 978-5-8048-0114-5

© ИПФ РАН, 2021  
© Буренин А. В., 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i> .....	7
<b>Часть первая.</b> Основы математического аппарата .....	11
<i>Глава 1.</i> Основные понятия теории групп .....	13
1.1. Групповые постулаты .....	13
1.2. Подгруппа, прямое произведение групп, изоморфизм и гомоморфизм .....	15
1.3. Смежные классы, полупрямое произведение групп .....	17
1.4. Классы сопряженных элементов .....	19
<i>Глава 2.</i> Основные понятия теории представлений групп .....	20
2.1. Линейные векторные пространства .....	20
2.2. Операторы в конфигурационном и функциональном пространствах .....	23
2.3. Представления групп .....	24
2.4. Характеры, разложение приводимых представлений .....	27
2.5. Прямое произведение представлений, симметрическая степень .....	29
2.6. Коэффициенты Клебша — Гордана .....	32
2.7. Базисные функции неприводимых представлений .....	34
2.8. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера — Эккарта .....	37
<i>Глава 3.</i> Группа перестановок .....	39
3.1. Операции в группе перестановок, классы .....	39
3.2. Неприводимые представления, схемы и таблицы Юнга .....	41
3.3. Базисные функции неприводимых представлений .....	43
3.4. Сопряженное представление .....	45
<i>Глава 4.</i> Непрерывные группы .....	47
4.1. Компактные группы Ли .....	47
4.2. Группы Ли линейных преобразований .....	49
4.3. Алгебра Ли, трехмерная группа вращений .....	50
4.4. Неприводимые представления трехмерной группы вращений .....	53
<i>Глава 5.</i> Точечные группы .....	58
5.1. Операции в точечных группах .....	58
5.2. Дискретные аксиальные группы .....	60
5.3. Кубические группы, группы икосаэдра .....	61
5.4. Непрерывные аксиальные группы .....	63
<i>Глава 6.</i> Динамические группы .....	65
6.1. Инвариантные динамические группы .....	65
6.2. Неинвариантные динамические группы .....	66
<b>Часть вторая.</b> Качественная внутримолекулярная квантовая динамика .....	71
<i>Глава 7.</i> Идеология использования свойств симметрии внутренней динамики .....	73
7.1. Группы симметрии внутренней динамики .....	73

7.2. Значение анализа свойств симметрии .....	79
7.3. Об области работы точечной группы .....	83
7.4. Цепочка групп симметрии .....	87
7.5. Понятие координатного спина .....	89
7.6. Влияние численных методов на общую картину описания.....	91
7.7. Некоторые выводы .....	92
<i>Глава 8.</i> Внутренняя динамика жестких молекул .....	95
8.1. Нелинейные молекулы без центра инверсии .....	95
8.2. Нелинейные молекулы с центром инверсии .....	106
8.3. Линейные молекулы .....	112
8.4. Описание квазивырожденных вибронных состояний .....	119
8.5. Некоторые выводы .....	123
<i>Глава 9.</i> Молекулы с торсионными переходами обменного типа .....	127
9.1. Расширенные точечные группы, промежуточная конфигурация .....	127
9.2. Молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	132
9.3. Молекула этана $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ .....	138
9.4. Молекулы комплексных гидридов $\text{LiBH}_4$ и $\text{NaBH}_4$ .....	143
9.5. Молекулы диметилового эфира $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .....	150
9.6. Некоторые выводы .....	157
<i>Глава 10.</i> Молекулы с вращениями обменного типа двух тождественных плоских волчков .....	158
10.1. Расширенные точечные группы.....	158
10.2. Молекула этилена $\text{C}_2\text{H}_4$ .....	160
10.3. Молекула аллена $\text{C}_3\text{H}_4$ .....	167
10.4. Некоторые выводы .....	175
<i>Глава 11.</i> Влияние симметрии равновесной конфигурации на спектр нежесткой молекулы .....	177
11.1. Расширенные точечные группы.....	177
11.2. Классификация уровней энергии молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$ ..	178
11.3. Операторы физических величин молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$ ...	182
11.4. Некоторые выводы .....	187
<i>Глава 12.</i> Молекулы с псевдовращениями обменного типа .....	189
12.1. Расширенные точечные группы .....	189
12.2. Молекула циклобутана $\text{C}_4\text{H}_8$ .....	191
12.3. Молекулы типа $\text{XPF}_4$ .....	199
12.4. Молекула пентафторида фосфора $\text{PF}_5$ .....	203
12.5. Разделение внутренних движений .....	210
12.6. Некоторые выводы .....	213
<i>Глава 13.</i> Молекулы с переходами необменного типа между эквивалентными конфигурациями .....	214
13.1. Расширенные точечные группы .....	214
13.2. Молекула аммиака $\text{NH}_3$ .....	216
13.3. Молекула перекиси водорода $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	221
13.4. Молекула гидразина $\text{N}_2\text{H}_4$ .....	225
13.5. Некоторые выводы .....	234
<i>Глава 14.</i> О смысле приближения Борна — Оппенгеймера .....	236
14.1. Невырожденные электронные состояния .....	237
14.2. Вырожденные электронные состояния .....	238

14.3. Внутренняя геометрическая симметрия гамильтониана .....	240
14.4. Определение внутренних движений жесткой молекулы .....	246
14.5. Выделение физически значимых состояний .....	250
14.6. О методах описания без приближения Борна — Оппенгеймера .....	253
14.7. Методы симметрии во внутримолекулярной динамике .....	255
14.8. О двузначных волновых функциях координатных движений .....	258
14.9. Геометрическая симметрия и определения нежестких движений .....	262
14.10. Ядерные статистические веса .....	265
14.11. Некоторые выводы .....	266
<i>Глава 15. Молекулы с переходами обменного и необменного типов</i> <i>    между эквивалентными конфигурациями .....</i>	<i>270</i>
15.1. Расширенные точечные группы .....	270
15.2. Молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	274
15.3. Молекула метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .....	280
15.4. Молекула циклопентана $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .....	285
15.5. Некоторые выводы .....	289
<i>Глава 16. О построении расширенных точечных групп .....</i>	<i>290</i>
16.1. Димер фтористого водорода $(\text{HF})_2$ .....	290
16.2. Ионные комплексы $\text{AgH}_3^+$ и $\text{AgD}_3^+$ .....	295
16.3. Карбокатион $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	301
16.4. Некоторые выводы .....	309
<i>Глава 17. Нежесткие молекулярные системы с непрерывными</i> <i>    аксиальными группами симметрии .....</i>	<i>311</i>
17.1. Система типа $\text{HCN} / \text{HNC}$ .....	312
17.2. Комплексы типа $\text{XCO}$ .....	315
17.3. Нежесткая молекула воды $\text{H}_2\text{O}$ .....	316
17.4. Некоторые выводы .....	322
<i>Глава 18. Молекулы с различными изомерными формами</i> <i>    в одном электронном состоянии .....</i>	<i>323</i>
18.1. Искаженная молекулярная система .....	323
18.2. Молекула метанола $\text{CH}_2\text{DON}$ .....	325
18.3. Молекула этана $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ .....	328
18.4. Молекула этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .....	332
18.5. Молекула циклобутана-1,1- $d_2$ .....	337
18.6. Молекула тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .....	344
18.7. Некоторые выводы .....	355
<i>Глава 19. Молекулы с различными изомерными формами</i> <i>    в разных электронных состояниях .....</i>	<i>357</i>
19.1. Молекула формальдегида $\text{H}_2\text{CO}$ .....	357
19.2. Молекула этилена $\text{CH}_2-\text{CD}_2$ .....	364
19.3. Некоторые выводы .....	375
<i>Глава 20. Алгебраические модели глобального описания</i> <i>    спектра молекулы .....</i>	<i>377</i>
20.1. Жесткая молекула воды $\text{H}_2\text{O}$ .....	378
20.2. Нежесткая молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	382
20.3. Нежесткая молекула воды $\text{H}_2\text{O}$ .....	386
20.4. Некоторые выводы .....	389

<i>Глава 21. Димер молекулы аммиака (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.....</i>	391
21.1. Классификация уровней энергии .....	391
21.2. Сравнение с анализом на основе MS-группы .....	396
21.3. Операторы физических величин при учете торсионного и обменного движений.....	397
21.4. Операторы физических величин при учете инверсионного движения.....	402
21.5. Некоторые выводы.....	409
<i>Глава 22. Нежесткая молекула изопропанола (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH .....</i>	411
22.1. Классификация уровней энергии .....	411
22.2. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения гидроксила.....	419
22.3. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения метильных волчков .....	423
22.4. Некоторые выводы.....	427
<i>Глава 23. Нежесткая молекула триметилборана B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.....</i>	428
23.1. Классификация уровней энергии .....	428
23.2. Операторы физических величин .....	439
23.3. Некоторые выводы.....	444
<i>Глава 24. Описание эффектов Зеемана и Штарка .....</i>	446
24.1. Внешнее поле и симметрия стационарных состояний.....	446
24.2. Эффект Зеемана в случае жесткой молекулы.....	447
24.3. Эффект Зеемана в случае нежесткой молекулы .....	450
24.4. Эффект Штарка в случае жесткой молекулы .....	450
24.5. Эффект Штарка в случае нежесткой молекулы .....	455
24.6. Некоторые выводы.....	460
<i>Глава 25. Дополнительные вопросы описания внутримолекулярной динамики .....</i>	461
25.1. Сверхтонкие взаимодействия в молекуле метана CH <sub>4</sub> .....	461
25.2. Эффекты нарушения четности в молекулах со стереоизомерией.....	463
25.3. Эффекты нарушения четности в молекулах без стереоизомерии.....	465
25.4. Молекулы нитрометана CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> и толуола CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	467
25.5. Некоторые выводы.....	477
<i>Заключение .....</i>	478
<b>Приложения .....</b>	481
<i>Приложение I. Таблицы характеров групп перестановок π<sub>2</sub>÷π<sub>8</sub> .....</i>	483
<i>Приложение II. Таблицы характеров точечных групп .....</i>	486
<i>Приложение III. Таблицы ядерных статистических весов .....</i>	490
<i>Приложение IV. Классификация нормальных колебаний жестких молекул .....</i>	492
<i>Приложение V. Действие направляющих косинусов на вращательные орты .....</i>	494
<i>Указатель молекулярных систем.....</i>	495
<i>Литература .....</i>	497

## *Предисловие*

Молекула является сложной многочастичной системой, при изолированном описании внутренней динамики которой в хорошем приближении можно пренебречь вкладами в гамильтониан, связанными со спинами ядер и электронов. Свойства симметрии чисто координатного гамильтониана определяются свойствами симметрии пространства и времени (внешняя симметрия), а также требованиями к перестановкам тождественных частиц (внутренняя симметрия). Однако при попытке решить уравнения движения с этим гамильтонианом методами теории возмущений неожиданно выясняется, что нужно дополнительно ввести для характеристики молекулы некоторую внутреннюю геометрическую группу симметрии. Это принципиальный момент, так как иначе вообще нельзя написать приближенные уравнения движения. При этом основным является приближение Борна — Оппенгеймера (БО) [1—3]. Именно в нем вводится понятие эффективного потенциала взаимодействия ядер в заданном электронном состоянии и, как следствие, понятие набора равновесных конфигураций, соответствующих минимумам этого потенциала.

С качественной точки зрения молекулы делятся на жесткие и нежесткие. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях адекватно представление об эффективном потенциале с одним минимумом, а в нежестких молекулах необходимо уже учитывать несколько таких минимумов, так как внутреннее движение включает переходы между ними. Достаточно давно стало понятно, что для жестких молекул в качестве дополнительной геометрической группы следует выбрать точечную группу их единственной равновесной конфигурации, включающей по определению [4, 5] все геометрические элементы симметрии данной структуры как целого. Традиционно считается, что эта группа и основанные на ней выводы являются следствием приближения БО. То есть только в этом приближении можно говорить о некоторой геометрической структуризации внутреннего движения. Но даже для данного простейшего случая до сих пор остается открытым вопрос об области применимости точечной группы, и в литературе имеется два существенно разных от-вета на него. Так, согласно [4, 5] эта группа характеризует полное (электронно-колебательно-вращательное) внутреннее движение при достаточно малых отклонениях от положения равновесия. Однако понятие достаточно малого отклонения является весьма неопределенным. В то же время в [6—8] полагается, что точечная группа описывает симметрию только колебательного и электронного движений, но неприменима к вращательному и, следовательно, к полному внутреннему движению. В результате анализ полного движения проводится на основе так называемой полной ядерной перестановочно-инверсионной (или CNPI) группы [6, 8]. Такие противоречия в статусе эмпирически вводимых точечных групп связаны с отсутствием определенной точки зрения на их природу. Поэтому очень важное положение книги — утверждение, что эти группы являются неявными, или динамическими, инвариантными группами симметрии строгой задачи о внутреннем коорди-

натном движении. Хотя сейчас даже не видно, как получить такую группу из исследования уравнений строгой координатной динамики, можно логически обосновать это положение на основе анализа наблюдаемых свойств молекулярной системы. Подчеркнем, что следствием такой точки зрения стало серьезное изменение некоторых общих представлений о молекулярной системе.

1. Характерное свойство молекулярной системы — наличие вращательного движения системы как целого. Это означает, что она представляет собой некоторую структуру (микрористалл), внутренние движения частиц которой являются принципиально коллективными. Симметрия данной структуры и характеризуется неявной геометрической группой. Оказывается, ввести в описание само понятие структуры молекулярной системы удастся только в приближении БО. При этом правильное конфигурационное пространство коллективных движений строится отдельно в каждом электронном состоянии. Другими словами, делается переход к области описания, ограниченной одним электронным состоянием. Для такой ограниченной области неявная симметрия заменяется аналогичной ей явной симметрией.

2. Решение задачи о дискретном спектре молекулярной системы принципиально опирается на теорию возмущений и при аналитическом и при численном подходе. Дело в том, что только с помощью приближения БО удастся сформулировать условия выделения физически значимых решений дискретного спектра коллективных внутренних движений на фоне очень большого числа формальных решений. Именно для этого в одном заданном электронном состоянии делается переход от задачи с неявной симметрией к задаче с такой же явной симметрией. Поскольку необходимо позаботиться о правильном выборе явной симметрии, возникает проблема эмпирического поиска геометрической группы. Для жестких молекулярных систем в невырожденных электронных состояниях такая группа является точечной группой их единственной равновесной конфигурации. Но симметрия данной конфигурации является элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это часто утверждается, и только в указанном простейшем случае эти две симметрии совпадают.

3. В квантовом описании связанных стационарных состояний очень велика роль правильного определения базисных волновых функций, поскольку в этом случае во внимание принимаются не все решения уравнения Шредингера, а только физически значимые на фоне множества формальных решений мощности континуум. Именно условия выделения физически значимых решений позволяют получить в описании наблюдаемый для таких состояний дискретный энергетический спектр. При этом очень важно правильно определить совокупность движений, на которые разбивается полное движение квантовой системы, так как именно для отдельных движений в этой совокупности и формулируются условия выделения дискретного спектра. То есть задача выделения дискретного спектра тесно связана с задачей определения отдельных типов внутренних движений. Для атома полное движение является совокупностью независимых одночастичных движений. В случае молекулы правильное разбиение полного внутреннего движения на совокупность отдельных движений и условия выделения физически значимых решений можно получить только в приближении БО. При этом независимо от используемых методов расчета дискретного спектра молекулярной системы (аналитических или численных) прин-

ципиально необходимым первым этапом является построение методами симметрии классификации ее стационарных состояний (!).

4. При решении методами теории возмущений уравнения Шредингера, описывающего дискретный спектр молекулярной системы, строится цепочка вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка характеризующих эти модели групп симметрии. Основные трудности решения связаны с декларативностью рядов теории возмущений, описывающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. При этом необходимо еще учесть требования симметрии. Однако ситуация кардинально меняется, если рассматривать лишь свойства симметрии и переходы между моделями описывать сшивками по симметрии. Для этого в группах соседних моделей выделяются эквивалентные элементы, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаковым образом. Другими словами, переходы между соседними моделями подчиняются определенным нетривиальным ограничениям на соответствия по типам симметрии. Преимущества такого подхода в первую очередь обусловлены тем, что сшивки являются строгими (!).

5. Описание внутренней динамики удастся получить исходя лишь из принципов симметрии с точностью до феноменологических констант, которые можно определить, например, из сравнения выводов теории с экспериментом. В данном подходе вообще не вводится в явном виде конфигурационное пространство квантовой системы и, как следствие, не рассматриваются в явном виде волновые функции от координат этого пространства. Именно благодаря своим глубоким идеологическим и техническим отличиям он является в настоящее время единственно возможным для решения многих актуальных задач внутренней динамики молекул. Получаемые модели строго описывают все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия интересующих нас типов движения и приводят к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними. При этом корректность моделей ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики.

Изменение общих представлений касается, конечно, не только собственно молекулярной системы, но и целого ряда других физических систем, также требующих введения дополнительной внутренней геометрической группы для описания своих принципиально коллективных внутренних движений. Любопытно, что атом не относится к подобным системам, и именно поэтому у него отсутствует вращательное движение системы как целого.

Основная цель книги — систематическое изложение описания квантовой внутримолекулярной динамики на основе только принципов симметрии. В этом плане книга не имеет аналогов в мире. По сравнению с третьим изданием [9, 10] ее объем значительно вырос. Добавлено пять новых глав. Кроме того, существенно расширена основная идеологическая глава — глава 14 — книги (в третьем издании глава 12). В частности, в ней добавлено рассмотрение вопроса о двузначных волновых функциях в описании координатных движений. Намного более полно показаны преимущества излагаемого подхода по сравнению с подходом на основе CNPI-

группы. С этой точки зрения молекулы можно разделить на две части. Для первой физически корректную классификацию с помощью CNPI-группы вообще получить нельзя из-за принципиальных ограничений в таком подходе. Сюда относятся, например, нежесткие молекулы с переходами между неэквивалентными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер. Для второй классификацию можно получить обоими подходами. Однако методы цепочки групп кардинально упрощают рассмотрение и их преимущество, очевидное уже для жестких молекул, быстро растёт с увеличением сложности описания нежестких движений. Наконец, применение геометрических симметрий впервые позволило для нежестких молекул получать строгие выражения для эффективных операторов физических величин, и в том числе для эффективного гамильтониана.

Переработано и расширено изложение вопросов, уже имеющих в третьем издании. При этом важно, что в результате нетривиально пополнен круг изучаемых нежестких движений. Так, существенно расширен анализ молекулярных систем с числом нежестких движений более двух. Хорошим примером является димер аммиака, для которого нужно учитывать пять нежестких движений трех различных видов. Эта молекулярная система относится к тем, классификация энергетических уровней которых может быть построена и на основе CNPI-группы. Результаты наглядно показывают, насколько кардинально более просто методы цепочки групп решают такую задачу. Важно также, что эти методы дополнительно к классификации впервые позволили получить строгие выражения для эффективного гамильтониана и эффективного оператора электродипольного момента.

Книга в первую очередь предназначена физикам, работающим в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии. При этом не предполагается знания читателем аппарата теории представлений групп, необходимого для применения используемых методов симметрии, поскольку этому посвящена первая часть книги. Для более детального изучения почти всех затронутых здесь вопросов можно рекомендовать, например, [5, 11—13]. Серьезными исключениями являются только вопросы применения полупрямого произведения групп и динамических групп, которые можно найти в [7, 14]. Во второй части книги рассматривается современное состояние описания квантовой внутримолекулярной динамики на основе только принципов симметрии. Именно здесь появляются новые главы, число которых увеличилось до девятнадцати вместо четырнадцати в третьем издании. Изложение в этой части в значительной степени опирается на работы автора [15—19]. Предполагается, что читатель знаком хотя бы с основами аналитического описания внутримолекулярных движений. Различные вопросы из этой обширной области можно найти в [1—8]. Дополнительные ссылки, и в том числе на работы автора, даются по ходу изложения. Необходимый справочный материал содержат пять приложений.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить за поддержку его усилий в развитии методов теории симметрии академика РАН А. М. Сергеева, профессоров Ю. С. Макушкина, Б. М. Смирнова и В. Г. Тютерева.

*Часть первая*

**ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО  
АППАРАТА**

Природа говорит языком математики,  
Буквы этого языка — круги, треугольники  
и иные математические фигуры.

*Галилео Галилей*



## Глава 1

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

### 1.1. Групповые постулаты

Группой  $G$  называется множество элементов  $A, B, C, \dots$ , удовлетворяющее следующим четырем условиям:

1. Определен закон умножения элементов, в котором каждой паре элементов  $P, Q \in G$  (принадлежащих  $G$ ) ставится в соответствие некоторый элемент  $R \in G$ , что записывается в виде

$$R = PQ. \quad (1.1)$$

2. Произведение сомножителей ассоциативно:

$$P(QS) = (PQ)S. \quad (1.2)$$

3. Среди элементов множества имеется единичный элемент  $E$ , обладающий свойством

$$EQ = QE = Q \quad (1.3)$$

для любого  $Q \in G$ .

4. Для каждого элемента  $Q \in G$  существует обратный элемент  $Q^{-1} \in G$ , такой, что

$$Q^{-1}Q = QQ^{-1} = E. \quad (1.4)$$

Нетрудно показать, что  $(PQ)^{-1} = Q^{-1}P^{-1}$ . В общем случае произведение элементов в группе некоммутативно, то есть

$$PQ \neq QP. \quad (1.5)$$

Если для всех элементов группы произведение коммутативно, то такая группа называется *абелевой*. Частным случаем абелевых групп являются *циклические группы*, все элементы которых могут быть получены путем возведения в степень одного элемента, то есть  $n$  элементов такой группы можно представить в виде

$$A, A^2, A^3, \dots, A^n \equiv E. \quad (1.6)$$

**Теорема.** Если  $G_a$  пробегает все элементы группы  $G$ , а  $G_0$  — некоторый фиксированный элемент группы  $G$ , то произведение  $G_0G_a$  (или  $G_aG_0$ ) также пробегает все элементы этой группы, причем по одному разу.

*Доказательство.* Любой элемент группы  $G_b$  получается умножением  $G_0$  справа на  $G_0^{-1}G_b$ . Среди произведений  $G_0G_a$  не может быть повторяющихся, так

как если  $G_0G_a = G_0G_b$ , то, умножая это равенство слева на  $G_0^{-1}$ , получаем  $G_a = G_b$ , что невозможно.

Из данной теоремы следует свойство инвариантности суммы по всем элементам группы для произвольной функции  $\Phi$ , определенной на этих элементах:

$$\sum_{G_a} \Phi(G_a) = \sum_{G_a} \Phi(G_0G_a) = \sum_{G_b} \Phi(G_b). \quad (1.7)$$

Простым примером группы является множество рациональных чисел (исключая нуль) по отношению к обычной операции умножения чисел. Умножение чисел ассоциативно, а единичным элементом является единица. Естественно, что каждое число из множества имеет принадлежащее этому множеству обратное.

Значительно более интересным для рассматриваемых в этой книге физических приложений является пример *группы перестановок*  $n$  объектов, пронумерованных числами от 1 до  $n$ . Всего можно составить  $n!$  различных перестановок таких чисел, которые часто изображаются с помощью символа

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_n \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

где  $i_k$  — число, занимающее в результате перестановки место числа  $k$ . Произведение двух перестановок  $P_2P_1$  также является перестановкой, получающейся в результате последовательного действия сначала перестановки  $P_1$ , а потом  $P_2$ . Каждой перестановке (1.8), меняя в ней строки местами, можно поставить в соответствие обратную перестановку. Для тождественной перестановки вторая строка просто совпадает с первой. Группу перестановок  $n$  объектов мы будем обозначать  $\pi_n$ . Другое ее название — *симметрическая группа*. Элементы группы  $\pi_n$  удобно разбивать на произведение циклов. *Циклом*  $(i_1i_2i_3 \dots i_k)$  называется перестановка вида

$$(i_1i_2i_3 \dots i_k) \equiv \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_k & i_{k+1} & \dots & i_n \\ i_2 & i_3 & i_4 & \dots & i_1 & i_{k+1} & \dots & i_n \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Стоящий первым в цикле объект  $i_1$  переходит на место стоящего последним объекта  $i_k$ , стоящий вторым в цикле объект  $i_2$  переходит на место стоящего первым объекта  $i_1$  и т. д. Отсутствующие в обозначении цикла объекты  $i_{k+1}, \dots, i_n$  остаются при этом на своих местах. В частности, шесть перестановок группы  $\pi_3$  записываются в виде произведения циклов как

$$(1)(2)(3), (1)(23), (2)(13), (3)(12), (123), (132). \quad (1.10)$$

Другой интересный пример группы — множество пространственных преобразований изображенной на рис. 1.1 фигуры, при которых она совмещается сама с собой. Фигура является равносторонним треугольником, ортогонально плоскости

которого в геометрический центр опущен отрезок прямой. Всего имеется шесть таких пространственных преобразований:

$E$  — тождественное преобразование;

$C_3^1, C_3^2$  — повороты по часовой стрелке на  $2\pi/3$  и  $4\pi/3$  вокруг отрезка прямой, опущенного в геометрический центр треугольника;

$\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  — отражения в плоскостях, проходящих через медианы треугольника и отрезок прямой, опущенный в его геометрический центр.

Данные преобразования называются *операциями симметрии* рассмотренной фигуры. Естественно, что несимметричные фигуры не могут быть совмещены сами с собой ни при каких преобразованиях, кроме тождественного.

Нетрудно получить, что последовательное применение любых двух из указанных выше шести операций симметрии также является операцией из этого набора. Выполняется также закон ассоциативности, и для каждой операции существует обратная. Данная группа геометрических преобразований обычно обозначается как  $C_{3v}$ . В табл. 1.1 приведены результаты попарных произведений ее операций, причем операция, применяющаяся первой, помещена в верхней строке таблицы.

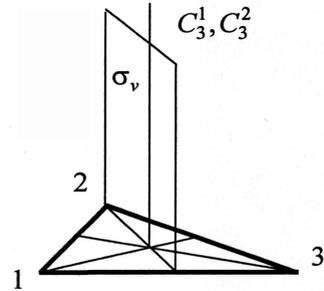


Рис. 1.1. Геометрическая фигура с группой симметрии  $C_{3v}$

Таблица 1.1

Таблица умножения группы  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$E$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$C_3^1$	$C_3^1$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3^1$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$E$	$C_3^2$	$C_3^1$
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$C_3^1$	$E$	$C_3^2$
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$C_3^2$	$C_3^1$	$E$

## 1.2. Подгруппа, прямое произведение групп, изоморфизм и гомоморфизм

Если в группе  $G$  имеется подмножество элементов  $H$ , образующее группу с тем же законом умножения, что и в группе  $G$ , то подмножество  $H$  называется *подгруппой* группы  $G$ . Любая группа имеет тривиальную подгруппу, состоящую из одного единичного элемента. В дальнейшем под подгруппой мы будем подразумевать нетривиальную подгруппу. Например, в группе  $\pi_3$  такой подгруппой является группа перестановок  $\pi_2$  любых двух объектов из имеющихся трех для группы  $\pi_3$ .

Количество элементов в группе называется ее *порядком*, который может быть как конечным, так и бесконечным. В зависимости от этого группы делят на конечные и бесконечные.

Пусть две конечные группы  $G$  и  $F$  не содержат общих элементов, кроме единичного, и имеют порядки  $g$  и  $f$  соответственно. Если элементы группы  $G$  коммутируют с элементами группы  $F$ , то множество произведений  $G_a F_b$  образует группу порядка  $gf$ . Действительно, в силу указанного условия коммутативности произведение любых двух элементов из полученного множества принадлежит этому же множеству:

$$G_1 F_1 \cdot G_2 F_2 = G_1 G_2 \cdot F_1 F_2 = G_3 F_3.$$

Легко показать выполнение и других групповых постулатов. Полученная группа обозначается как  $G \times F$  и называется *прямым произведением* групп  $G$  и  $F$ . При более строгом определении прямого произведения дополнительно полагается, что  $G$  и  $F$  — это подгруппы некоторой абстрактной общей группы, в смысле которой и понимаются произведения  $G_a F_b$ .

Простым примером прямого произведения групп является группа  $\pi_k \times \pi_n$ , где элементы групп  $\pi_k$  и  $\pi_n$  действуют на разные множества объектов. Менее тривиален случай использования прямого произведения при рассмотрении группы симметрии равностороннего треугольника, которая обычно обозначается как  $D_{3h}$  и представляется в виде  $C_{3v} \times C_S$ . Абельева группа  $C_S$  имеет два преобразования симметрии:  $E$  — тождественное преобразование и  $\sigma_h$  — отражение в плоскости треугольника.

Операция симметрии  $\sigma_h$  отсутствует для изображенной на рис. 1.1 фигуры из-за наличия отрезка прямой, опущенного ортогонально плоскости треугольника в его геометрический центр. Нетрудно показать, что эта операция коммутирует с операциями группы  $C_{3v}$ , что необходимо для построения указанного прямого произведения.

Перейдем к рассмотрению понятий изоморфизма и гомоморфизма. Две группы одинакового порядка  $G$  и  $F$  являются *изоморфными*, если между их элементами можно установить такое взаимно однозначное соответствие, при котором выполняется условие: если элементу  $G_a$  соответствует элемент  $F_a$ , а элементу  $G_b$  соответствует элемент  $F_b$ , то элементу  $G_a G_b$  соответствует элемент  $F_a F_b$ . Другими словами, установленное взаимно однозначное соответствие должно сохраняться при умножении элементов внутри групп.

Изоморфные группы тождественны с точки зрения их абстрактных групповых свойств, хотя физический смысл их элементов может быть различным. Примером таких групп являются геометрическая группа  $C_{3v}$  и группа перестановок  $\pi_3$ , поскольку каждую геометрическую операцию можно соотнести с соответствующей перестановкой номеров вершин в равностороннем треугольнике (табл. 1.2). Этот результат — частный случай *теоремы Кели*, согласно которой любая конечная группа порядка  $n$  изоморфна подгруппе группы перестановок  $\pi_n$ . Поскольку число подгрупп в группе  $\pi_n$  конечно, то из этой теоремы сразу следует конечность числа различных неизоморфных групп порядка  $n$ .

Таблица 1.2

Изоморфное соответствие между элементами групп  $C_{3v}$  и  $\pi_3$ 

$C_{3v}$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$\pi_3$	(1) (2) (3)	(132)	(123)	(1) (23)	(2) (13)	(3) (12)

Группа  $G$  гомоморфно отображается на группу  $F$ , если каждому элементу группы  $G$  ставится в соответствие один элемент группы  $F$ , в то время как каждому элементу группы  $F$  может соответствовать или один, или более одного элемента группы  $G$ , причем выполняется условие: если элементу  $G_a$  соответствует элемент  $F_a$ , а элементу  $G_b$  соответствует элемент  $F_b$ , то элементу  $G_a G_b$  соответствует элемент  $F_a F_b$ .

Легко видеть, что группа  $D_{3h}$  гомоморфно отображается на группу перестановок  $\pi_3$ , если с каждой геометрической операцией сопоставлять соответствующую перестановку номеров вершин в равностороннем треугольнике. При этом каждой операции группы перестановок будут соответствовать две операции геометрической группы. Например, тождественной перестановке соответствуют элементы  $E$  и  $\sigma_h$ .

### 1.3. Смежные классы, полупрямое произведение групп

Пусть конечная группа  $G$  порядка  $g$  имеет подгруппу  $H$  порядка  $h$ . Выберем не принадлежащий  $H$  элемент  $G_1$  группы  $G$  и умножим на него слева все элементы  $H$ . В результате получим некоторое множество  $h$  элементов, которое обозначим  $G_1 H$ . Ни один элемент из  $G_1 H$  не принадлежит  $H$ . Действительно, в противном случае для некоторых элементов  $H_a, H_b \in H$  будет выполняться равенство  $G_1 H_a = H_b$  или  $G_1 = H_b H_a^{-1}$ . То есть  $G_1 \in H$ , что невозможно. Теперь возьмем элемент  $G_2$  группы  $G$ , который не принадлежит множествам  $H$  и  $G_1 H$ , и образуем множество  $G_2 H$ . Нетрудно показать, что все три множества не имеют общих элементов. Аналогично введем множество  $G_3 H$  и так до тех пор, пока не исчерпаем все элементы группы  $G$ . При этом последние будут разбиты на  $m$  множеств:

$$H, G_1 H, G_2 H, \dots, G_{m-1} H. \quad (1.11)$$

Следовательно, выполняется условие  $g = mh$ , определяющее теорему Лагранжа: порядок подгруппы конечной группы является делителем порядка этой группы. Отсюда следует, что группа, порядок которой является простым числом, не имеет нетривиальных подгрупп. Можно показать, что такая группа обязательно циклическая.

Разбиение элементов группы  $G$  на множества (1.11) однозначно определяется заданием ее подгруппы  $H$ , так как любой элемент множества  $G_k H$  ( $k = 1, 2, \dots, m-1$ ) можно использовать вместо элемента  $G_k$ . Множества (1.11) называются левыми смежными классами по подгруппе  $H$ . Число таких классов называется индексом подгруппы. Аналогично в таком же количестве можно ввести и правые смежные

классы. Кроме  $H$ , ни один из смежных классов не образует подгруппы, так как не содержит единичного элемента.

Рассмотрим разбиение на смежные классы элементов группы  $\pi_3$  по ее подгруппе  $\pi_2$ , включающей элементы  $(1)(2)(3)$  и  $(1)(23)$ . Индекс подгруппы равен трем, и, следовательно, имеется три смежных класса. Соответственно для левых и правых смежных классов получаем

$$\begin{array}{ll} \pi_2: (1)(2)(3), (1)(23) & \pi_2: (1)(2)(3), (1)(23) \\ (2)(13)\pi_2: (2)(13), (132) & \pi_2(2)(13): (2)(13), (123) \\ (3)(12)\pi_2: (3)(12), (123) & \pi_2(3)(12): (3)(12), (132) \end{array} \quad (1.12)$$

Хорошо видно, что левые и правые смежные классы не совпадают.

Если в группе  $G$  левые и правые смежные классы по ее подгруппе  $H$  совпадают, то есть

$$G_k H = H G_k \quad (1.13)$$

для любого  $k$ , то такая подгруппа называется *инвариантной*. Легко показать, что множество  $h$  элементов  $G_a H G_a^{-1}$  образует группу при любом фиксированном  $G_a \in G$  и, следовательно, подгруппу группы  $G$ . Такая подгруппа называется *подобной* подгруппе  $H$ . Из (1.13) следует

$$G_a H G_a^{-1} = H, \quad (1.14)$$

то есть все подобные подгруппы для инвариантной подгруппы совпадают с ней самой. Группа, не имеющая инвариантной подгруппы, называется *простой*.

Ранее мы ввели понятие группы  $G \times F$ , являющейся прямым произведением двух групп, не имеющих общих элементов, кроме единичного. Для этого требуется коммутативность элементов группы  $G$  с элементами группы  $F$ . Это слишком жесткое условие для рассматриваемых в этой книге приложений. Его можно серьезно ослабить, используя понятие *полупрямого произведения*  $Y = G \wedge F$ . Оказывается, парные произведения  $G_a F_b$  образуют группу и при замене условия коммутации элементов группы  $G$  с элементами группы  $F$  на значительно более слабое условие вида

$$F_a G F_a^{-1} = G, \quad (1.15)$$

где  $F_a$  пробегает все элементы группы  $F$ . То есть группа  $G$  должна являться инвариантной подгруппой группы  $Y$ . При этом группа  $F$  называется *фактор-группой* по инвариантной подгруппе  $G$ .

В качестве примера инвариантной подгруппы рассмотрим состоящую из трех элементов  $E, C_3, C_3^2$  подгруппу  $C_3$  в группе  $C_{3v}$ . Нетрудно показать, что, хотя элементы отражения  $\sigma_v^{(k)}$  в группе  $C_{3v}$  не коммутируют с элементами подгруппы  $C_3$ , левые и правые смежные классы по этой подгруппе совпадают и имеют вид

$$E, C_3, C_3^2; \quad \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}.$$

В результате группа  $C_{3v}$  представима в виде  $C_3 \wedge C_S$ , где фактор-группа  $C_S$  состоит из тождественного элемента  $E$  и какого-либо одного из трех элементов отражения  $\sigma_v^{(k)}$ .

#### 1.4. Классы сопряженных элементов

Два элемента  $A$  и  $B$  группы  $G$  называются *сопряженными*, если найдется такой элемент  $Q \in G$ , что  $A = QBQ^{-1}$ . Покажем, что если элементы  $A$  и  $B$  сопряжены с некоторым элементом  $C$ , то  $A$  и  $B$  сопряжены между собой. Действительно, из  $A = QCQ^{-1}$  следует  $C = Q^{-1}AQ$ . Тогда  $B = PCP^{-1} = PQ^{-1}AQ^{-1} = (PQ^{-1})A(PQ^{-1})^{-1}$ . То есть элементы  $A$  и  $B$  сопряжены между собой. Из этого свойства следует, что элементы группы разбиваются на множества сопряженных друг с другом элементов. Такие множества называются *классами группы*. Класс определяется заданием любого своего элемента  $A$ , так как остальные элементы класса можно получить, вычисляя выражения  $QAQ^{-1}$ , где  $Q$  пробегает все элементы группы. Естественно, что при этом некоторые элементы класса повторяются.

В качестве примера рассмотрим группу  $C_{3v}$ . Используя табл. 1.1, нетрудно показать, что ее шесть элементов образуют следующие три класса:

$$E; C_3, C_3^2; \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}.$$

Определение класса сопряженных элементов позволяет дать простую трактовку условия (1.15), определяющего инвариантную подгруппу  $G$  в группе  $Y$ . Действительно, это условие означает, что классы сопряженных элементов группы  $Y$ , включающие элементы подгруппы  $G$ , должны целиком принадлежать этой подгруппе.

Классы сопряженных элементов обладают следующими свойствами:

1. Единичный элемент образует класс.
2. Все классы, кроме класса из единичного элемента, не являются подгруппами.
3. Каждый элемент абелевой группы образует класс.
4. Количество элементов в классе является делителем порядка группы.

## Глава 2

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУПП

#### 2.1. Линейные векторные пространства

Рассмотрим множество  $L$ , элементы которого  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ , ... можно умножать на произвольное комплексное число  $\alpha$  и складывать друг с другом, причем

$$1) \text{ если } \mathbf{x}, \mathbf{y} \in L, \text{ то } \alpha\mathbf{x} \text{ и } \mathbf{x} + \mathbf{y} = \mathbf{y} + \mathbf{x} \in L, \quad (2.1)$$

$$2) (\alpha + \beta)\mathbf{x} = \alpha\mathbf{x} + \beta\mathbf{x}, \quad (2.2)$$

$$3) (\alpha\beta)\mathbf{x} = \alpha(\beta\mathbf{x}), \quad (2.3)$$

$$4) 1\mathbf{x} = \mathbf{x}, \quad (2.4)$$

$$5) \alpha(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \alpha\mathbf{x} + \alpha\mathbf{y}, \quad (2.5)$$

6) имеется нулевой элемент  $\mathbf{0}$  такой, что  $\mathbf{x} + \mathbf{0} = \mathbf{x}$  для всех  $\mathbf{x} \in L$ .

Такое множество называется *линейным векторным пространством*. Легко видеть, что  $L$  образует абелеву группу относительно операции «сложения».

Линейное векторное пространство размерности  $n$  будем обозначать  $L_n$ . В таком пространстве можно найти  $n$  линейно независимых векторов, а любые  $n + 1$  векторы будут линейно зависимыми. Следовательно, в  $L_n$  можно указать  $n$  линейно независимых базисных векторов  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ , через которые произвольный вектор  $\mathbf{x} \in L_n$  представляется в виде  $\mathbf{x} = x_i \mathbf{e}_i$ . Величины  $x_i$  называются *компонентами* вектора  $\mathbf{x}$ . Если эти величины комплексны (вещественны), то  $L_n$  — комплексное (вещественное) пространство.

Рассмотрим преобразование от одной системы базисных векторов к другой:

$$\mathbf{e}'_k = S_{ik} \mathbf{e}_i. \quad (2.6)$$

Здесь  $S_{ik}$  — неособенная матрица преобразования от старого базиса  $\mathbf{e}_i$  к новому базису  $\mathbf{e}'_k$ . Подчеркнем, что суммирование в правой части (2.6) осуществляется по первому индексу матрицы преобразования. В результате

$$\mathbf{x} = x_i \mathbf{e}_i = x'_k \mathbf{e}'_k = x'_k S_{ik} \mathbf{e}_i, \quad (2.7)$$

и для компонент вектора  $\mathbf{x}$  получим следующий закон преобразования:

$$x_i = S_{ik} x'_k, \text{ или } \mathbf{x} = S \mathbf{x}', \quad (2.8)$$

причем суммирование в правой части (2.8) осуществляется уже по второму индексу матрицы преобразования, что соответствует обычным правилам умножения матрицы на вектор.

Рассмотрим теперь соотношение

$$\mathbf{y} = A\mathbf{x}, \quad \mathbf{x}, \mathbf{y} \in L_n, \quad (2.9)$$

где отображение  $A$  можно рассматривать как оператор, который, действуя на вектор  $\mathbf{x}$  пространства  $L_n$ , преобразует его в вектор  $\mathbf{y}$  того же пространства.

Нас будут интересовать только линейные операторы.

Говорят, что  $A$  — *линейный оператор*, если

$$1) A(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = A\mathbf{x} + A\mathbf{y};$$

$$2) A(\alpha\mathbf{x}) = \alpha A\mathbf{x}.$$

Когда отображение, задаваемое оператором  $A$ , взаимно однозначно, существует обратный оператор  $A^{-1}$ , такой, что

$$AA^{-1} = A^{-1}A = 1, \quad (2.10)$$

где тождественный оператор  $1$  оставляет все векторы неизменными. Заметим, что в определении операторов отсутствует система координат, то есть операторы имеют *внутренний* смысл. В конкретном базисе линейный оператор записывается в виде матрицы

$$y_i = A_{ik}x_k, \quad (2.11)$$

где матрица  $A_{ik}$  определяется согласно действию оператора на базисные векторы

$$A\mathbf{e}_i = A_{ki}\mathbf{e}_k. \quad (2.12)$$

Аналогично (2.6) при определении действия на базисные векторы суммирование в правой части осуществляется по первому индексу матрицы оператора  $A$ . При этом суммирование в правой части (2.11) получается уже по второму индексу матрицы оператора, что соответствует обычным правилам умножения матрицы на вектор.

Перепишем соотношение (2.9) в штрих-системе базисных векторов:

$$\mathbf{y}' = A'\mathbf{x}'. \quad (2.13)$$

Учитывая, что  $\mathbf{x} = S\mathbf{x}'$  и  $\mathbf{y} = S\mathbf{y}'$ , получаем следующую связь между матрицами  $A'$  и  $A$ :

$$A' = S^{-1}AS. \quad (2.14)$$

Введем теперь *метрику* в пространстве  $L$ . Для этого каждой паре векторов  $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in L$  поставим в соответствие комплексное число  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , называемое *скалярным произведением* этих векторов. Требуется, чтобы это число удовлетворяло следующим условиям:

$$1) (\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{y}, \mathbf{x})^*, \quad (2.15)$$

$$2) (\mathbf{x}, \alpha\mathbf{y}) = \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (2.16)$$

$$3) (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}_1, \mathbf{y}) + (\mathbf{x}_2, \mathbf{y}), \quad (2.17)$$

$$4) (\mathbf{x}, \mathbf{x}) \geq 0, \text{ причем } (\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 0 \text{ только в том случае, если } \mathbf{x} = 0. \quad (2.18)$$

Вещественное число  $(\mathbf{x}, \mathbf{x})$  называется *квадратом нормы* (или *квадратом длины*) вектора  $\mathbf{x}$ . При введении величины  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  не использовался базис. Поэтому эта величина является внутренним свойством векторов  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$ . Пространство, в котором определено скалярное произведение, называется *унитарным пространством*.

Два вектора в унитарном пространстве ортогональны друг другу, если их скалярное произведение равно нулю. Говорят, что в унитарном пространстве введен *ортонормированный базис*, если все базисные векторы имеют единичную норму и ортогональны друг другу, то есть

$$(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}. \quad (2.19)$$

Через скалярное произведение можно определить *расстояние*  $|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$  между двумя векторами:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{y}|^2 = (\mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (2.20)$$

Говорят, что последовательность векторов  $\mathbf{x}_n \in L$  *сходится* или является *фундаментальной последовательностью*, если

$$\lim_{m, n \rightarrow \infty} |\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n| = 0. \quad (2.21)$$

Нас будут интересовать линейные пространства с конечным или счетным базисом. В последнем случае будет накладываться дополнительное требование *полноты* пространства  $L$ . Это означает, что для любой фундаментальной последовательности существует  $\mathbf{x} \in L$ , к которому она сходится. Полное унитарное пространство называется *гильбертовым пространством*. Естественно, что унитарные пространства конечной размерности с необходимостью полны.

Рассмотрим теперь понятия сопряженного, самосопряженного и унитарного операторов в унитарном пространстве  $L_n$ . Оператор  $A^+$  называется *сопряженным* с линейным оператором  $A$ , если для всех  $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in L_n$

$$(A\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, A^+\mathbf{y}). \quad (2.22)$$

В ортонормированном базисе из (2.22) следует

$$(A^+)_{ij} = (A_{ji})^*,$$

то есть матрица сопряженного оператора является комплексно-сопряженной и транспонированной по отношению к матрице оператора  $A$ .

Оператор  $A$  называется *самосопряженным* или *эрмитовым*, если  $A^+ = A$ . То есть для всех  $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in L_n$

$$(A\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, A\mathbf{y}). \quad (2.23)$$

В ортонормированном базисе эрмитов оператор представляется эрмитовой матрицей, которая удовлетворяет выражению, следующему из (2.22) при условии  $A^+ = A$ . В вещественном пространстве эта матрица является симметричной.

Оператор  $U$  называется *унитарным*, если для всех  $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in L_n$

$$(U\mathbf{x}, U\mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (2.24)$$

то есть унитарное преобразование векторов сохраняет метрику. В ортонормированном базисе оператор  $U$  представляется унитарной матрицей, удовлетворяющей условию  $U^+U = UU^+ = 1$ . В вещественном пространстве такое преобразование векторов называется *ортogonalным*. Его матрица  $O$  в ортонормированном базисе удовлетворяет условию ортогональности  $\tilde{O}O = 1$ , где  $\tilde{O}$  — транспонированная матрица.

## 2.2. Операторы в конфигурационном и функциональном пространствах

Рассмотрим изолированную систему  $n$  взаимодействующих материальных точек. Набор их пространственных координат образует конфигурационное пространство системы размерности  $3n$ . Пусть  $x$  — точка этого пространства. В классической механике система характеризуется своей траекторией  $x(t)$  в конфигурационном пространстве. В квантовой механике состояние системы задается волновой функцией  $\Psi(x, t)$ , являющейся вектором в функциональном гильбертовом пространстве. Мы ограничимся функциональными пространствами  $L$  с конечным или счетным базисом, что соответствует рассмотрению связанных состояний квантовой системы.

Предположим, что оператор  $R$  определяет некоторое неособенное преобразование координат конфигурационного пространства

$$x' = Rx. \quad (2.25)$$

Если  $\Psi(x') \in L$ , то это преобразование можно сопоставить с линейным оператором  $P_R$  в функциональном пространстве  $L$  согласно следующему соотношению:

$$\Psi(x') = \Psi(Rx) = \Phi(x) \equiv P_R \Psi(x). \quad (2.26)$$

Заметим, что в (2.26) и в дальнейшем опущена зависимость от времени, что не принципиально для рассматриваемых здесь результатов. Разложим функции  $\Psi(x)$  и  $\Phi(x)$  по ортонормированному базису:

$$\Psi(x) = c_n \varphi_n(x), \quad \Phi(x) = b_m \varphi_m(x). \quad (2.27)$$

Тогда из (2.26) нетрудно получить, что

$$P_{kl}(R)c_l = b_k, \quad (2.28)$$

где матрица  $P_{kl}(R)$  оператора  $P_R$  определяется действием последнего на базисные орты:

$$P_R \varphi_l(x) = P_{kl} \varphi_k(x). \quad (2.29)$$

Аналогично (2.6) и (2.12) при определении действия оператора  $P_R$  на базисные орты суммирование в правой части (2.29) осуществляется по первому индексу матрицы  $P_{kl}(R)$ . При этом суммирование в правой части (2.28) получается уже по второму индексу матрицы оператора, что соответствует обычным правилам умножения матрицы на вектор.

**Теорема.** Если преобразование  $R$  в конфигурационном пространстве системы не изменяет характеризующую эту систему физическую величину  $A(x)$ , то соответствующий этой величине линейный оператор в функциональном пространстве системы коммутирует с оператором  $P_R$ :

$$[A(x), P_R] = 0. \quad (2.30)$$

*Доказательство.* Линейный оператор  $A(x)$  можно определить, задавая его действие на произвольную функцию  $\psi(x) \in L$ :

$$A(x)\psi(x) = \phi(x). \quad (2.31)$$

После преобразования  $R$  вместо (2.31) получим  $A(Rx)\psi(Rx) = \phi(Rx)$ , или

$$P_R^{-1}A(Rx)P_R\psi(x) = \phi(x). \quad (2.32)$$

С учетом определения (2.31) для оператора  $A(x)$  из (2.32) следует

$$P_R^{-1}A(Rx)P_R = A(x). \quad (2.33)$$

Так как преобразование  $R$  не изменяет величину  $A(x)$ , то для этой величины и соответствующего ей линейного оператора выполняется соотношение  $A(Rx) = A(x)$ . Поэтому из (2.33) следует искомый результат.

Обратим внимание на то обстоятельство, что при доказательстве этой теоремы вводились преобразования  $R$  и  $P_R$  объекта при неизменной системе координат, в то время как в предыдущем разделе рассматривалось изменение матрицы линейного оператора при преобразовании системы координат. С учетом этого обстоятельства формулы (2.14) и (2.33) соответствуют друг другу, так как преобразование объекта при неизменной системе координат можно рассматривать как обратное преобразование системы координат при неизменном объекте.

Данная теорема позволяет очень просто доказывать коммутацию некоторых операторов. Например, как мы увидим в главе 4, оператор компоненты углового момента  $J_\alpha$  по оси  $\alpha$  декартовой лабораторной системы координат с точностью до постоянного множителя определяется оператором бесконечно малого поворота относительно этой оси. Так как при таком повороте квадрат углового момента  $\mathbf{J}^2$  сохраняется, то

$$[\mathbf{J}^2, J_\alpha] = 0. \quad (2.34)$$

Но наиболее интересны следствия теоремы, когда в качестве оператора  $A(x)$  выбирается гамильтониан  $H(x)$  квантовой системы. В этом случае оператор  $P_R$  имеет с гамильтонианом общие собственные функции и соответствует сохраняющейся величине. Говорят, что этот оператор задает *преобразование симметрии* квантовой системы. Его собственные значения дают хорошие квантовые числа, или *индексы симметрии*, стационарных состояний. Набор таких операторов  $P_R$  образует *группу симметрии квантовой системы*. При этом надо иметь в виду, что различные операторы в этой группе обычно не коммутируют друг с другом и поэтому не имеют общей системы собственных функций. Как в этом случае характеризовать симметрию стационарных состояний, будет рассмотрено в разделе 2.4.

### 2.3. Представления групп

Гомоморфное отображение группы  $G$  на группу квадратных матриц одинаковой размерности называется *представлением* этой группы. Размерность матриц называется *размерностью представления*. Итак, каждому элементу  $A$  группы  $G$  соответствует матрица  $\Gamma(A)$ , причем произведению элементов группы  $AB = C$  соответствует произведение матриц, проводимое по обычным формулам матричной алгебры:

$$\Gamma_{ik}(A)\Gamma_{kl}(B) = \Gamma_{il}(C). \quad (2.35)$$

Если отображение группы  $G$  на  $\Gamma(A)$  является изоморфным, то представление  $\Gamma(A)$  называется *точным*.

В квантовой механике представления обычно возникают при определении действия преобразований симметрии на волновые функции из некоторого гильбертова пространства. Пусть  $\Psi_0 \in L$ , тогда элемент  $A$  группы  $G$  переводит эту функцию в  $\Psi_A = A\Psi_0 \in L$ . Если  $A$  пробегает все элементы группы, то число построенных функций равно порядку группы  $g$ . Однако среди них могут быть линейно зависимые функции. Предположим, что число линейно независимых функций  $\Psi_i$  равно  $f \leq g$ . Тогда под действием элементов группы они должны преобразовываться друг через друга, то есть

$$A\Psi_i = \Gamma_{ki}(A)\Psi_k, \quad (2.36)$$

где коэффициенты  $\Gamma_{ki}(A)$  образуют квадратную матрицу размерности  $f$ . Как и в (2.29), суммирование в правой части в (2.36) осуществляется по первому индексу матрицы. При этом произведению  $AB$  соответствует матрица, являющаяся произведением матриц  $\Gamma(A)\Gamma(B)$ , так как

$$AB\Psi_k = A(\Gamma_{ik}(B)\Psi_i) = \Gamma_{li}(A)\Gamma_{ik}(B)\Psi_l = [\Gamma(A)\Gamma(B)]_{lk} \Psi_l.$$

Таким образом, матрицы  $\Gamma(A)$  образуют  $f$ -мерное представление группы  $G$ . Набор  $f$  функций  $\Psi_i$ , на которых определены матрицы  $\Gamma(A)$ , называется *базисом представления*.

Рассмотрим неособенное линейное преобразование базисных векторов

$$\Psi'_i = S_{ki}\Psi_k. \quad (2.37)$$

Согласно (2.15) матрицы представления  $\Gamma(A)$  переходят при этом в матрицы

$$\Gamma'(A) = S^{-1}\Gamma(A)S. \quad (2.38)$$

Представления, связанные между собой соотношением (2.38), называются *эквивалентными*, а преобразование представления к эквивалентному виду называется *подобным преобразованием*. Очевидно, что существует бесконечное множество подобных преобразований и соответствующих им эквивалентных представлений. Оказывается, среди эквивалентных представлений любой конечной группы всегда имеется *унитарное представление*, то есть представление, реализуемое набором унитарных матриц. Но надо иметь в виду, что в физической задаче обычно используется целый ряд групп и из этого не следует, что представления даже конечных групп одновременно могут быть приведены к унитарному виду. Тем не менее представления в физических приложениях в подавляющем большинстве случаев являются унитарными в силу унитарности самих операторов симметрии. В дальнейшем будут рассматриваться именно такие представления, если специально не оговаривается обратное.

Представление  $\Gamma$  группы  $G$  называется *приводимым*, если существует подобное преобразование, приводящее все матрицы этого представления к блочно-диагональной форме:

$$\Gamma'(A) = S^{-1}\Gamma(A)S = \begin{array}{c|c|c|c} \Gamma^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & \Gamma^{(2)} & \dots & 0 \\ \hline 0 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & 0 & \dots & \Gamma^{(m)} \end{array}. \quad (2.39)$$

В результате представление разбивается на *прямую сумму* представлений меньшей размерности, что записывается в виде

$$\Gamma \doteq \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \dots + \Gamma^{(m)}. \quad (2.40)$$

Приводимость представления означает, что с помощью линейного преобразования базисных векторов исходное пространство разбивается на прямую сумму подпространств, каждое из которых преобразуется по некоторому представлению  $\Gamma^{(\alpha)}$  группы  $G$ . То есть операторы группы  $G$  преобразуют векторы только внутри каждого подпространства, не смешивая их с векторами других подпространств.

Если не существует преобразования, приводящего все матрицы представления  $\Gamma$  группы  $G$  к блочно-диагональной форме, то такое представление называется *неприводимым*. Неприводимые представления конечных групп обладают следующими свойствами:

1. Число неэквивалентных неприводимых представлений равно числу классов сопряженных элементов.

2. Сумма квадратов размерностей неэквивалентных неприводимых представлений равна порядку группы, то есть

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_p^2 = g, \quad (2.41)$$

где  $f_\alpha$  — размерность неприводимого представления  $\alpha$ .

3. Размерность неприводимого представления является делителем порядка группы.

4. Для матричных элементов неприводимых представлений справедливы соотношения ортогональности вида

$$\sum_A \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(A) \Gamma_{lm}^{(\beta)}(A) = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}, \quad (2.42)$$

$$\sum_{\alpha, i, k} \frac{f_\alpha}{g} \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(A) \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(B) = \delta_{AB}. \quad (2.43)$$

Суммирование в (2.42) проводится по всем  $g$  элементам группы, а в (2.43) суммируются все  $f_\alpha^2$  членов матрицы  $\Gamma^{(\alpha)}(A)$  для каждого неприводимого представления. В соответствии с равенством (2.41) общее число членов в сумме (2.43) также равно  $g$ .

Как следует из первых двух свойств, неприводимые представления абелевых групп одномерны, а их число равно порядку группы.

### 2.4. Характеры, разложение приводимых представлений

Пусть имеется представление  $\Gamma$  группы  $G$ . Обозначаемая как  $\chi(A)$  сумма диагональных элементов матрицы  $\Gamma(A)$  называется *характером* операции  $A$  в представлении  $\Gamma$ :

$$\chi(A) = \Gamma_{ii}(A). \quad (2.44)$$

Характеры эквивалентных представлений совпадают, так как

$$(S^{-1}\Gamma(A)S)_{ii} = (S^{-1})_{ik}\Gamma_{km}(A)S_{mi} = \delta_{mk}\Gamma_{km}(A) = \Gamma_{kk}(A).$$

Таким образом, задание представлений их характерами не различает эквивалентных представлений. Это очень удобно для физических приложений, поскольку в них обычно необходимо отобрать именно неэквивалентные представления.

Так как элементы одного класса связаны между собой соотношением, подобным (2.38), их характеры должны совпадать. То есть число различных характеров представления не превышает числа классов группы. Для характеров неприводимых представлений из выражения (2.42) нетрудно получить следующее соотношение ортогональности:

$$\sum_A \chi^{(\alpha)}(A) \chi^{(\beta)*}(A) = g \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.45)$$

Учитывая, что характеры элементов одного класса одинаковы, соотношение (2.45) можно переписать в виде

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\beta)*}(C) = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.46)$$

где сумма берется по всем классам  $C$  группы, а  $g(C)$  — число элементов в классе  $C$ .

Величины  $u_{C\alpha} = \sqrt{g_C/g} \chi^{(\alpha)}(C)$  образуют квадратную матрицу, так как количество классов равно количеству неприводимых представлений. Тогда вместо (2.46) имеем  $u_{C\alpha}^* u_{C\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ , что совпадает с условием унитарности  $u^+ u = 1$  матрицы  $u$ . Используя эквивалентное условие унитарности  $u u^+ = 1$ , получаем еще одно соотношение ортогональности для характеров неприводимых представлений:

$$\sum_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(C_i) \chi^{(\alpha)*}(C_k) = \frac{g}{g(C_i)} \delta_{ik}. \quad (2.47)$$

Характеры всех неэквивалентных неприводимых представлений выписываются в строках таблицы, столбцы которой обозначаются классами группы. В качестве примера в табл. 2.1 приведены характеры неприводимых представлений для групп  $C_{3v}$  и  $C_S$ . Вместо символа класса стоит один из его элементов, а цифра перед ним указывает число элементов в классе (если оно отлично от единицы). В строках сначала располагаются одномерные представления, причем в первой строке — полносимметричное, или *единичное, представление* (представление  $A_1$  для группы  $C_{3v}$  и представление  $A'$  для группы  $C_S$ ), затем двумерные и т. д.

Таблица 2.1

Характеры неприводимых представлений групп  $C_{3v}$  и  $C_S$ 

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$C_S$	$E$	$\sigma$
$A_1$	1	1	1	$A'$	1	1
$A_2$	1	1	-1	$A''$	1	-1
$E$	2	-1	0			

Пусть задано некоторое приводимое представление  $\Gamma$ . Допустим, что с помощью подобного преобразования (2.39) мы его разложили на неприводимые представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ :

$$\Gamma \doteq \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} \Gamma^{(\alpha)}, \quad (2.48)$$

где целое число  $a^{(\alpha)}$  учитывает, что одно и то же неприводимое представление может входить в представление  $\Gamma$  несколько раз. Принимая во внимание, что подобное преобразование не меняет характера представления, имеем

$$\chi^{(\Gamma)}(A) = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} \chi^{(\alpha)}(A). \quad (2.49)$$

Умножим (2.49) на  $\chi^{(\beta)}(A)^*$  и просуммируем по всем элементам группы. Используя соотношение ортогональности (2.45), получаем выражение

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_A \chi^{(\Gamma)}(A) \chi^{(\alpha)}(A)^*, \quad (2.50)$$

которое удобнее применять в виде

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_C g(C) \chi^{(\Gamma)}(C) \chi^{(\alpha)}(C)^*. \quad (2.51)$$

Достаточно очевидно, что неприводимое представление группы является, вообще говоря, приводимым представлением ее подгруппы. Действительно, при переходе к подгруппе выпадает часть преобразований, смешивающих векторы внутри неприводимого представления группы. Процесс распада неприводимых представлений группы при переходе к ее подгруппе называется *редукцией на подгруппе*. Например, редукция неприводимых представлений группы  $C_{3v}$  на любой из трех ее подгрупп  $C_S$  выглядит следующим образом:

$$A_1 \doteq A', \quad A_2 \doteq A'', \quad E \doteq A' + A''. \quad (2.52)$$

Следовательно, одномерные представления группы переходят в одномерные представления подгруппы, а двумерное представление распадается на два одномерных.

Вернемся к следствиям теоремы из раздела 2.2 и рассмотрим задачу о стационарных связанных состояниях изолированной системы  $n$  взаимодействующих материальных точек:

$$H(x)\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (2.53)$$

Пусть имеется преобразование  $R$  в конфигурационном пространстве системы, оставляющее инвариантным ее гамильтониан. Тогда с учетом соотношения (2.33) при

$A = H$  из (2.53) следует, что функция  $P_R \Psi(x)$  также принадлежит собственному числу  $E$ . Это означает, что каждое собственное значение можно сопоставить с одним из неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана. Размерность неприводимого представления определяет степень вырождения собственного значения, а тип неприводимого представления и является тем индексом, который характеризует симметрию стационарных состояний, отвечающих этому собственному значению. При понижении группы симметрии до некоторой ее подгруппы происходит процесс редукции на подгруппе, что означает расщепление энергетических уровней с одновременным понижением степени их вырождения. Здесь следует заметить, что в принципе возможно совпадение собственных значений гамильтониана, отвечающих разным неприводимым представлениям его группы симметрии (так называемое *случайное вырождение*, то есть вырождение, не обусловленное данной симметрией). Однако вероятность такого совпадения чрезвычайно мала, если только для этого нет особых причин. В частности, симметрия гамильтониана может быть более высокой, чем рассматриваемая.

В физических приложениях возникает также задача, обратная редукции на подгруппе. То есть надо определить, какие неприводимые представления группы  $G$  можно получить исходя из заданного неприводимого представления ее подгруппы  $H$ . Ответ на этот вопрос дает *теорема взаимности Фробениуса*: приводимое представление  $\Gamma$  группы  $G$ , которое можно построить на базе неприводимого представления  $\Gamma^{(h)}$  ее подгруппы  $H$ , содержит каждое неприводимое представление  $\Gamma^{(\alpha)}$  группы  $G$  столько раз, сколько при редукции на подгруппе  $H$  в разложении представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  содержится представление  $\Gamma^{(h)}$ . Например, используя результаты (2.52) из неприводимых представлений группы  $C_S$  при расширении ее до группы  $C_{3v}$ , получаем следующие представления последней:

$$A' \rightarrow A_1 + E, \quad A'' \rightarrow A_2 + E. \quad (2.54)$$

### 2.5. Прямое произведение представлений, симметрическая степень

Рассмотрим два неприводимых представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  и  $\Gamma^{(\beta)}$  группы  $G$ , заданных соответственно на наборах базисных функций  $\Psi_i^{(\alpha)} (i = 1, 2, \dots, f_\alpha)$  и  $\Phi_k^{(\beta)}$  ( $k = 1, 2, \dots, f_\beta$ ). Составляя все возможные произведения  $\Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\beta)}$ , получим базис  $f_\alpha f_\beta$ -мерного представления группы  $G$ , которое обозначается как  $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$  и называется *прямым произведением представлений*  $\Gamma^{(\alpha)}$  и  $\Gamma^{(\beta)}$ . Матричные элементы прямого произведения представлений выражаются в виде произведений матричных элементов представлений  $\Gamma^{(\alpha)}$  и  $\Gamma^{(\beta)}$ :

$$Q \Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\beta)} = \sum_{m,n} \Gamma_{mi}^{(\alpha)}(Q) \Gamma_{nk}^{(\beta)}(Q) \Psi_m^{(\alpha)} \Phi_n^{(\beta)}. \quad (2.55)$$

Матрица  $\Gamma^{(\alpha \times \beta)}(Q)$  из (2.55) с четырехиндексными матричными элементами называется *прямым произведением матриц*  $\Gamma^{(\alpha)}(Q)$  и  $\Gamma^{(\beta)}(Q)$ , причем размерность

результатирующей матрицы равна произведению размерностей перемножаемых матриц. Очевидно, что в общем случае  $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)} \neq \Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\alpha)}$ , но эти два прямых произведения могут быть сведены друг к другу перестановкой строк и столбцов. Поэтому характеры матриц прямого произведения не зависят от порядка перемножения матриц исходных представлений, что легко получается и при вычислении этих характеров:

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(Q) = \sum_{i,k} \Gamma_{ii}^{(\alpha)}(Q) \Gamma_{kk}^{(\beta)}(Q) = \chi^{(\alpha)}(Q) \chi^{(\beta)}(Q), \quad (2.56)$$

то есть характер прямого произведения двух представлений равен произведению их характеров. В общем случае прямое произведение образует приводимое представление и его разложение определяется выражением (2.50) с  $\chi^{(\Gamma)}$  в виде (2.56).

Если перемножаемые представления совпадают, то  $\chi^{(\alpha \times \alpha)}(Q) = [\chi^{(\alpha)}(Q)]^2$ . Например, для группы  $C_{3v}$  имеем

$$E \times E \doteq A_1 + A_2 + E. \quad (2.57)$$

Для прямого произведения совпадающих представлений вместо базисных ортов  $\Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\alpha)}$  введем их следующие симметризованные комбинации:

$$\Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\alpha)} + \Psi_k^{(\alpha)} \Phi_i^{(\alpha)}, \quad \Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\alpha)} - \Psi_k^{(\alpha)} \Phi_i^{(\alpha)}.$$

Размерность пространства симметричных и антисимметричных комбинаций равна соответственно  $f_\alpha(f_\alpha + 1)/2$  и  $f_\alpha(f_\alpha - 1)/2$ . Если  $\Psi_i^{(\alpha)} = \Phi_i^{(\alpha)}$ , то есть совпадают базисы перемножаемых представлений, то все антисимметричные комбинации обращаются в нуль. Такое прямое произведение называется *симметрическим произведением*, а его размерность равна  $f_\alpha(f_\alpha + 1)/2$ . Характеры такого произведения, обозначаемые как  $[\chi^{(\alpha)}]^2(Q)$ , не равны произведению характеров перемножаемых представлений. Для них можно получить следующее выражение:

$$[\chi^{(\alpha)}]^2(Q) = \frac{1}{2} \chi^{(\alpha)}(Q^2) + \frac{1}{2} [\chi^{(\alpha)}(Q)]^2. \quad (2.58)$$

В частности, размерность симметрического произведения представления  $E$  группы  $C_{3v}$  равна трем, а в его разложении по сравнению с (2.57) отсутствует представление  $A_2$ .

Симметрическая степень  $n$  представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  возникает в интересующих нас физических приложениях в описании молекулярных *обертонных колебательных состояний*, образующихся при  $n$ -кратном возбуждении колебания типа  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Имеются формулы, связывающие характеры симметрической степени с характерами исходного представления. В частности,

$$\begin{aligned} [\chi^{(\alpha)}]^3(Q) &= \frac{1}{6} \chi^3(Q) + \frac{1}{2} \chi(Q) \chi(Q^2) + \frac{1}{3} \chi(Q^3), \\ [\chi^{(\alpha)}]^4(Q) &= \frac{1}{24} \chi^4(Q) + \frac{1}{4} \chi^2(Q) \chi(Q^2) + \frac{1}{3} \chi(Q) \chi(Q^3) + \frac{1}{8} \chi^2(Q^2) + \frac{1}{4} \chi(Q^4). \end{aligned} \quad (2.59)$$

При больших  $n$  вычисление по таким формулам становится очень громоздким. Но его можно существенно упростить для малых размерностей представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Понятно, что для одномерных представлений

$$[\chi]^{(n)}(Q) = \chi^n(Q). \quad (2.60)$$

Для двумерного представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  обозначим базисные функции как  $x, y$  и будем считать их компонентами некоторого вектора. Важно, что при любом преобразовании  $Q$  величины  $Qx$  и  $Qy$  преобразуются через  $x$  и  $y$  с помощью ортогональной матрицы, которую формально всегда можно интерпретировать как матрицу поворота или отражения пространства  $x, y$ . Повороту на угол  $\varphi_Q$ , соответствующему преобразованию  $Q$ , отвечает матрица

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi_Q & -\sin \varphi_Q \\ \sin \varphi_Q & \cos \varphi_Q \end{vmatrix} \quad (2.61)$$

с суммой диагональных элементов  $2 \cos \varphi_Q$ . Тогда из равенства

$$2 \cos \varphi_Q = \chi(Q)$$

получаем значение угла поворота для преобразования  $Q$ . Отражению в двумерном пространстве отвечает матрица

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (2.62)$$

с равной нулю суммой диагональных элементов. Если  $\chi(Q) = 0$ , то преобразование  $Q$  является или отражением, или поворотом на угол  $\varphi_Q = \pi/2$ , для которого сумма диагональных элементов также равна нулю. Чтобы выяснить это, достаточно рассмотреть величину  $\chi(Q^2)$ . Если она равна 2, то это отражение, а если  $-2$ , то поворот.

Симметрическая степень  $n$  двумерного представления есть представление с базисом

$$x^n, x^{n-1}y, \dots, xy^{n-1}, y^n. \quad (2.63)$$

Легко видеть, что в таком базисе характер операции отражения с матрицей (2.62) равен

$$[\chi]^{(n)}(Q) = \frac{1 + (-1)^n}{2}. \quad (2.64)$$

Для нахождения характера в базисе (2.63), отвечающего повороту, удобно перейти к сферическим компонентам  $x \pm iy$  двумерного вектора. При этом матрица поворота (2.61) диагональна:

$$\begin{vmatrix} \exp(i\varphi_Q) & 0 \\ 0 & \exp(-i\varphi_Q) \end{vmatrix}, \quad (2.65)$$

а базис (2.63) переписывается в виде

$$(x + iy)^n, (x + iy)^{n-1}(x - iy), \dots, (x + iy)(x - iy)^{n-1}, (x - iy)^n. \quad (2.66)$$

В таком базисе характер операции поворота с матрицей (2.65) равен

$$\exp(in\varphi_Q) + \exp[i(n-2)\varphi_Q] + \dots + \exp(-in\varphi_Q). \quad (2.67)$$

Откуда окончательно получаем

$$[\chi]^{(n)}(Q) = \frac{\sin[(n+1)\varphi_Q]}{\sin\varphi_Q}. \quad (2.68)$$

В качестве примера применения формул (2.64) и (2.68) приведем разложение на неприводимые представления для нескольких симметрических степеней представления  $E$  группы  $C_{3v}$ :

$$\begin{aligned} [E]^3 &\doteq A_1 + A_2 + E, \\ [E]^4 &\doteq A_1 + 2E, \\ [E]^5 &\doteq A_1 + A_2 + 2E. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Известны также формулы, полученные аналогичным путем для характеров симметрической степени  $n$  трехмерного представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Для преобразования  $Q$ , эквивалентного повороту в пространстве  $x, y, z$ ,

$$[\chi]^{(n)}(Q) = \frac{\sin \frac{(n+2)\varphi_Q}{2} \sin \frac{(n+1)\varphi_Q}{2}}{\sin \varphi_Q \sin \frac{\varphi_Q}{2}},$$

а для преобразования  $Q$ , эквивалентного повороту с отражением ортогонально оси поворота в пространстве  $x, y, z$ ,

$$[\chi]^{(n)}(Q) = (-1)^n \frac{\sin \frac{(n+2)\bar{\varphi}_Q}{2} \sin \frac{(n+1)\bar{\varphi}_Q}{2}}{\sin \bar{\varphi}_Q \sin \frac{\bar{\varphi}_Q}{2}}, \quad \bar{\varphi}_Q = \varphi_Q + \pi.$$

Поворот или поворот с отражением, формально соответствующий элементу  $Q$  в этих формулах, определяется следующим образом. Если координаты  $x, y, z$  реально не принадлежат представлению  $\Gamma^{(\alpha)}$  в рассматриваемой группе, то преобразование  $Q$  должно пониматься как соответствующее ему преобразование такой изоморфной группы, в которой координаты  $x, y, z$  принадлежат этому представлению. Например, для представления  $F_1$  точечных групп  $O$  и  $T_d$  (см. главу 5) необходимо выбирать преобразование из группы  $O$ , для представления  $F_2$  — из группы  $T_d$

## 2.6. Коэффициенты Клебша — Гордана

Разложение прямого произведения  $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$  на неприводимые представления

$$\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)} \doteq \sum_{\theta} a^{(\theta)} \Gamma^{(\theta)} \quad (2.70)$$

называется *рядом Клебша — Гордана*. Определим условия наличия в этом разложении единичного представления  $A$ , для которого  $\chi^{(A)}(Q) = 1$  при всех  $Q \in G$ :

$$a^{(A)} = \frac{1}{g} \sum_Q \chi^{(\alpha)}(Q) \chi^{(\beta)}(Q) = \delta_{\beta\alpha^*},$$

где  $\alpha^*$  обозначает представление, матричные элементы которого комплексно сопряжены матричным элементам представления  $\alpha$ . Такие представления называются *комплексно-сопряженными*. Итак, единичное представление содержится в разложении (2.70) только один раз и только тогда, когда перемножаемые представления являются комплексно-сопряженными. Для вещественных представлений единичное представление содержится лишь в прямом произведении неприводимого представления на самого себя.

Разложение (2.70) реализуется с помощью линейного преобразования от базисных функций  $\Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\beta)}$  к наборам базисных функций  $\phi_t^{(\theta)}$  для неприводимых представлений  $\theta$ :

$$\phi_t^{(a\theta)} = \sum_{i,k} \langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle \Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\beta)}. \quad (2.71)$$

Коэффициенты  $\langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle$  называются *коэффициентами Клебша — Гордана*. Индекс  $a$  различает представления  $\theta$  при их повторении в разложении (2.70). Для ортонормированных базисов коэффициенты Клебша — Гордана образуют унитарную матрицу. Обычно в физических приложениях эта унитарная матрица может быть выбрана вещественной, то есть для ее элементов выполняются следующие соотношения ортогональности:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \theta, t} \langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle \langle \alpha' i', \beta' k' | a\theta t \rangle &= \delta_{ii'} \delta_{kk'}, \\ \sum_{i, k} \langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle \langle \alpha i, \beta k | a'\theta' t' \rangle &= \delta_{aa'} \delta_{\theta\theta'} \delta_{tt'}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

В этом случае обратная матрица коэффициентов Клебша — Гордана равна транспонированной и преобразование, обратное (2.71), имеет вид

$$\Psi_i^{(\alpha)} \Phi_k^{(\beta)} = \sum_{a, \theta, t} \langle a\theta t | \alpha i, \beta k \rangle \phi_t^{(a\theta)}. \quad (2.73)$$

Естественно, что  $\langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle \equiv 0$  для всех  $\theta$ , не входящих в разложение (2.70).

До сих пор рассматривались прямые произведения представлений одной группы. Пусть теперь  $Y = G \times F$ , а  $\Gamma^{(\alpha)}$  и  $\Gamma^{(\beta)}$  — неприводимые представления групп  $G$  и  $F$  соответственно. Тогда прямое произведение представлений  $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$  является неприводимым представлением группы  $Y$ , причем все неприводимые представления этой группы определяются просто различными прямыми произведениями неприводимых представлений групп  $G$  и  $F$ . При этом элементу  $Q = Q_1 Q_2$  группы  $Y$  соответствует характер

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(Q) = \chi^{(\alpha)}(Q_1) \chi^{(\beta)}(Q_2).$$

Подчеркнем, что индексы неприводимых представлений (индексы симметрии) групп  $G$  и  $F$  сохраняют свой смысл и в группе  $Y$ .

Если  $Y = G \wedge F$ , то все неприводимые представления группы  $Y$  уже нельзя представить в виде прямых произведений представлений групп  $G$  и  $F$ . Следовательно, индексы симметрии последних не сохраняют своего смысла в группе  $Y$ . Число неприводимых представлений группы  $Y = G \wedge F$  меньше, а их размерности могут быть больше, чем в случае  $Y = G \times F$ .

## 2.7. Базисные функции неприводимых представлений

Выберем такую функцию  $\Psi_0$ , действие на которую всеми операциями  $Q \in G$  приводит к  $g$  линейно независимым функциям  $\Psi_Q = Q\Psi_0$  (то есть функция  $\Psi_0$  не обладает свойствами симметрии для операций группы  $G$ ). Функции  $\Psi_Q$  образуют базис  $g$ -мерного представления группы  $G$ , так как

$$P\Psi_Q = PQ\Psi_0 = R\Psi_0 = \Psi_R. \quad (2.74)$$

Такое представление называется *регулярным*. Согласно (2.74) у матриц регулярного представления, кроме матрицы тождественного преобразования  $E$ , есть нулевые диагональные элементы. Поэтому для характеров регулярного представления имеем

$$\chi(Q = E) = g, \quad \chi(Q \neq E) = 0. \quad (2.75)$$

Для каждого неприводимого представления  $\chi^{(\alpha)}(E) = f_\alpha$ , где  $f_\alpha$  — размерность представления. Подставляя (2.75) в (2.50), получаем, что в разложении регулярного представления каждое неприводимое представление содержится столько раз, какова его размерность.

Покажем, что для разложения регулярного представления нужно ввести следующие линейные комбинации базисных функций  $\Psi_Q$ :

$$\Psi_{ik}^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_Q \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q)^* \Psi_Q, \quad (2.76)$$

где суммирование проводится по всем элементам группы, а  $\Gamma_{ik}^{(\alpha)}$  — матричный элемент неприводимого представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Для этого подействуем на функцию  $\Psi_{ik}^{(\alpha)}$  произвольной операцией  $P \in G$ :

$$P\Psi_{ik}^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_Q \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q)^* PQ\Psi_0 = \frac{f_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(P^{-1}R)^* R\Psi_0. \quad (2.77)$$

Далее преобразуем матричный элемент:

$$\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(P^{-1}R)^* = \sum_m \Gamma_{im}^{(\alpha)}(P^{-1})^* \Gamma_{mk}^{(\alpha)}(R)^* = \sum_m \Gamma_{mi}^{(\alpha)}(P) \Gamma_{mk}^{(\alpha)}(R)^*. \quad (2.78)$$

При переходе к последнему выражению в (2.78) учитывалась унитарность матриц представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Подставляя (2.78) в (2.77), получаем окончательно

$$P\Psi_{ik}^{(\alpha)} = \sum_m \Gamma_{mi}^{(\alpha)}(P) \Psi_{mk}^{(\alpha)}. \quad (2.79)$$

Следовательно, совокупность  $f_\alpha$  функций  $\Psi_{ik}^{(\alpha)}$  с фиксированным вторым индексом  $k$  образует базис неприводимого представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Отметим, что суммирование в правой части (2.79) проводится по первому индексу матрицы преобразования, что и должно быть при рассмотрении преобразования базисных ортов. Так как индекс  $k$  пробегает  $f_\alpha$  значений, то всего можно образовать  $f_\alpha$  независимых базисов. Так и должно быть, поскольку в разложение регулярного представления каждое неприводимое представление входит столько раз, какова его размерность.

Из (2.76) следует, что для получения базисных функций представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  достаточно подействовать операторами

$$\varepsilon_{ik}^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_Q \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q)^* Q \quad (2.80)$$

с фиксированным вторым индексом на не обладающую свойствами симметрии произвольную функцию  $\Psi_0$ . Если же функция  $\Psi_0$  обладает некоторыми свойствами симметрии, то результат действия на нее оператора  $\varepsilon_{ik}^{(\alpha)}$  может приводить к нулю. Рассмотрим действие этого оператора на базисные функции неприводимых представлений:

$$\varepsilon_{ik}^{(\alpha)} \Psi_{mn}^{(\beta)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_Q \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q)^* Q \Psi_{mn}^{(\beta)}.$$

Воспользовавшись равенством (2.79) и соотношением ортогональности (2.42) для матричных элементов неприводимых представлений, получаем окончательно

$$\varepsilon_{ik}^{(\alpha)} \Psi_{mn}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{km} \Psi_{in}^{(\alpha)}. \quad (2.81)$$

Следовательно, действие оператора  $\varepsilon_{ik}^{(\alpha)}$  на базисную функцию неприводимого представления дает или базисную функцию того же представления, или нуль. В частности,

$$\varepsilon_{ii}^{(\alpha)} \Psi_{in}^{(\alpha)} = \Psi_{in}^{(\alpha)}, \quad (2.82)$$

то есть действие оператора  $\varepsilon_{ii}^{(\alpha)}$  на базисную функцию  $\Psi_{in}^{(\alpha)}$  дает ту же функцию, а его действие на все другие базисные функции приводит к нулевому результату. Такие операторы называются *операторами проектирования*. Из (2.82) для них следует равенство

$$\varepsilon_{ii}^{(\alpha)} \varepsilon_{ii}^{(\alpha)} = \varepsilon_{ii}^{(\alpha)}. \quad (2.83)$$

Произвольную функцию  $\Psi$  с помощью операторов проектирования можно представить в виде разложения

$$\Psi = \sum_{\alpha, i} \Psi_{ii}^{(\alpha)}, \quad (2.84)$$

где функции  $\Psi_{ii}^{(\alpha)}$  даются формулой (2.76) при  $i = k$ . Чтобы доказать это, подставим выражения для этих функций в (2.84) и воспользуемся определением характера. Тогда

$$\Psi = \sum_{\alpha, Q} \frac{f_{\alpha}}{g} \chi^{(\alpha)}(Q) Q \Psi. \quad (2.85)$$

Из соотношения ортогональности (2.47) для характеров неприводимых представлений имеем

$$\sum_{\alpha} \frac{f_{\alpha}}{g} \chi^{(\alpha)}(Q) = \frac{1}{g} \sum_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(E) \chi^{(\alpha)}(Q) = \delta_{EQ}. \quad (2.86)$$

В (2.86) учтено, что  $\chi^{(\alpha)}(E) = f_{\alpha}$  — действительная величина. Подставляя (2.86) в (2.85), получаем  $\Psi \equiv \Psi$ , что и доказывает справедливость равенства (2.84). Тождество также означает, что для набора проекционных операторов выполняется так называемое *условие полноты*:

$$\sum_{\alpha, i} \varepsilon_{ii}^{(\alpha)} = 1. \quad (2.87)$$

Например, для группы  $C_S$  операторы проектирования имеют следующий вид:

$$\varepsilon'_{11} = (1 + \sigma) / 2, \quad \varepsilon''_{11} = (1 - \sigma) / 2.$$

Первый оператор выделяет из произвольной функции ее симметричную часть по отношению к операции отражения, а второй — антисимметричную часть. Легко видеть, что сумма этих операторов дает единицу.

**Теорема.** Базисные функции  $\Psi_{ik}^{(\alpha)}$  неприводимых представлений конечной группы удовлетворяют следующим условиям ортогональности:

$$\langle \Psi_{ik}^{(\alpha)} | \Psi_{mn}^{(\beta)} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \begin{cases} B(\alpha, k, n) & \text{для } k \neq n, \\ 1 & \text{для } k = n, \end{cases} \quad (2.88)$$

где  $B(\alpha, k, n)$  определяется выбором базисов  $k$  и  $n$  для неприводимого представления  $\alpha$  и не зависит от номеров базисных функций в этих представлениях.

*Доказательство.* Воспользуемся тем обстоятельством, что скалярное произведение инвариантно по отношению к любому унитарному преобразованию базисных функций. Поэтому

$$\langle \Psi_{ik}^{(\alpha)} | \Psi_{mn}^{(\beta)} \rangle = \sum_{p, s} \Gamma_{pi}^{(\alpha)}(Q)^* \Gamma_{sm}^{(\beta)}(Q) \langle \Psi_{pk}^{(\alpha)} | \Psi_{sn}^{(\beta)} \rangle. \quad (2.89)$$

Правая часть в (2.89) дает выражение для скалярного произведения после унитарного преобразования исходных базисных функций с помощью матрицы  $\Gamma^{(\alpha)}(Q)$ . Просуммируем соотношение (2.89) по всем элементам группы и используем для правой части соотношение ортогональности (2.42) для матричных элементов неприводимых представлений. Тогда

$$g \langle \Psi_{ik}^{(\alpha)} | \Psi_{mn}^{(\beta)} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \frac{g}{f_\alpha} \sum_p \langle \Psi_{pk}^{(\alpha)} | \Psi_{pn}^{(\alpha)} \rangle. \quad (2.90)$$

Скалярное произведение в правой части (2.90) при  $k = n$  равно единице, а сумма этих произведений равна  $f_\alpha$ . При  $k \neq n$  эта сумма не зависит от  $i$  и  $m$ , что позволяет ее записать в виде  $f_\alpha B(\alpha, k, n)$ . В результате получаем равенство (2.88).

## 2.8. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера — Эккарта

*Неприводимым тензором* группы  $G$  называется совокупность  $f_\alpha$  величин  $V_i^{(\alpha)}$ , преобразующаяся при операциях группы по ее неприводимому представлению  $\Gamma^{(\alpha)}$ :

$$P V_i^{(\alpha)} = \sum_k \Gamma_{ki}^{(\alpha)}(P) V_k^{(\alpha)}. \quad (2.91)$$

Из определения (2.91) следует, что любой набор базисных функций заданного неприводимого представления может рассматриваться как неприводимый тензор. Для неприводимых тензоров  $V_i^{(\alpha)}$  и  $W_k^{(\beta)}$  определена операция

$$D_t^{(a\theta)} = \sum_{i,k} \langle \alpha i, \beta k | a\theta t \rangle V_i^{(\alpha)} W_k^{(\beta)},$$

в результате которой можно сформировать тензор, преобразующийся по неприводимому представлению  $\theta$ , которое входит в разложение прямого произведения  $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$ .

*Неприводимым тензорным оператором* называется совокупность  $f_\alpha$  величин  $T_i^{(\alpha)}$  с законом преобразования

$$P^{-1} T_i^{(\alpha)} P = \sum_k \Gamma_{ki}^{(\alpha)}(P) T_k^{(\alpha)}. \quad (2.92)$$

Разница в законах преобразования (2.91) и (2.92) возникает потому, что операторы в старом и новом базисах связаны между собой соотношением (2.14). Однако, как уже отмечалось в разделе 2.2, вместо преобразования системы координат можно проводить преобразование объекта в неизменной системе координат. В этом случае в левой части соотношения (2.92) преобразования  $P$  и  $P^{-1}$  надо поменять местами.

Рассмотрим матричный элемент  $\langle \alpha i | T_i^{(\theta)} | \beta k \rangle$  неприводимого тензорного оператора  $T_i^{(\theta)}$ , заданный на функциях, принадлежащих неприводимым представлениям той же группы. Используя закон преобразования (2.92), покажем сначала, что функция  $T_i^{(\theta)} | \beta k \rangle$  преобразуется по прямому произведению  $\Gamma^{(\theta)} \times \Gamma^{(\beta)}$ . Действительно,

$$P T_i^{(\theta)} | \beta k \rangle = (P^{-1} T_i^{(\theta)} P) (P | \beta k \rangle) = \sum_{m,n} \Gamma_{mi}^{(\theta)}(P) \Gamma_{nk}^{(\beta)}(P) T_m^{(\theta)} | \beta n \rangle,$$

что и должно быть. Поэтому согласно (2.73) эта функция следующим образом раскладывается по базисным функциям неприводимых представлений:

$$T_t^{(\theta)}|\beta k\rangle = \sum_{a,\mu,m} \langle a\mu m|\theta t, \beta k\rangle \left| \Phi_m^{(a\mu)}(\theta, \beta) \right\rangle, \quad (2.93)$$

где индекс  $a$  различает повторяющиеся неприводимые представления в разложении прямого произведения, а аргументы функции  $\Phi$  указывают, что она зависит от перемножаемых представлений. Подставляя разложение (2.93) в выражение для матричного элемента, получаем

$$\langle \alpha i|T_t^{(\theta)}|\beta k\rangle = \sum_{a,\mu,m} \langle a\mu m|\theta t, \beta k\rangle \langle \alpha i|\Phi_m^{(a\mu)}(\theta, \beta)\rangle. \quad (2.94)$$

Согласно условию ортогональности (2.88) базисных функций неприводимых представлений для скалярного произведения в правой части (2.94) можно записать

$$\langle \alpha i|\Phi_m^{(a\mu)}(\theta, \beta)\rangle = \delta_{\alpha\mu} \delta_{im} B_a(\alpha, \theta, \beta), \quad (2.95)$$

где величина  $B_a(\alpha, \theta, \beta)$  не зависит от номеров базисных функций. Подставляя (2.95) в (2.94), получаем аналитическое содержание *теоремы Вигнера — Экарта*:

$$\langle \alpha i|T_t^{(\theta)}|\beta k\rangle = \sum_a \langle a\alpha i|\theta t, \beta k\rangle B_a(\alpha, \theta, \beta). \quad (2.96)$$

Эта теорема позволяет при расчете матричных элементов выделить величины (коэффициенты Клебша — Гордана), определяемые лишь свойствами симметрии рассматриваемой системы. При этом физическая сущность системы учитывается факторами  $B_a$ . Понятно, что матричный элемент (2.96) сразу обращается в нуль, если в разложении прямого произведения  $\Gamma^{(\theta)} \times \Gamma^{(\beta)}$  не содержится представление  $\Gamma^{(\alpha)}$ .

Применим теорему Вигнера — Экарта для часто встречающегося в физических приложениях случая вычисления матричных элементов  $\langle b\alpha i|T^{(0)}|b'\beta k\rangle$  оператора  $T^{(0)}$ , инвариантного относительно преобразований группы  $G$  (индексы  $b$  и  $b'$  различают имеющиеся в физической задаче разные реализации представлений  $\Gamma^{(\alpha)}$  и  $\Gamma^{(\beta)}$  соответственно). Таким инвариантным оператором может быть, например, гамильтониан системы. В этом случае в формулировке теоремы представление  $\theta$  равно единичному представлению  $A$ . Так как  $\Gamma^{(A)} \times \Gamma^{(\beta)} = \Gamma^{(\beta)}$ , то в сумме по индексу  $a$  сохраняется лишь один член. Для соответствующего коэффициента Клебша — Гордана имеем  $\langle \alpha i|A, \beta k\rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik}$ . В результате

$$\langle b\alpha i|T^{(0)}|b'\beta k\rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \left\langle b \parallel T^{(0)} \parallel b' \right\rangle, \quad (2.97)$$

где двойная черта в матричном элементе означает его независимость от индексов базисных функций. Для каждого неприводимого представления  $\alpha$  элементы (2.97) формируют по индексам  $b$  и  $b'$  матрицу оператора  $T^{(0)}$ , размерность которой равна числу различных реализаций в физической задаче этого неприводимого представления.

## Глава 3

### ГРУППА ПЕРЕСТАНОВОК

#### 3.1. Операции в группе перестановок, классы

Группа  $\pi_n$  перестановок  $n$  объектов, пронумерованных числами от 1 до  $n$ , уже вводилась в разделе 1.1. Любую из  $n!$  перестановок этой группы, задаваемую символом

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_n \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

можно представить в виде произведения коммутирующих циклов (1.9). Первый цикл начинается с чисел 1 и  $i_1$ , затем идет число, переходящее на место числа  $i_1$ , и так далее. Последним в цикле стоит число, на место которого переходит число 1. Затем аналогичная процедура продлевается с оставшимися числами в перестановке (3.1). Например,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ 4 & 5 & 7 & 2 & 1 & 6 & 3 \end{pmatrix} = (1425)(37)(6).$$

Получающиеся в результате этой процедуры циклы не содержат общих элементов и поэтому коммутируют друг с другом, то есть их порядок в произведении произволен. По своему определению цикл инвариантен относительно циклической перестановки его элементов:

$$(i_1 i_2 i_3 \dots i_k) = (i_2 i_3 \dots i_k i_1) = (i_3 \dots i_k i_1 i_2). \quad (3.2)$$

Количество элементов цикла называется его *длиной*. Естественно, что

$$(i_1 i_2 i_3 \dots i_k)^k = I, \quad (3.3)$$

где  $I$  — тождественная перестановка. Из (3.3) легко получаем

$$(i_1 i_2 i_3 \dots i_k)^{-1} = (i_1 i_2 i_3 \dots i_k)^{k-1}. \quad (3.4)$$

Цикл из двух элементов называется *транспозицией*, и для нее выполняются соотношения

$$(i_1 i_2) = (i_1 i_2)^{-1} = (i_2 i_1).$$

Полезны также следующие свойства операций в группе перестановок.

1. Произведение  $QPQ^{-1}$  равно перестановке, получаемой из  $P$ , если ее элементы переставить согласно перестановке  $Q$ , то есть

$$QPQ^{-1} \equiv Q[P]. \quad (3.5)$$

Например,  $(142)(25)(142)^{-1} = (15)$ , а  $(25)(142)(25) = (145)$ .

2. Два цикла, имеющие общий элемент, можно соединить в один согласно правилу

$$(ab\dots dm)(mp\dots q) = (ab\dots dmp\dots q),$$

где предварительно общий элемент  $m$  был поставлен в конце первого и начале второго цикла.

3. Любой цикл можно представить в виде произведения транспозиций. Хотя такое представление и неоднозначно, но число осуществляющих его транспозиций всегда будет иметь одну и ту же четность. Естественно, это правило сохраняется и при рассмотрении произвольного произведения циклов. Поэтому все перестановки можно разделить на *четные* и *нечетные* в зависимости от четности числа транспозиций в их представлении.

4. Любую перестановку можно представить в виде произведения транспозиций, включающих два последовательных числа, то есть транспозиций типа  $(i, i+1)$ .

Очевидно, что группа  $\pi_n$  имеет подгруппы  $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{n-1}$ . Кроме того, все четные перестановки группы  $\pi_n$  также образуют группу, называемую *знакопеременной*. Покажем, что знакопеременная группа является инвариантной подгруппой группы  $\pi_n$ . Действительно, если  $P$  — четная перестановка, то для всех  $Q \in \pi_n$  произведение  $QPQ^{-1}$  также является четной перестановкой. Согласно (1.14) отсюда следует, что четные перестановки образуют инвариантную подгруппу группы  $\pi_n$ .

Рассмотрим разбиение элементов группы  $\pi_n$  на классы. Напомним, что любые два элемента  $P_i$  и  $P_j$  принадлежат одному классу, если они связаны соотношением  $P_i = QP_jQ^{-1}$ , где  $Q \in \pi_n$ . Так как для группы перестановок выполняется соотношение (3.5), то циклическая структура перестановок  $P_i$  и  $P_j$  должна быть одинакова, то есть у этих перестановок количество циклов и их длины должны совпадать. Отличаться перестановки  $P_i$  и  $P_j$  могут лишь числами в циклах. Таким образом, класс группы  $\pi_n$  характеризуется определенным разбиением элементов на циклы. Количество разных классов равно количеству различных разбиений числа  $n$  на целые неотрицательные слагаемые, то есть равно количеству различных целочисленных решений (включая нуль) уравнения

$$1\tau_1 + 2\tau_2 + \dots + n\tau_n = n, \quad (3.6)$$

где  $\tau_k$  определяет число циклов длиной  $k$ . Наборы целых чисел  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ , удовлетворяющих уравнению (3.6), однозначно определяют классы группы  $\pi_n$ , которые будут обозначаться символами  $\{1^{\tau_1}2^{\tau_2}\dots m^{\tau_m}\}$ , причем в этих символах удобно указывать только те циклы, число которых для перестановок обозначаемого класса отлично от нуля. Тогда в группе  $\pi_n$  класс  $\{1^n\}$  соответствует тождественной перестановке, а указанные в (1.10) шесть перестановок группы  $\pi_3$  разбиваются на следующие три класса:

$$\begin{aligned}
 \{1^3\}: & (1)(2)(3), \\
 \{12\}: & (1)(23), (2)(13), (3)(12), \\
 \{3\}: & (123), (132).
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Понятно, что при определении с помощью выражения (3.5) сопряженных элементов к заданному элементу  $P$  группы  $\pi_n$  часть из получаемых  $n!$  элементов будет повторяться. Число независимых элементов, определяющее количество элементов класса, тесно связано с его циклической структурой. Действительно, пусть имеется класс  $\{1^{\tau_1} 2^{\tau_2} \dots m^{\tau_m}\}$ . Расположим  $n$  чисел внутри циклов в порядке натурального ряда чисел и подействуем на полученную таким образом перестановку всеми элементами группы  $\pi_n$ . Очевидно, что если при этом меняется только взаимное положение циклов одинаковой длины, то получаемая перестановка совпадает с исходной. Всего имеется  $\tau_1! \tau_2! \dots \tau_m!$  таких вариантов. Кроме того, исходная перестановка не меняется при циклическом перемещении чисел внутри любого ее цикла. Для цикла длиной  $k$  существует  $k$  различных циклических перемещений, а полное число таких вариантов для всех циклов, входящих в перестановку, равно  $2^{\tau_2} \dots m^{\tau_m}$ . В результате для порядка класса получаем выражение

$$g\left(\{1^{\tau_1} 2^{\tau_2} \dots m^{\tau_m}\}\right) = \frac{n!}{\tau_1! \tau_2! 2^{\tau_2} \dots \tau_m! m^{\tau_m}}. \tag{3.8}$$

Заметим, что в знаменателе этой формулы множители, соответствующие всем  $\tau_k = 0$ , обращаются в единицу. Для класса  $\{12\}$  группы  $\pi_3$  из (3.8) получаем  $3!/2 = 3$ , что, естественно, совпадает с (3.7).

### 3.2. Неприводимые представления, схемы и таблицы Юнга

Число неэквивалентных неприводимых представлений любой конечной группы равно числу ее классов. Следовательно, неэквивалентные неприводимые представления группы  $\pi_n$  также могут быть заданы различными разбиениями числа  $n$  на целые неотрицательные числа:

$$\lambda^{(1)} + \lambda^{(2)} + \dots + \lambda^{(m)} = n, \tag{3.9}$$

причем числа  $\lambda^{(i)}$  традиционно располагают по мере их убывания. Отдельные  $\lambda^{(i)}$  в разбиении (3.9) могут совпадать. Очевидно, что  $m \leq n$ . Соответствующее подобному разбиению неприводимое представление будет обозначаться как  $[\lambda] \equiv [\lambda^{(1)} \lambda^{(2)} \dots \lambda^{(m)}]$ , причем для удобства наличие нескольких одинаковых чисел  $\lambda^{(i)}$  указывается в виде степени при одном из этих чисел. Например, для группы  $\pi_3$  имеются неприводимые представления  $[\lambda] = [3], [21], [1^3]$ . Очень наглядны графические изображения разбиений на основе так называемых *схем Юнга*, в которых каждое число  $\lambda^{(i)}$  сопоставляется со строкой с числом клеток, равным  $\lambda^{(i)}$ . Схемы Юнга для всех неприводимых представлений группы  $\pi_4$  приведены на рис. 3.1.

В дальнейшем будет показано, что схема Юнга определяет перестановочную симметрию базисных функций соответствующего ей неприводимого представления.

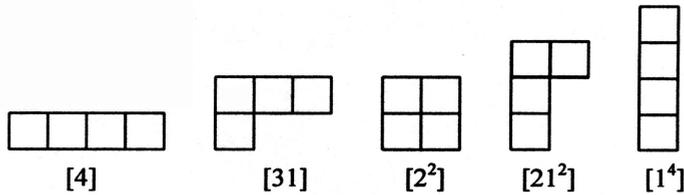


Рис. 3.1. Схемы Юнга неприводимых представлений группы  $\pi_4$

Рассмотрим процесс редукции группы  $\pi_n$  на ее подгруппе  $\pi_{n-1}$ . Как указывалось в разделе 2.4, неприводимое представление группы при переходе к ее подгруппе становится, вообще говоря, приводимым.

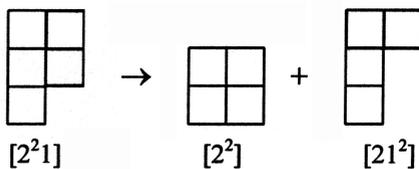


Рис. 3.2. Распад неприводимого представления  $[2^2 1]$  группы  $\pi_5$  при редукции на ее подгруппе  $\pi_4$

становится, вообще говоря, приводимым. Оказывается, представление  $[\lambda]$  группы  $\pi_n$  распадается на представления  $[\lambda']$  подгруппы  $\pi_{n-1}$ , отвечающие схемам Юнга, которые получаются из схемы Юнга представления  $[\lambda]$  отнятием одной клетки. Например, как следует из рис. 3.2, неприводимое представление  $[2^2 1]$  группы  $\pi_5$  распадается на неприводимые представления  $[2^2]$  и  $[21^2]$  ее подгруппы

$\pi_4$ . Аналогично можно рассмотреть редукцию группы  $\pi_{n-1}$  на подгруппе  $\pi_{n-2}$  и так далее, вплоть до редукции группы  $\pi_2$  на подгруппе  $\pi_1$ .

Из произвольных базисных функций неприводимого представления  $[\lambda]$  группы  $\pi_n$  всегда можно составить такие линейные комбинации, что определенные на них матрицы этого представления, отвечающие перестановкам подгрупп  $\pi_{n-1}$ ,  $\pi_{n-2}$ , ...,  $\pi_1$ , будут иметь квазидиагональную форму. Таким образом, новые базисные функции представления  $[\lambda]$  будут одновременно являться базисными функциями всех неприводимых представлений подгрупп  $\pi_{n-1}$ ,  $\pi_{n-2}$ , ...,  $\pi_1$ , на которые представление  $[\lambda]$  распадается при последовательной редукции  $\pi_n \rightarrow \pi_{n-1} \rightarrow \dots \rightarrow \pi_1$ . Такие базисные функции удобно характеризовать так называемыми *стандартными таблицами Юнга*.

Для получения стандартной таблицы Юнга заданной базисной функции представления  $[\lambda]$  необходимо в клетках схемы Юнга этого представления так расположить числа от 1 до  $n$ , чтобы выполнялось следующее условие: при отбрасывании клетки с числом  $n$  должна получаться схема Юнга, согласно которой эта функция преобразуется в группе  $\pi_{n-1}$ , а при отбрасывании клетки с числом  $n-1$  должна получаться схема Юнга, согласно которой она преобразуется в группе  $\pi_{n-2}$ , и так далее, пока не дойдем до схемы Юнга из одной клетки. Очевидно, что возможны только такие размещения чисел в схеме Юнга, в которых эти числа возрастают при

движении слева направо по строкам и сверху вниз по столбцам. В противном случае на некотором этапе редукции появятся неразрешенные схемы Юнга.

Итак, каждой базисной функции неприводимого представления  $[\lambda]$  соответствует стандартная таблица Юнга, и размерность  $f_\lambda$  этого представления определяется числом таких таблиц. Подобное неприводимое представление называется *стандартным*. Его базисные функции автоматически ортогональны друг другу, так как они характеризуются различными последовательностями неприводимых представлений в цепочке  $\pi_{n-1}, \pi_{n-2}, \dots, \pi_1$ .

Часто таблицы Юнга нумеруют по степени отклонения размещения чисел в них от натурального ряда. Для этого вначале располагают таблицы Юнга с числом 2 в первой строке, затем таблицы Юнга с числом 2 во второй строке. В совокупности таблиц с числом 2 в одинаковых строках впереди располагают те, у которых число 3 находится в более высокой строке. Аналогично поступают со всеми остальными числами.

Таблица 3.1

Стандартные таблицы Юнга  
неприводимого представления  $[2^2 1]$  группы  $\pi_5$

$r^{(1)}$	$r^{(2)}$	$r^{(3)}$	$r^{(4)}$	$r^{(5)}$																														
<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><td style="padding: 2px 10px;">1</td><td style="padding: 2px 10px;">2</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">3</td><td style="padding: 2px 10px;">4</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">5</td><td></td></tr> </table>	1	2	3	4	5		<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><td style="padding: 2px 10px;">1</td><td style="padding: 2px 10px;">2</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">3</td><td style="padding: 2px 10px;">5</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">4</td><td></td></tr> </table>	1	2	3	5	4		<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><td style="padding: 2px 10px;">1</td><td style="padding: 2px 10px;">3</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">2</td><td style="padding: 2px 10px;">4</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">5</td><td></td></tr> </table>	1	3	2	4	5		<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><td style="padding: 2px 10px;">1</td><td style="padding: 2px 10px;">3</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">2</td><td style="padding: 2px 10px;">5</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">4</td><td></td></tr> </table>	1	3	2	5	4		<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><td style="padding: 2px 10px;">1</td><td style="padding: 2px 10px;">4</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">2</td><td style="padding: 2px 10px;">5</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 10px;">3</td><td></td></tr> </table>	1	4	2	5	3	
1	2																																	
3	4																																	
5																																		
1	2																																	
3	5																																	
4																																		
1	3																																	
2	4																																	
5																																		
1	3																																	
2	5																																	
4																																		
1	4																																	
2	5																																	
3																																		

Первая стандартная таблица называется *фундаментальной*. В качестве примера в табл. 3.1 приведены пронумерованные индексом  $r^{(i)}$  таблицы Юнга неприводимого представления  $[2^2 1]$  группы  $\pi_5$ . Пять базисных функций, соответствующих этим таблицам, однозначно задаются следующими последовательностями представлений групп  $\pi_4, \pi_3, \pi_2$ :

$$\begin{aligned}
 r^{(1)}: [2^2] &\rightarrow [21] \rightarrow [2], \\
 r^{(2)}: [21^2] &\rightarrow [21] \rightarrow [2], \\
 r^{(3)}: [2^2] &\rightarrow [21] \rightarrow [1^2], \\
 r^{(4)}: [21^2] &\rightarrow [21] \rightarrow [1^2], \\
 r^{(5)}: [21^2] &\rightarrow [1^3] \rightarrow [1^2].
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Как и должно быть, все последовательности в (3.10) различны.

### 3.3. Базисные функции неприводимых представлений

Введем *оператор симметризации* по отношению к операциям группы перестановок  $\pi_n$

$$\omega_s = \text{const} \sum P, \tag{3.11}$$

где  $P$  пробегает все операции группы. Применение оператора  $\omega$ , к произвольной функции, зависящей от  $n$  объектов, приводит к симметричной функции, не меняющейся при действии любой перестановки из группы  $\pi_n$  (если, конечно, в результате симметризации не получается нуль). Можно определить также *оператор антисимметризации* (или *альтернирования*) по отношению к операциям группы  $\pi_n$

$$\omega_a = \text{const} \sum (-1)^p P, \quad (3.12)$$

где  $p = 0$  и  $1$  соответственно для четной и нечетной перестановки  $P$ . Из произвольной функции оператор  $\omega_a$  формирует антисимметричную функцию, инвариантную по отношению к действию любой четной перестановки и меняющую свой знак при действии любой нечетной перестановки (при условии, что в результате альтернирования не получается нуль).

Выпишем для неприводимого представления  $[\lambda]$  фундаментальную таблицу Юнга. Проведем сначала симметризацию некоторой произвольной функции по объектам, входящим в состав каждой из строк этой таблицы, а затем альтернирование по объектам, входящим в состав каждого ее столбца. Заметим, что после операции альтернирования функция, вообще говоря, перестает быть симметричной по объектам, расположенным в одной строке. Такая симметричность сохраняется лишь для объектов, находящихся в клетках первой строки, выступающих за остальные строки. Оказывается, при действии на эту функцию операциями группы  $\pi_n$  возникает пространство  $f_\lambda$  независимых функций, преобразующихся по представлению  $[\lambda]$ , причем матрицы неприводимых представлений всегда можно выбрать вещественными. Подобная процедура может быть выполнена и на основе остальных стандартных таблиц Юнга. В результате из произвольной функции, не обладающей какими-либо свойствами симметрии по отношению к операциям группы  $\pi_n$ , можно получить  $f_\lambda$  независимых базисов.

В группе перестановок  $\pi_n$  имеется всего два одномерных неприводимых представления —  $[n]$  и  $[1^n]$ . Из процедуры построения базисных функций сразу следует, что представление  $[n]$ , схема Юнга которого состоит из одной строки, соответствует полносимметричной функции, а представление  $[1^n]$ , схема Юнга которого состоит из одного столбца, соответствует антисимметричной функции. В приложении I приведены таблицы характеров неприводимых неэквивалентных представлений групп перестановок  $\pi_2 \div \pi_8$ , используемых во второй части книги при описании внутримолекулярной динамики.

При применении групп перестановок важную роль играет также определение условий, при которых процедура построения базисных функций неприводимых представлений приводит к нулю. Соответствующая задача ставится следующим образом. Пусть имеется  $n$  тождественных частиц, каждая из которых обладает спином  $s$ . Построим произведение всех одночастичных спиновых функций

$$X = \varphi_{i_1}(1)\varphi_{i_2}(2)\cdots\varphi_{i_n}(n), \quad (3.13)$$

где в круглых скобках стоит номер частицы, а нижний индекс определяет различные квантовые одночастичные состояния, то есть частица с номером  $k$  находится

в состоянии  $i_k$ . Хорошо известно, что для частицы со спином  $s$  всего имеется  $2s + 1$  квантовое состояние. Поэтому если  $n > 2s + 1$ , то некоторые нижние индексы в (3.13) обязательно совпадают. Пусть операции группы  $\pi_n$  действуют на номера частиц. Попробуем построить базисные функции неприводимого представления  $[\lambda]$ , исходя из функции (3.13). Нетрудно понять, что операция альтернирования будет приводить к нулю, если в схеме Юнга этого представления число строк превышает  $2s + 1$ . Действительно, в этом случае возникает антисимметризация по номерам частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии. Следовательно, в ансамбле  $n$  тождественных частиц разрешены лишь такие коллективные спиновые состояния, которым в группе перестановок этих частиц соответствуют схемы Юнга с числом строк не более  $2s + 1$ .

### 3.4. Сопряженное представление

Каждому стандартному вещественному неприводимому представлению  $[\lambda]$  группы  $\pi_n$  соответствует *сопряженное* (или *ассоциированное*) неприводимое представление  $[\tilde{\lambda}]$  той же размерности. Матрицы  $\Gamma^{[\tilde{\lambda}]}(P)$  сопряженного представления отличаются от матриц  $\Gamma^{[\lambda]}(P)$  исходного представления множителем  $(-1)^p$ , где  $p$  — четность перестановки  $P$ .

Из предыдущего раздела следует, что для симметричного представления  $[n]$  сопряженным является антисимметричное представление  $[1^n]$ . При этом состоящая из одного столбца схема Юнга представления  $[1^n]$  получается из состоящей из одной строки схемы Юнга представления  $[n]$  с помощью замены строки на столбец. Оказывается, и для произвольного неприводимого представления  $[\lambda]$  сопряженное представление  $[\tilde{\lambda}]$  характеризуется так называемой *дуальной схемой Юнга*, получающейся из схемы Юнга исходного представления заменой строк столбцами. Например, представлениям  $[4]$ ,  $[31]$ ,  $[2^2]$ ,  $[21^2]$ ,  $[1^4]$  группы  $\pi_4$  соответствуют сопряженные представления  $[1^4]$ ,  $[21^2]$ ,  $[2^2]$ ,  $[31]$ ,  $[4]$ .

Строки и столбцы сопряженного представления будем нумеровать таблицами Юнга  $\tilde{r}^{(i)}$ , отвечающими схеме Юнга представления  $[\tilde{\lambda}]$ . Причем каждой таблице Юнга  $r^{(i)}$  исходного представления будет соответствовать таблица Юнга  $\tilde{r}^{(i)}$  сопряженного представления, получаемая из таблицы  $r^{(i)}$  с помощью замены строк столбцами. Для сопряженных представлений  $[21^2]$  и  $[31]$  группы  $\pi_4$  соответствие между таблицами Юнга показано в табл. 3.2.

Пусть имеется прямое произведение  $[\lambda_1] \times [\lambda_2]$  двух неприводимых представлений группы  $\pi_n$ . Рассмотрим, при каком условии в разложении этого произведения присутствует антисимметричное представление  $[1^n]$ . Так как характеры этого представления равны  $(-1)^p$ , то из формулы (2.50) при учете соотношения

Таблица 3.2

Соответствие между таблицами Юнга  
для сопряженных представлений  $[21^2]$  и  $[31]$  группы  $\pi_4$

$$\begin{array}{c}
 [\lambda] = [21^2] \\
 \begin{array}{ccc}
 r^{(1)} & r^{(2)} & r^{(3)} \\
 \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}
 \end{array} \\
 \\
 [\tilde{\lambda}] = [\widetilde{21^2}] = [31] \\
 \begin{array}{ccc}
 \tilde{r}^{(1)} & \tilde{r}^{(2)} & \tilde{r}^{(3)} \\
 \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

ортогональности (2.45) получаем

$$a^{[1^n]} = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P \chi^{[\lambda_1]}(P) \chi^{[\lambda_2]}(P) = \frac{1}{n!} \sum_P \chi^{[\tilde{\lambda}_1]}(P) \chi^{[\lambda_2]}(P) = \delta_{\tilde{\lambda}_1, \lambda_2}. \quad (3.14)$$

Следовательно, антисимметричное представление в разложении  $[\lambda_1] \times [\lambda_2]$  содержится только один раз и только в том случае, если перемножаемые представления являются сопряженными. То есть из базисных функций представлений  $[\lambda]$  и  $[\tilde{\lambda}]$  можно образовать одну антисимметричную функцию. Нетрудно показать, что такой функцией является

$$\Psi^{[1^n]} = \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]} \Phi_{\tilde{r}}^{[\tilde{\lambda}]}, \quad (3.15)$$

где суммирование ведется по всем  $f_\lambda$  таблицам Юнга, а множитель  $1/\sqrt{f_\lambda}$  используется для нормировки (индексы  $\tilde{r}$  жестко связаны с индексами  $r$ ). Действительно, подействуем на функцию (3.15) произвольной перестановкой

$$\begin{aligned}
 P\Psi^{[1^n]} &= \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \sum_{k\tilde{m}} \Gamma_{kr}^{[\lambda]}(P) \Gamma_{\tilde{m}\tilde{r}}^{[\tilde{\lambda}]}(P) \Phi_k^{[\lambda]} \Phi_{\tilde{m}}^{[\tilde{\lambda}]} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_{k\tilde{m}} \left( \sum_r \Gamma_{kr}^{[\lambda]}(P) \Gamma_{mr}^{[\lambda]}(P) \right) (-1)^P \Phi_k^{[\lambda]} \Phi_{\tilde{m}}^{[\tilde{\lambda}]}.
 \end{aligned}$$

Так как вещественные преобразования группы  $\pi_n$  являются ортогональными, то выделенная сумма по  $r$  равна  $\delta_{km}$ . В результате получаем

$$P\Psi^{[1^n]} = (-1)^P \Psi^{[1^n]}, \quad (3.16)$$

что и доказывает утверждение (3.15). Поскольку симметричное представление  $[n]$  содержится в прямом произведении  $[\lambda] \times [\tilde{\lambda}]$ , легко показать, что выражение для симметричной функции  $\Psi^{[n]}$  совпадает с (3.15) с точностью до замены  $[\tilde{\lambda}]$  на  $[\lambda]$ .

## Глава 4

### НЕПРЕРЫВНЫЕ ГРУППЫ

#### 4.1. Компактные группы Ли

Рассмотренные в предыдущих главах конечные группы являются частным случаем так называемых *дискретных групп*. Элементы таких групп образуют *дискретные множества*, то есть могут быть пронумерованы с помощью натурального ряда чисел. Однако существует обширный класс групп, элементы которых образуют *непрерывные множества*. То есть каждый элемент группы характеризуется некоторым набором параметров, меняющихся непрерывным образом. Подобные группы называются *непрерывными группами*.

Пусть имеется совокупность преобразований

$$x' = a_1x + a_2, \quad (4.1)$$

где два вещественных параметра  $a_1$  и  $a_2$  меняются непрерывно от  $+\infty$  до  $-\infty$ , причем даже их бесконечно малое изменение приводит к новому преобразованию. Последовательное применение двух преобразований

$$x' = a_1x + a_2, \quad x'' = b_1x' + b_2 \quad (4.2)$$

эквивалентно третьему преобразованию

$$x'' = c_1x + c_2 \quad (4.3)$$

с параметрами

$$c_1 = b_1a_1, \quad c_2 = b_1a_2 + b_2. \quad (4.4)$$

Тождественное преобразование имеет значения параметров  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 0$ . Так как последовательное применение прямого и обратного преобразования должно дать тождественное преобразование, то для преобразования (4.1) обратным является преобразование с параметрами

$$b_1 = 1/a_1, \quad b_2 = -a_2/a_1, \quad (4.5)$$

которое существует, если  $a_1 \neq 0$ . Таким образом, совокупность преобразований (4.1) удовлетворяет всем групповым постулатам и образует двухпараметрическую непрерывную группу.

В общем случае элементы *r-параметрической непрерывной группы* задаются с помощью  $r$  вещественных независимых параметров. Независимость означает, что все параметры являются существенными для задания элементов группы. Если все элементы группы определяются конечным числом параметров, то группа называется

ся непрерывной конечной группой. В дальнейшем нас будут интересовать лишь конечные группы линейных преобразований  $n$ -мерного векторного пространства.

Рассмотрим совокупность преобразований

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.6)$$

Последовательное применение двух таких преобразований,

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r), \quad x''_i = f_i(x'_1, \dots, x'_n; b_1, \dots, b_r),$$

эквивалентно третьему преобразованию

$$x''_i = f_i(x_1, \dots, x_n; c_1, \dots, c_r),$$

параметры которого являются функциями параметров первых двух преобразований:

$$c_k = \Phi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r). \quad (4.7)$$

Фактически соотношение (4.7) задает операцию умножения преобразований, так как оно каждому двум преобразованиям ставит в соответствие некоторое третье. Если преобразование (4.6) удовлетворяет и остальным групповым постулатам, а  $f_i$  являются аналитическими функциями параметров преобразования, то группа называется  $r$ -параметрической группой Ли преобразований в  $n$ -мерном векторном пространстве.

Если параметры группы Ли меняются в конечных пределах, то группа называется компактной группой Ли. Для таких групп можно ввести понятие инвариантного интеграла по области изменения их параметров. То есть можно так ввести элемент объема в пространстве параметров, что для произвольной непрерывной функции  $\Phi$  в этом пространстве

$$\int \Phi(P) d\tau_P = \int \Phi(QP) d\tau_P, \quad (4.8)$$

где преобразования  $P$  и  $Q$  — функции параметров, а интеграл берется по всей области их изменения. Условие (4.8) является естественным обобщением на непрерывные компактные группы понятия инвариантного суммирования (1.7) для конечных дискретных групп.

Каждое представление непрерывной группы содержит непрерывное множество матриц. Однако работа с представлениями компактных групп сильно упрощается, так как число их неэквивалентных неприводимых представлений хотя и является бесконечным, но всего лишь счетно (то есть эти представления образуют дискретный ряд), а размерности всех неприводимых представлений конечны. Последнее означает, что всегда конечны пространства базисных функций, преобразующихся друг через друга под действием операций компактной группы. В итоге оказывается, что для компактных групп остаются справедливыми практически все основные результаты, приведенные в главах 1 и 2 для конечных дискретных групп, при формальной замене суммирования по элементам группы на инвариантное интегрирование. Например, соотношения ортогональности (2.42) и (2.45) для матричных элементов и характеров неприводимых представлений в случае компактных групп записываются в виде

$$\int \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(P)^* \Gamma_{mn}^{(\beta)}(P) d\tau_P = \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \delta_{kn} \frac{1}{f_\alpha} \int d\tau_P, \quad (4.9)$$

$$\int \chi^{(\alpha)}(P)^* \chi^{(\beta)}(P) d\tau_P = \delta_{\alpha\beta} \int d\tau_P, \quad (4.10)$$

а формула (2.50) для коэффициентов в разложении приводимого представления переходит в

$$a^{(\alpha)} = \frac{\int \chi^{(\Gamma)}(P) \chi^{(\alpha)}(P)^* d\tau_P}{\int d\tau_P}. \quad (4.11)$$

Теряют смысл только утверждения, использующие конечность порядка группы (такие, как утверждение, что число элементов в классе является делителем порядка группы).

## 4.2. Группы Ли линейных преобразований

Пусть имеется неособенное линейное преобразование

$$x'_i = a_{ik} x_k \quad (4.12)$$

в векторном пространстве  $n$  измерений. Совокупность таких преобразований образует группу. Действительно, произведение линейных преобразований также является линейным преобразованием, матрица которого определяется перемножением матриц умножаемых преобразований. Так как преобразования неособенные, то их детерминанты не равны нулю. Поэтому для каждого преобразования  $a$  существует обратное преобразование  $a^{-1}$ . Выполняются и остальные групповые постулаты. Такая группа называется *общей линейной группой* и часто обозначается  $GL_n$  (по начальным буквам английского названия general linear group). Естественно, что матрицы преобразований (4.12) задают  $n$ -мерное представление этой группы. В общем случае эти матрицы являются комплексными, и поэтому преобразование задается  $2n^2$  вещественными параметрами.

Ограничивая линейные преобразования только унитарными преобразованиями, получаем *группу унитарных преобразований*  $n$ -мерного пространства, обычно обозначаемую  $U_n$ . Согласно определению (см. раздел 2.1) матрицы унитарных преобразований  $u_{ik}$  в ортонормированном базисе удовлетворяют условию унитарности

$$u_{mi}^* u_{mk} = \delta_{ik}. \quad (4.13)$$

При  $i = k$  уравнения (4.13) дают  $n$  условий для модулей матричных элементов, а при  $i \neq k$  имеется  $n(n-1)/2$  условий для действительных частей уравнений и столько же для мнимых частей. Таким образом, всего из уравнений (4.13) следует  $n^2$  условий, связывающих  $2n^2$  вещественных параметров. Поэтому преобразования унитарной группы определяются заданием  $n^2$  вещественных параметров. Преобразования группы  $U_n$  с равным единице детерминантом образуют ее подгруппу, называемую *специальной унитарной группой* (или *группой унитарных унимодулярных преобра-*

зований) и обозначаемую  $SU_n$ . Понятно, что преобразования группы  $SU_n$  характеризуются  $n^2 - 1$  вещественными параметрами.

Если в группе  $U_n$  ограничиться вещественными преобразованиями, то образуется группа ортогональных преобразований  $n$ -мерного пространства, называемая *ортогональной группой* и обозначаемая  $O_n$ . Матрицы ортогональных преобразований  $a_{ik}$  в ортонормированном базисе удовлетворяют условию ортогональности

$$\tilde{a}a = 1, \quad (4.14)$$

где  $\tilde{a}$  — транспонированная матрица. Условие (4.14) ведет к  $n(n+1)/2$  связям на  $n^2$  вещественных параметрах матрицы. Поэтому преобразования ортогональной группы задаются  $n(n-1)/2$  вещественными параметрами. Поскольку детерминант матрицы не меняется при ее транспонировании, то из соотношения (4.14) следует равенство единице квадрата детерминанта ортогонального преобразования. Следовательно, сам детерминант может принимать только значения  $\pm 1$ . Ортогональное преобразование с детерминантом, равным  $+1$ , называется *собственным преобразованием* и соответствует вращению пространства вокруг начала координат. Ортогональное преобразование с детерминантом, равным  $-1$ , называется *несобственным преобразованием* и является произведением преобразований вращения и инверсии пространства относительно начала координат. Собственные преобразования группы  $O_n$  образуют подгруппу  $R_n$ , называемую *группой вращений  $n$ -мерного пространства*. В физике очень широкое распространение получила группа вращений трехмерного пространства  $R_3$ . Легко видеть, что ее преобразования задаются тремя вещественными параметрами.

Любая подгруппа группы ортогональных преобразований  $O_3$  трехмерного пространства называется *точечной группой*. Согласно этому определению группа  $R_3$  является непрерывной точечной группой. Преобразования точечных групп не меняют положения по крайней мере одной точки трехмерного пространства. В квантовой внутримолекулярной динамике такой точкой является точка центра масс молекулярной системы.

### 4.3. Алгебра Ли, трехмерная группа вращений

Можно показать, что любое конечное преобразование группы Ли однозначно представляется в виде последовательности бесконечно малых преобразований, а все матрицы каждого неприводимого представления выражаются через матрицы этого представления, отвечающие бесконечно малым преобразованиям. То есть группа Ли полностью характеризуется ее бесконечно малыми преобразованиями. Для их рассмотрения перепишем выражение (4.6) в более компактном виде:

$$x'_i = f_i(x; a), \quad (4.15)$$

причем без потери общности можно считать, что набор параметров  $a = 0$  соответствует тождественному преобразованию  $x_i = f_i(x; 0)$ . Тогда

$$x_i + dx_i = f_i(x; \delta a). \quad (4.16)$$

Разложим правую часть в ряд Тейлора и ограничимся членами первого порядка малости:

$$dx_i = \sum_{\rho=1}^r \left[ \frac{\partial f_i(x; a)}{\partial a_\rho} \right]_{a=0} \delta a_\rho \equiv \sum_{\rho=1}^r w_{i\rho} \delta a_\rho. \quad (4.17)$$

Таким образом, задание  $r$  векторов  $w_\rho$  определяет в  $n$ -мерном пространстве бесконечно малое изменение положения любой точки  $x$  этого пространства при малом изменении параметров. Для происходящего при этом изменения произвольной функции  $\Phi(x)$  получаем выражение

$$d\Phi(x) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x_i} \sum_{\rho=1}^r w_{i\rho} \delta a_\rho = \sum_{\rho=1}^r \delta a_\rho \left( \sum_{i=1}^n w_{i\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \Phi(x) \equiv \sum_{\rho=1}^r \delta a_\rho I_\rho \Phi(x), \quad (4.18)$$

где введены  $r$  операторов

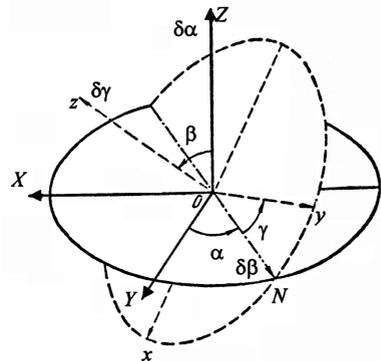
$$I_\rho = \sum_{i=1}^n w_{i\rho} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (4.19)$$

называемых *инфинитезимальными операторами группы Ли*. Для этих операторов выполняется следующее важное соотношение:

$$I_\rho I_\sigma - I_\sigma I_\rho \equiv [I_\rho, I_\sigma] = \sum_{\tau=1}^r c_{\rho\sigma}^\tau I_\tau, \quad (4.20)$$

где коэффициенты  $c_{\rho\sigma}^\tau$  называются *структурными константами* группы Ли. Следовательно, линейное пространство инфинитезимальных операторов замкнуто относительно операции вычисления коммутаторов. Такое пространство называется *алгеброй Ли*, а операция вычисления коммутаторов называется *операцией умножения* в алгебре Ли.

Найдем инфинитезимальные операторы трехмерной группы вращений  $R_3$ . В качестве трех вещественных параметров, задающих ее преобразования, можно выбрать, например, углы Эйлера, показанные на рис. 4.1, или полярные углы оси вращения и угол поворота вокруг этой оси. Преобразование (4.15) для поворота вокруг оси  $X$



**Рис. 4.1.** Параметризация преобразований вращения в трехмерном пространстве углами Эйлера. Вращение осей, определяемое углами Эйлера, проводится в три этапа: 1) поворот на угол  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha < 2\pi$ ) вокруг оси  $Z$ ; 2) поворот на угол  $\beta$  ( $0 \leq \beta \leq \pi$ ) вокруг нового положения оси  $Y$ , так называемой линии узлов  $ON$ ; 3) поворот на угол  $\gamma$  ( $0 \leq \gamma < 2\pi$ ) вокруг окончательного положения  $z$  оси  $Z$

декартовой прямоугольной системы координат на угол  $\phi_X$  записывается в виде

$$\begin{aligned} X' &= X, \\ Y' &= Y \cos \phi_X - Z \sin \phi_X, \\ Z' &= Y \sin \phi_X + Z \cos \phi_X. \end{aligned} \quad (4.21)$$

В результате получаем

$$\frac{\partial f_X}{\partial \phi_X} = w_{XX} = 0, \quad \frac{\partial f_Y}{\partial \phi_X} = w_{YX} = -Z, \quad \frac{\partial f_Z}{\partial \phi_X} = w_{ZX} = Y, \quad (4.22)$$

где производные берутся в точке  $\phi_X = 0$ . Следовательно, согласно (4.19)

$$I_X = Y \frac{\partial}{\partial Z} - Z \frac{\partial}{\partial Y}. \quad (4.23)$$

Аналогично получаются два других независимых инфинитезимальных оператора:

$$I_Y = Z \frac{\partial}{\partial X} - X \frac{\partial}{\partial Z}, \quad I_Z = X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X}. \quad (4.24)$$

Непосредственное вычисление показывает, что эти три инфинитезимальных оператора образуют алгебру с операцией умножения

$$[I_X, I_Y] = -I_Z, \quad [I_Y, I_Z] = -I_X, \quad [I_Z, I_X] = -I_Y. \quad (4.25)$$

Напомним, что для замкнутой физической системы закон сохранения углового момента возникает как следствие изотропии пространства. В этом проявляется связь момента со свойствами симметрии по отношению к вращениям группы  $R_3$ . Особенно эта связь важна в квантовой механике, так как только она позволяет придать ясный физический смысл самому понятию углового момента квантовой системы. Квантовый угловой момент измеряется в единицах  $\hbar$ , а операторы  $J_\alpha$  его трех компонент по осям декартовой системы координат следующим образом связаны с инфинитезимальными операторами группы  $R_3$ :

$$J_\alpha = -iI_\alpha. \quad (4.26)$$

Заметим, что операторы компонент углового момента, в отличие от инфинитезимальных операторов, являются самосопряженными операторами. Из (4.25) нетрудно получить хорошо известные коммутационные соотношения в алгебре этих операторов:

$$[J_\alpha, J_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma, \quad (4.27)$$

где  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  — абсолютно антисимметричный тензор третьего ранга. Соотношения (4.27) и лежат в основе определения операторов углового момента в квантовой механике. Причем им удовлетворяют также операторы спинового момента, не связанного с движением частиц системы в пространстве.

Покажем, каким образом оператор произвольного конечного поворота выражается через инфинитезимальные операторы. Согласно (4.18) и (4.26) изменение

функции  $\Phi(x)$  при бесконечно малом повороте  $\delta\phi$  вокруг оси, направленной по единичному вектору  $\mathbf{n}$ , имеет вид

$$d\Phi(x) = i\delta\phi(\mathbf{n}\mathbf{J})\Phi(x),$$

то есть функция  $\Phi(x)$  переходит в функцию

$$\Phi'(x) = [1 + i\delta\phi(\mathbf{n}\mathbf{J})]\Phi(x). \quad (4.28)$$

Поворот на конечный угол  $\phi$  записывается в виде следующего предела:

$$\Phi'(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} [1 + i\frac{\phi}{k}(\mathbf{n}\mathbf{J})]^k \Phi(x) = \exp[i\phi(\mathbf{n}\mathbf{J})]\Phi(x). \quad (4.29)$$

Отсюда следует, что

$$R_{\mathbf{n},\phi} = \exp[i\phi(\mathbf{n}\mathbf{J})] \quad (4.30)$$

является оператором конечного поворота на угол  $\phi$  вокруг оси  $\mathbf{n}$ . Для определения результата действия оператора (4.30) на функцию его необходимо представить в виде ряда Тейлора и найти результат действия на функцию каждого члена этого ряда.

Вращение на угол  $\phi$  вокруг оси  $\mathbf{n}$  можно преобразовать во вращение на тот же угол вокруг любой другой оси  $\mathbf{k}$ . Для этого необходимо сначала выполнить вращение  $P$ , переводящее ось  $\mathbf{n}$  в  $\mathbf{k}$ , затем выполнить вращение на угол  $\phi$  вокруг нового положения оси  $\mathbf{n}$  и, наконец, вернуть ось  $\mathbf{n}$  на место с помощью вращения  $P^{-1}$ , то есть

$$R_{\mathbf{n},\phi} = P^{-1}R_{\mathbf{k},\phi}P. \quad (4.31)$$

Отсюда следует, что все вращения на один и тот же угол принадлежат одному классу группы  $R_3$ . Иными словами, классы группы  $R_3$  характеризуются только величиной угла вращения.

Наконец подчеркнем, что вид элемента инвариантного интегрирования зависит от выбора параметризации преобразований группы  $R_3$ . Так, в случае углов Эйлера

$$d\tau_R = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma,$$

а при использовании полярных углов оси вращения и угла поворота  $0 \leq \phi \leq \pi$  вокруг этой оси

$$d\tau_R = 2(1 - \cos\phi)d\phi d\Omega,$$

где  $d\Omega$  — элемент телесного угла для направления оси вращения. Но полный объем пространства параметров в обоих случаях совпадает и равен  $8\pi^2$ .

#### 4.4. Неприводимые представления трехмерной группы вращений

Введем оператор квадрата углового момента  $\mathbf{J}^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2$ . Согласно (2.34) он коммутирует со всеми операторами  $J_\alpha$ . Оператор, квадратичный по операторам алгебры и коммутирующий со всеми этими операторами, называется *опе-*

ратором Казимира. Для компактных групп Ли нетрудно показать, что все базисные функции неприводимого представления относятся к одному собственному числу этого оператора. Иными словами, собственные числа оператора Казимира позволяют классифицировать неприводимые представления. Для группы  $R_3$  имеется только один такой оператор. Базисные функции функционального пространства, в котором действуют операторы группы  $R_3$ , задаются общей системой собственных функций коммутирующих между собой операторов квадрата углового момента и одной его компоненты (обычно выбирают  $J_Z$ ). Согласно положениям квантовой механики это операторы *полного набора одновременно измеримых угловых физических величин*. Рассмотрим действие операторов группы  $R_3$  в данном функциональном пространстве. Пусть  $\Psi_M$  — нормированная собственная функция оператора  $J_Z$ , отвечающая некоторому собственному значению  $M$ :

$$J_Z \Psi_M = M \Psi_M. \quad (4.32)$$

Так как оба направления оси  $z$  эквивалентны, то для каждого возможного положительного значения  $M$  существует такое же отрицательное. Обозначим символом  $J$  значение  $|M|$ , являющееся наибольшим при заданном собственном значении оператора  $\mathbf{J}^2$ . Сам факт наличия такого верхнего предела следует из того, что разность  $\mathbf{J}^2 - J_Z^2 = J_X^2 + J_Y^2$  является оператором положительной физической величины. Введем операторы  $J_{\pm} = J_X \pm iJ_Y$ , для которых из (4.27) получим следующие правила коммутации:

$$[J_+, J_-] = 2J_Z, \quad [J_Z, J_+] = J_+, \quad [J_Z, J_-] = -J_-. \quad (4.33)$$

Подействуем оператором  $J_Z J_{\pm}$  на функцию  $\Psi_M$ . С учетом (4.33)

$$J_Z J_{\pm} \Psi_M = (M \pm 1) J_{\pm} \Psi_M,$$

отсюда следует, что

$$\Psi_{M+1} = \text{const } J_+ \Psi_M, \quad \Psi_{M-1} = \text{const } J_- \Psi_M. \quad (4.34)$$

Поэтому операторы  $J_+$  и  $J_-$  называются соответственно *повышающим* и *понижающим* угловыми операторами. Если в первом из равенств (4.34) положить  $M = J$ , то должно быть

$$J_+ \Psi_J = 0, \quad (4.35)$$

так как состояний с  $M > J$  нет. Действуя на уравнение (4.35) оператором  $J_-$  и учитывая, что

$$\mathbf{J}^2 = J_+ J_- + J_Z^2 - J_Z = J_- J_+ + J_Z^2 + J_Z, \quad (4.36)$$

находим

$$(\mathbf{J}^2 - J_Z^2 - J_Z) \Psi_J = 0, \quad (4.37)$$

откуда следует

$$\mathbf{J}^2 \Psi_J = J(J+1) \Psi_J. \quad (4.38)$$

Операторы  $J_Z$  и  $\mathbf{J}^2$  имеют общую систему собственных функций, и собственным числом оператора Казимира является величина  $J(J+1)$ . При заданной величине  $J$  собственное число  $M$  меняется с шагом единица от  $-J$  до  $J$ . Всего имеется  $2J+1$  значение числа  $M$ , и эта величина должна быть целой, минимально равной единице. Отсюда следует, что величина  $J$  принимает лишь целые и полуцелые положительные значения (включая нуль).

Согласно (4.34) в базе функций  $\Psi_{JM}$  (или  $|J, M\rangle$ ) для операторов  $J_+$  и  $J_-$  отличны от нуля лишь матричные элементы типа  $\langle J, M || J, M-1\rangle$  и  $\langle J, M-1 || J, M\rangle$  соответственно. Поэтому для матричных элементов от обеих частей равенства (4.36) получаем

$$J(J+1) = \langle J, M | J_+ | J, M-1\rangle \langle J, M-1 | J_- | J, M\rangle + M^2 - M. \quad (4.39)$$

В силу самосопряженности операторов  $J_X$  и  $J_Y$  имеем

$$\langle J, M-1 | J_- | J, M\rangle = \langle J, M | J_+ | J, M-1\rangle^*.$$

С учетом этого равенства из (4.39) следует

$$\langle J, M | J_+ | J, M-1\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} = \sqrt{(J-M+1)(J+M)},$$

где перед радикалом выбран знак плюс. В результате действие операторов углового момента на базисные функции неприводимых представлений определяется выражениями

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1) |J, M\rangle, \quad (4.40)$$

$$J_Z |J, M\rangle = M |J, M\rangle, \quad (4.41)$$

$$J_+ |J, M\rangle = \sqrt{(J-M)(J+M+1)} |J, M+1\rangle, \quad (4.42)$$

$$J_- |J, M\rangle = \sqrt{(J+M)(J-M+1)} |J, M-1\rangle. \quad (4.43)$$

Очень важным является то обстоятельство, что для вычисления этого действия не требуется явный вид угловых функций  $|J, M\rangle$ . Достаточно знать коммутационные соотношения (4.27), которые определяются свойствами группы  $R_3$ . При этом числа  $J$  и  $M$  появляются как индексы симметрии (индекс  $J$  определяет неприводимое представление группы  $R_3$ , а индекс  $M$  нумерует базисные функции этого представления).

Преобразование базисных функций для конечных поворотов записывается в виде

$$R_{\mathbf{n}, \phi} |J, M\rangle = \sum_{M'} D_{MM'}^{(J)}(R_{\mathbf{n}, \phi}) |J, M'\rangle, \quad (4.44)$$

где коэффициенты  $D_{MM'}^{(J)}(R_{\mathbf{n}, \phi})$  образуют матрицу неприводимого представления размерности  $2J+1$ , соответствующую повороту на угол  $\phi$  вокруг оси  $\mathbf{n}$ . Явный вид матриц данного представления, традиционно обозначаемого  $D^{(J)}$ , табулирован при

параметризации преобразований группы  $R_3$  углами Эйлера. Из (4.9) получаем следующие соотношения ортогональности:

$$\int D_{ik}^{(J)}(P)^* D_{mn}^{(J')}(P) d\tau_P = \frac{8\pi^2}{2J+1} \delta_{JJ'} \delta_{im} \delta_{kn}. \quad (4.45)$$

Так как классы группы  $R_3$  характеризуются только величиной угла поворота, то для определения характеров неприводимых представлений достаточно рассмотреть повороты вокруг одной оси — для простоты оси  $Z$ . В этом случае из (4.30) получим

$$R_{Z,\phi} = \exp(i\phi J_Z). \quad (4.46)$$

Раскладывая выражение (4.46) в ряд Тейлора и учитывая, что

$$J_Z^k |J, M\rangle = M^k |J, M\rangle,$$

получаем

$$R_{Z,\phi} |J, M\rangle = \exp(iM\phi) |J, M\rangle. \quad (4.47)$$

То есть матрица неприводимого представления  $D^{(J)}$  для преобразования  $R_{Z,\phi}$  диагональна, а ее характер равен

$$\chi^{(J)}(\phi) = \sum_{M=-J}^J \exp(iM\phi) = \frac{\sin(J+1/2)\phi}{\sin(\phi/2)}. \quad (4.48)$$

Из (4.47) следует, что для полуцелых значений  $J$  базисная функция  $|J, M\rangle$  при повороте на угол  $2\pi$  меняет знак и возвращается к своему исходному значению только при повороте на угол  $4\pi$ . Так как поворот на угол  $2\pi$  является тождественным преобразованием, то такие представления называются *двузначными*. Действительно, для каждого поворота вокруг любой оси на угол  $0 \leq \phi < 2\pi$  можно указать две матрицы представления с противоположными по знаку характерами. В описании движения частиц в обычном координатном пространстве реализуются только однозначные представления группы  $R_3$ , то есть величина  $J$  является целой. В этом случае различные неприводимые представления этой группы характеризуются значениями  $J = 0, 1, 2, \dots$  и имеют нечетные размерности.

Множество поворотов вокруг одной оси на произвольный угол  $0 \leq \phi < 2\pi$  образует абелеву группу двумерных вращений  $R_2$  (другое обозначение  $C_\infty$ ). Все ее неприводимые представления одномерны и согласно (4.47) характеризуются заданием числа  $M$ . Базисные функции неприводимого представления  $D^{(J)}$  группы  $R_3$  принадлежат различным неприводимым представлениям группы  $R_2$ . Однозначные представления группы  $R_2$  соответствуют целым положительным и отрицательным значениям числа  $M$  (включая нуль).

Вид базисных функций  $|J, M\rangle$  одной частицы в случае целых  $J$  получается из решения системы уравнений (4.40), (4.41) в сферических координатах. Этим решением являются хорошо известные *сферические функции*  $Y_{JM}(\theta, \varphi)$ , где  $\theta, \varphi$  — полярные углы частицы. Отметим, что выбор знака перед радикалом в выражениях (4.42), (4.43) и фазы в нормировочной константе сферических функций неоднозна-

чен. Здесь этот выбор делается согласно [4]. Матричные элементы  $D_{M0}^{(J)}(\alpha, \beta, 0)$  и  $D_{0M}^{(J)}(0, \beta, \gamma)$  с точностью до постоянной переходят соответственно в сферические функции  $Y_{JM}(\beta, \alpha)$  и  $Y_{JM}(\beta, \gamma)$ . Поэтому элементы  $D_{MM}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)$  называются *обобщенными сферическими функциями* порядка  $J$ .

Образуем прямое произведение  $D^{(J_1)} \times D^{(J_2)}$  неприводимых представлений группы  $R_3$ . Базис получаемого при этом представления размерностью  $(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)$  образуют функции  $|J_1, M_1\rangle |J_2, M_2\rangle$ . Они являются собственными функциями оператора

$$J_Z = (J_{1Z} + J_{2Z}) \quad (4.49)$$

и соответствуют его собственному значению

$$M = M_1 + M_2. \quad (4.50)$$

Однако функции  $|J_1, M_1\rangle |J_2, M_2\rangle$  не являются собственными функциями оператора  $\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ . Этому условию удовлетворяют только некоторые их линейные комбинации. При переходе к таким комбинациям происходит разложение прямого произведения на неприводимые представления  $D^{(J)}$ . Оказывается, это разложение имеет следующий простой вид:

$$D^{(J_1)} \times D^{(J_2)} = D^{(J_1+J_2)} + D^{(J_1+J_2-1)} + \dots + D^{(|J_1-J_2|)}. \quad (4.51)$$

Каждое представление  $D^{(J)}$  входит в разложение только один раз, причем число  $J$  меняется с шагом единица в интервале

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2. \quad (4.52)$$

Если построить треугольник со сторонами  $J_1, J_2, J$ , то его периметр  $J_1 + J_2 + J$  будет целым числом (и при целых и при полужелых значениях  $J_1, J_2$ ), а длины его сторон удовлетворяют условию (4.52). Поэтому данное условие называется *условием треугольника с целым периметром* и обозначается  $\Delta(J_1 J_2 J)$ .

Переход от базисных функций  $|J_1, M_1\rangle |J_2, M_2\rangle$  к базисным функциям неприводимых представлений, входящих в разложение (4.51), проводится с помощью матрицы коэффициентов Клебша — Гордана (см. раздел 2.6):

$$|J, M\rangle = \sum_{M_1, M_2} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J, M \rangle |J_1, M_1\rangle |J_2, M_2\rangle. \quad (4.53)$$

Отличные от нуля коэффициенты Клебша — Гордана  $\langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J, M \rangle$  удовлетворяют условию треугольника, причем для них выполняются соотношения ортогональности, следующие из (2.72). Заметим, что суммирование по  $M_2$  в (4.53) формально, так как  $M_2 = M - M_1$ .

Интересно, что разложение (4.51) возникает в квантовой механике при решении задачи о нахождении возможных значений углового момента физической системы исходя из угловых моментов двух ее слабо взаимодействующих частей. Такое разложение называют *правилом сложения угловых моментов*.

## Глава 5

### ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

#### 5.1. Операции в точечных группах

Под точечной группой согласно разделу 4.2 понимается любая подгруппа трехмерной группы ортогональных преобразований  $O_3$ . Такие группы можно ввести как частичные или полные группы симметрии твердых тел. Считается, что твердое тело обладает симметрией некоторой точечной группы, если под действием ее преобразований, действующих на тело как на целое, оно совмещается само с собой. Понятно, что элементы симметрии твердого тела комбинируются из осей вращения и плоскостей отражения.

Если при повороте вокруг некоторой оси на угол  $2\pi$  тело совмещается само с собой  $n$  раз, то ось называется осью симметрии  $n$ -го порядка и обозначается  $C_n$ . Наименьший угол поворота с совмещением равен  $2\pi/n$ . Последовательность  $k$  поворотов обозначается как  $C_n^k$ . Естественно, что  $C_n^n \equiv E$ . Рассматриваемая нами ранее фигура на рис. 1.1 обладает осью симметрии  $C_3$ . Другим возможным элементом симметрии является плоскость отражения  $\sigma$ . Из определения плоскости отражения следует, что  $\sigma^2 \equiv E$ . Плоскость, проходящую через ось  $C_n$ , обозначают  $\sigma_v$  (в некоторых случаях и  $\sigma_d$ ), а плоскость, ортогональную оси  $C_n$ , обозначают  $\sigma_h$ . Фигура на рис. 1.1 обладает тремя плоскостями отражения типа  $\sigma_v$  по отношению к оси  $C_3$ , а если от этой фигуры оставить только равносторонний треугольник, то появляется также плоскость отражения типа  $\sigma_h$ , совпадающая с плоскостью треугольника.

Может оказаться, что тело совмещается само с собой только при последовательном применении двух коммутирующих между собой преобразований — поворота на угол  $2\pi k/n$  вокруг некоторой оси  $C_n$  и отражения в ортогональной этой оси плоскости. Такое преобразование симметрии называется *зеркально-поворотным* (рис. 5.1), а соответствующая ему ось обозначается  $S_n$  и называется *зеркально-поворотной осью  $n$ -го порядка*. Согласно определению

$$S_n^k = C_n^k \sigma_h = \sigma_h C_n^k, \quad (5.1)$$

зеркально-поворотная ось является новым элементом симметрии лишь в случае четного  $n$ , так как при нечетном  $n$  из (5.1) имеем

$$S_{2m+1}^{2m+1} = C_{2m+1}^{2m+1} \sigma_h^{2m+1} = \sigma_h. \quad (5.2)$$

То есть независимым элементом симметрии является отражение в плоскости  $\sigma_h$ , а следовательно, и ось вращения нечетного порядка  $C_{2m+1}$ . Легко также показать, что зеркально-поворотная ось  $S_{2m}$  одновременно является поворотной осью  $C_m$ .

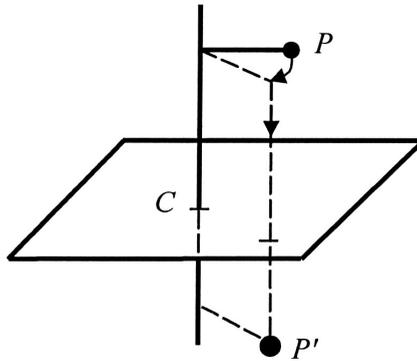


Рис. 5.1. Зеркально-поворотное преобразование

Преобразование  $S_2^1$  эквивалентно преобразованию инверсии  $I$  относительно точки пересечения оси  $S_2$  с плоскостью  $\sigma_h$ :

$$S_2^1 = C_2^1 \sigma_h \equiv I. \quad (5.3)$$

Говорят, что тело с операцией симметрии  $I$  обладает *центром симметрии*.

В общем случае операции точечных групп не коммутативны. Ниже перечислены все случаи, когда коммутативность все-таки имеет место:

- 1) повороты вокруг одной оси;
- 2) повороты на угол  $\pi$  вокруг взаимно ортогональных осей (результат совпадает с поворотом на угол  $\pi$  вокруг оси, ортогональной первым двум);
- 3) поворот и отражение в ортогональной к оси поворота плоскости;
- 4) отражения во взаимно ортогональных плоскостях (результат совпадает с поворотом на угол  $\pi$  вокруг оси, проходящей по линии пересечения плоскостей).

Из пунктов 1 и 2 следует, что операция инверсии коммутирует с любыми другими операциями точечной группы. Поэтому, например, группу  $O_3$  можно представить в виде  $R_3 \times C_I$ , где  $C_I = (E, I)$ .

Аналогично доказательству соотношения (4.31) можно установить ряд правил, полезных при разбиении операций точечной группы на классы.

1. Два поворота на один угол вокруг разных осей относятся к одному классу, если в группе есть преобразование, совмещающее эти оси.

2. Два поворота вокруг одной оси на один угол, но в противоположных направлениях относятся к одному классу, если в группе есть поворот, меняющий направление оси на обратное, или отражение типа  $\sigma_v$  относительно этой оси (в этом случае ось называется *двусторонней*).

3. Два отражения в разных плоскостях относятся к одному классу, если в группе есть преобразование, совмещающее эти плоскости.

В этой книге для точечных групп используется система обозначений Шенфлиса, являющаяся традиционной при рассмотрении свойств симметрии внутримолекулярной динамики.

## 5.2. Дискретные аксиальные группы

Такие точечные группы могут содержать лишь одну ось симметрии, порядок которой выше второго, и в обозначении этих групп нижний индекс  $n$  определяется порядком главной оси симметрии.

I. *Группы  $C_n$* . Имеется только ось симметрии  $n$ -го порядка. Группа состоит из  $n$  вращений на углы  $2\pi k/n$  и является абелевой и циклической. Каждая операция образует класс, а все неприводимые представления одномерны. Группа  $C_1$ , содержащая лишь тождественное преобразование, соответствует отсутствию симметрии.

II. *Группы  $S_{2n}$* . Имеется только зеркально-поворотная ось  $2n$ -го порядка. Группа состоит из  $2n$  зеркально-поворотных операций  $S_{2n}^k$  и является абелевой и циклической. Нетрудно показать, что  $S_{4m+2} = C_{2m+1} \times C_1$  и, в частности,  $S_2 = C_1$ .

III. *Группы  $C_{nh}$* . Эти группы получаются присоединением к оси симметрии  $n$ -го порядка ортогональной плоскости симметрии  $\sigma_h$ . Группа абелева и содержит  $2n$  операций:  $n$  поворотов  $C_n^k$  и  $n$  зеркально-поворотных операций  $C_n^k \sigma_h$ . Группа  $C_{1h}$ , имеющая два элемента,  $E$  и  $\sigma_h$ , обычно обозначается  $C_S$ . Очевидно, что  $C_{nh} = C_n \times C_S$ . При четном  $n$  можно также записать  $C_{2m,h} = C_{2m} \times C_1$ , так как группа  $C_{2m,h}$  содержит элемент инверсии  $I$ .

IV. *Группы  $C_{nv}$* . Группа получается присоединением к оси симметрии  $n$ -го порядка проходящей через нее плоскости симметрии  $\sigma_v$ , что ведет к появлению еще  $n - 1$  таких плоскостей, пересекающихся друг с другом вдоль оси под углами  $\pi/n$ . В общем случае группа неабелева и содержит  $2n$  операций:  $n$  поворотов  $C_n^k$  и  $n$  отражений  $\sigma_v$ . Ось является двусторонней, то есть повороты  $C_n^k$  и  $C_n^{-k}$  относятся к одному классу. Все  $n$  отражений относятся к одному классу лишь в случае нечетного  $n$ . При  $n = 2m$  операции отражения разбиваются на два класса по  $m$  элементов в каждом, так как повороты вокруг оси  $C_{2m}$  не могут совместить друг с другом соседние плоскости.

V. *Группы  $D_n$* . Эти группы получаются присоединением к оси симметрии  $n$ -го порядка ортогонально пересекающей ее оси второго порядка, что ведет к появлению еще  $n - 1$  таких осей, пересекающихся между собой под углами  $\pi/n$ . Группа содержит  $2n$  операций:  $n$  поворотов  $C_n^k$  вокруг главной оси, которую удобно считать расположенной вертикально, и поворотов на угол  $\pi$  вокруг  $n$  горизонтальных осей, обозначаемых обычно  $U_2$ . Структура группы  $D_n$  аналогична структуре изоморфной ей группы  $C_{nv}$ . Важным частным случаем является группа  $D_2$ , имеющая три взаимно ортогональные оси второго порядка.

VI. *Группы  $D_{nh}$* . Группы получаются присоединением к системе осей группы  $D_n$  горизонтальной плоскости симметрии  $\sigma_h$ , проходящей через  $n$  осей второго порядка. Это приводит к появлению  $n$  вертикальных плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через вертикальную ось  $C_n$  и одну из горизонтальных осей  $U_2$ . Группа

содержит  $4n$  операций: к  $2n$  операциям группы  $D_n$  добавляется  $n$  отражений  $\sigma_v$  и  $n$  зеркально-поворотных операций  $C_n^k \sigma_h$ . Так как отражение  $\sigma_h$  коммутирует со всеми операциями группы  $D_n$ , то  $D_{nh} = D_n \times C_S$ . При четном  $n$  можно записать  $D_{2m,h} = D_{2m} \times C_I$ , поскольку группа  $D_{2m,h}$  содержит элемент инверсии  $I$ .

VII. Группы  $D_{nd}$ . Присоединить плоскости симметрии к системе осей группы  $D_n$  можно еще одним способом. А именно: добавим плоскость, проходящую через вертикальную ось  $C_n$ , посередине между любыми соседними горизонтальными осями  $U_2$ . Это влечет за собой появление еще  $n - 1$  таких плоскостей. Группа содержит  $4n$  операций: к  $2n$  операциям группы  $D_n$  добавляется  $n$  отражений в вертикальных «диагональных» плоскостях (обозначаются  $\sigma_d$ ) и  $n$  зеркально-поворотных операций  $U_2^1 \sigma_d$ . Последние операции эквивалентны поворотам  $C_{2n}^{2k+1}$  вокруг вертикальной оси с последующим отражением в ортогональной с ней плоскости  $\sigma_h$ . То есть ось  $C_n$  превращается в зеркально-поворотную ось  $S_{2n}$  вдвое большего порядка. При нечетном  $n$  можно записать  $D_{2m+1,d} = D_{2m+1} \times C_I$ , так как группа  $D_{2m+1,d}$  содержит элемент инверсии  $I$ .

### 5.3. Кубические группы, группы икосаэдра

Эти группы имеют несколько осей симметрии, порядок которых выше второго. Название групп связано с тем, что их элементы являются соответственно элементами симметрии куба и икосаэдра. К кубическим группам относятся  $T, T_d, T_h, O$  и  $O_h$ , а к группам икосаэдра —  $Y$  и  $Y_h$ .

I. Группа  $T$ . Это чисто вращательная группа, которая может быть получена добавлением к системе осей группы  $D_2$  четырех наклонных осей третьего порядка, повороты вокруг которых переводят три оси группы  $D_2$  друг в друга. Получающуюся систему осей удобно изобразить, проводя оси третьего порядка вдоль четырех пространственных диагоналей куба, а оси второго порядка — через центры его противоположных граней (рис. 5.2). Группа имеет двенадцать операций, распадающихся на четыре класса:  $E$ , три поворота  $C_2^1$ , четыре поворота  $C_3^1$  и четыре поворота  $C_3^2$ .

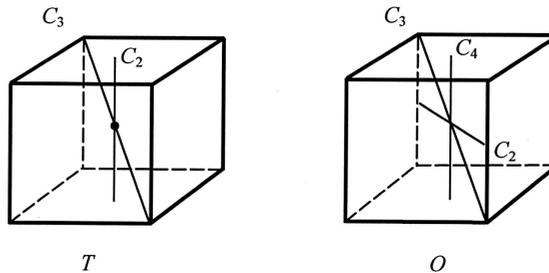


Рис. 5.2. Преобразования кубических вращательных групп  $T$  и  $O$

II. *Группа  $T_d$* . Эта группа получается присоединением к системе осей группы  $T$  шести плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго и две оси третьего порядка. Группа  $T_d$  является полной группой симметрии тетраэдра (рис. 5.3), в то время как система осей группы  $T$  — полной системой осей тетраэдра. Из-за присоединения плоскостей оси второго порядка становятся зеркально-поворотными осями четвертого порядка, а оси третьего порядка — двусторонними. Группа содержит двадцать четыре операции, распадающиеся на пять классов:  $E$ , восемь поворотов  $C_3^1, C_3^2$ , три поворота  $C_2^1 \equiv S_4^2$ , шесть отражений  $\sigma_d$  и шесть зеркально-поворотных операций  $S_4^1, S_4^3$ .

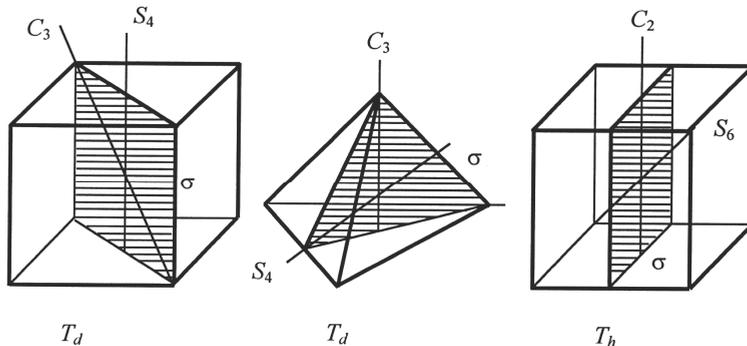


Рис. 5.3. Преобразования кубических групп  $T_d$  и  $T_h$

III. *Группа  $T_h$* . Группа получается присоединением к системе осей группы  $T$  операции инверсии  $I$ . При этом появляются три взаимно ортогональные плоскости, каждая из которых проходит через две оси второго порядка, а оси третьего порядка становятся зеркально-поворотными осями шестого порядка (рис. 5.3). Очевидно, что  $T_h = T \times C_I$ .

IV. *Группа  $O$* . Система осей этой чисто вращательной группы является полной системой осей куба: три оси четвертого порядка проходят через центры противоположных граней, четыре оси третьего порядка — по пространственным диагоналям и шесть осей второго порядка — через середины противоположных ребер (см. рис. 5.2). Все оси двусторонние. Структура группы  $O$  аналогична структуре изоморфной ей группы  $T_d$ . Поэтому двадцать четыре элемента также разбиваются на пять классов:  $E$ , восемь поворотов  $C_3^1, C_3^2$ , шесть поворотов  $C_4^1, C_4^3$ , три поворота  $C_2^1$  и шесть поворотов  $C_2^2$ .

V. *Группа  $O_h$* . Группа является полной группой симметрии куба и получается присоединением к системе осей группы  $O$  операции инверсии  $I$ . При этом оси третьего порядка группы  $O$  превращаются в зеркально-поворотные оси шестого порядка (пространственные диагонали куба). Кроме того, появляется шесть плоскостей, проходящих через каждую пару противоположных ребер, и три плоскости, проходящие через центр куба параллельно его граням. Очевидно, что  $O_h = O \times C_I$ .

Далее идут группы икосаэдра, являющегося правильным многогранником с 20 треугольными гранями (имеет 30 ребер и 12 вершин, в каждой из которых сходятся 5 ребер). Ему дуален додекаэдр — правильный многогранник с 12 пятиугольными гранями (имеет 30 ребер и 20 вершин, в каждой из которых сходятся 4 ребра). *Дуальность* означает, что многогранники получаются друг из друга, если геометрические центры граней одного принять за вершины другого и наоборот. Это приводит к совпадению групп икосаэдра и додекаэдра. Заметим, что кубу дуален октаэдр — многогранник с 8 треугольными гранями, 12 ребрами и 6 вершинами, в каждой из которых сходятся 4 ребра. Поэтому группу  $O_h$  называют также полной группой симметрии октаэдра. Что касается тетраэдра, то он дуален сам себе.

VI. *Группа  $Y$* . Система осей этой чисто вращательной группы является полной системой осей икосаэдра. Имеется шесть осей пятого, десять осей третьего и пятнадцать осей второго порядка. Группа содержит шестьдесят операций, распадающихся на пять классов:  $E$ , двадцать поворотов  $C_3^1, C_3^2$ , пятнадцать поворотов  $C_2^1$ , двенадцать поворотов  $C_5^1, C_5^4$  и двенадцать поворотов  $C_5^2, C_5^3$ .

VII. *Группа  $Y_h$* . Эта группа является полной группой симметрии икосаэдра и получается присоединением к системе осей группы  $Y$  операции инверсии  $I$ . Очевидно, что  $Y_h = Y \times C_I$ .

Рассмотрение, проведенное в разделах 5.2 и 5.3, исчерпывает список конечных точечных групп преобразований твердого тела как целого.

#### 5.4. Непрерывные аксиальные группы

Устремим порядок оси  $C_n$  в дискретных аксиальных группах к бесконечности. При этом получают следующие непрерывные аксиальные группы:  $C_\infty, C_{\infty h}, C_{\infty v}, D_\infty$  и  $D_{\infty h}$ . Группа  $C_\infty$ , простейшая из них, уже рассматривалась в разделе 4.4.

I. *Группа  $C_{\infty h}$* . Получается присоединением к поворотам относительно вертикальной оси бесконечного порядка  $C_\infty$  ортогональной горизонтальной плоскости симметрии  $\sigma_h$ . Ясно, что  $C_{\infty h} = C_\infty \times C_S$ . Так как эта группа содержит элемент инверсии  $I$ , можно еще записать  $C_{\infty h} = C_\infty \times C_I$ .

II. *Группа  $C_{\infty v}$* . Есть вертикальная ось симметрии бесконечного порядка  $C_\infty$  и непрерывное множество проходящих через эту ось вертикальных плоскостей  $\sigma_v$ . Так как ось является двусторонней, то имеется непрерывное множество классов, каждый из которых содержит по две операции поворота на углы  $\pm\phi$ , и один класс отражений, состоящий из непрерывного множества операций  $\sigma_v$ .

III. *Группа  $D_\infty$* . Есть вертикальная ось симметрии бесконечного порядка  $C_\infty$  и непрерывное множество ортогонально пересекающих эту ось в одной точке горизонтальных осей второго порядка  $U_2$ . Структура группы  $D_\infty$  аналогична структуре изоморфной ей группы  $C_{\infty v}$ . Поэтому имеется непрерывное множество классов, каждый

из которых содержит по две операции поворота на углы  $\pm\phi$ , и один класс, состоящий из непрерывного множества поворотов второго порядка  $U_2^1$ .

IV. *Группа  $D_{\infty h}$* . Получается присоединением к операциям группы  $C_{\infty v}$ , операции инверсии  $I$ . Это приводит к появлению непрерывного множества горизонтальных осей второго порядка, пересекающих ось  $C_{\infty}$  в одной точке, и горизонтальной плоскости симметрии  $\sigma_h$ , проходящей через оси второго порядка. Ясно, что  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_I$ . Группу  $D_{\infty h}$  можно также получить присоединением операции инверсии  $I$  к операциям группы  $D_{\infty}$ . Поэтому можно еще записать  $D_{\infty h} = D_{\infty} \times C_I$ .

В приложении II приведены таблицы характеров однозначных неприводимых представлений важнейших точечных групп. При этом каждый класс характеризуется одним принадлежащим ему элементом, а числа перед символами этих элементов указывают количество элементов в классе.

## Глава 6

### ДИНАМИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

#### 6.1. Инвариантные динамические группы

Существует два определения динамической симметрии. В первом ее признаком является наличие у гамильтониана неявной (или скрытой) симметрии, а во втором — наличие преобразований, выходящих за рамки симметрии гамильтониана. Соответственно мы будем называть такие группы *динамическими инвариантными* и *неинвариантными*, подчеркивая тем самым их отношение к гамильтониану.

Динамическая инвариантная группа обладает свойствами, существенно отличающимися ее от обычных групп симметрии гамильтониана. В качестве хорошо известного примера ее реализации можно указать на движение точечной частицы массой  $m$  в сферически симметричном кулоновском поле притяжения  $V(r) = -\alpha/r$ . В задаче о движении частицы в любом сферически симметричном поле есть явная симметрия, задаваемая группой вращательных преобразований  $R_3$ , переводящих сферу саму в себя. В результате у частицы сохраняется вектор углового момента  $\mathbf{L}$ . Но для кулоновского поля сохраняется еще один вектор,

$$\mathbf{A} = -\alpha \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{m} [\mathbf{p}\mathbf{L}], \quad (6.1)$$

где  $\mathbf{p}$  — импульс частицы. Вектор  $\mathbf{A}$  называют иногда вектором Рунге — Ленца. В квантовой механике ему соответствует оператор

$$\mathbf{A} = -\alpha \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{2m} ([\mathbf{p}\mathbf{L}] - [\mathbf{L}\mathbf{p}]), \quad (6.2)$$

который, как нетрудно проверить непосредственным вычислением, коммутирует с гамильтонианом частицы

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\alpha}{r}. \quad (6.3)$$

В 1935 году В. А. Фок показал, что сохранение вектора  $\mathbf{A}$  связано с тем, что у гамильтониана (6.3) имеется более широкая неявная симметрия по сравнению с определяемой группой  $R_3$ . Причем группа этой симметрии обладает следующими важными отличиями. Во-первых, она относится только к кулоновскому полю, во-вторых, зависит от энергии частицы и, в-третьих, оставляет инвариантным гамильтониан в целом, но не его кинетическую и потенциальную части по отдельности. В данном случае для связанных состояний это группа вращений  $R_4$  в некотором четырехмерном пространстве, а для непрерывного спектра она совпадает с группой Лоренца. Однако обычные группы не зависят от возбуждения в системе (например, определяемая изотропией потенциала притяжения группа  $R_3$  всегда одна и та же).

Подобное изменение симметрии является характерным признаком неявной динамической группы. С одной стороны, она задается динамикой конкретной системы в некотором интервале возбуждений, а с другой — сама определяет качественные свойства динамики. При переходе границ интервала динамика системы качественно изменяется, что ведет к скачкообразному изменению динамической группы.

Предположим, что есть допускающая строгое решение задача с неявной группой симметрии. Тогда качественный анализ с учетом такой группы необязателен. Он только желателен, поскольку именно на его основе можно объяснить качественные особенности в поведении системы. В частности, подобная ситуация имеет место для гамильтониана (6.3).

Так, энергетические уровни связанных состояний в этой задаче строго описываются простой формулой

$$E_n = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad (6.4)$$

где  $n = n_r + l + 1$  — *главное квантовое число*, которое выражается через квантовое число  $l$  квадрата углового момента и *квантовое радиальное число*  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ .

В выражение (6.4) числа  $l$  и  $n_r$  входят лишь в виде их суммы, и это ведет к дополнительному вырождению уровней. Действительно, одно и то же значение числа  $n$ , от которого зависит энергия, можно набрать различными способами из чисел  $n_r$  и  $l$ .

Такое вырождение специфично именно для кулоновского потенциала и обусловлено тем, что гамильтониан (6.3) в случае связанных состояний обладает группой симметрии  $R_4$ . Но над этим можно и не задумываться, так как строгое решение автоматически учитывает все следствия неявной симметрии.

Однако ситуация радикально меняется, если строгое решение задачи с неявной группой симметрии неизвестно. Тогда при применении методов теории возмущений необходимо прежде всего позаботиться о переносе правильных свойств симметрии внутренней динамики на приближенные модели. В результате возникает проблема эмпирического поиска неявной группы, относительно которой требуется правильно симметризовать базисные волновые функции и операторы физических величин, учитывающих рассматриваемые типы движений. Таким образом, анализ свойств симметрии с учетом неявной группы становится принципиально необходимым и должен предварять решение уравнений движений (собственно, без этого анализа у нас просто нет приближенных уравнений движения). Как будет показано во второй части книги, такая ситуация возникает для целого ряда физических систем, и, что для нас является наиболее существенным, к подобным системам относятся молекулы.

## 6.2. Неинвариантные динамические группы

Неинвариантной динамической группой будем называть любую группу, являющуюся расширением группы симметрии гамильтониана некоторой квантовой системы с помощью включения в нее преобразований, неинвариантных по отношению к этому гамильтониану. Так как неинвариантная группа включает группу симметрии гамильтониана в качестве подгруппы, то она содержит информацию о вырождении энергетических уровней, а операторы ее неинвариантных преобразований позво-

ляют связывать состояния квантовой системы, отвечающие разным значениям энергии. Важно, что такие группы возникают при формировании функционального пространства рассматриваемых внутримолекулярных движений в тех случаях, когда группа симметрии гамильтониана оказывается для этого слишком узкой.

Поясним сказанное на достаточно важном примере задачи описания свободного вращения твердого тела. Дело в том, что эта задача является физически корректным исходным приближением для описания вращательного спектра всех обладающих им микросистем, к числу которых относятся и молекулы. Введем лабораторную неподвижную декартову систему координат (НСК) и жестко связанную с твердым телом подвижную декартову систему координат (ПСК). Начало обеих систем координат поместим в центр масс твердого тела. Оси НСК и ПСК будем соответственно обозначать  $X, Y, Z$  и  $x, y, z$  (см. рис. 4.1). Ориентация ПСК относительно НСК, а следовательно, и положение твердого тела определяется тремя углами Эйлера. То есть размерность конфигурационного пространства равна трем. Кинетическая энергия вращательного движения записывается в виде

$$T = \frac{1}{2} g_{ik}(\theta) \dot{\theta}_i \dot{\theta}_k, \quad \theta = \alpha, \beta, \gamma, \quad (6.5)$$

где вид тензора  $g_{ik}(\theta)$  зависит от вида эллипсоида инерции твердого тела. Если совпадают все три главных момента инерции эллипсоида, тело называют *сферическим волчком*, при совпадении двух главных моментов — *симметричным волчком*, а в случае различия всех главных моментов — *асимметричным волчком*. Так, для симметричного волчка, когда оси  $x, y, z$  выбраны по главным моментам инерции, выражение (6.5) принимает вид

$$T = \frac{I_1}{2} (\dot{\alpha}^2 \sin^2 \beta + \dot{\beta}^2) + \frac{I_3}{2} (\dot{\alpha} \cos \beta + \dot{\gamma})^2, \quad (6.6)$$

где  $I_1 = I_2 \neq I_3$  — главные моменты инерции.

Анализ показывает, что группа симметрии гамильтониана (6.5) максимально имеет шесть независимых инфинитезимальных операторов, отвечающих поворотам относительно трех осей НСК и трех осей ПСК. При этом оказывается, что компоненты углового момента  $J_\alpha$  по осям НСК коммутируют с его компонентами  $J_i$  по осям ПСК. Чтобы доказать это, воспользуемся тем, что для любой векторной величины  $\mathbf{A}$ , характеризующей физическую систему, выполняются соотношения

$$[J_\alpha, A_\beta] = i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma. \quad (6.7)$$

Они являются следствием того факта, что при повороте вокруг осей НСК компоненты  $A_\alpha$  преобразуются друг через друга и поэтому коммутатор операторов  $J_\alpha$  с операторами  $A_\beta$  должен выражаться через компоненты в НСК того же оператора  $\mathbf{A}$ . Как именно — легко получить при вычислении коммутатора в случае, когда  $\mathbf{A}$  есть просто радиус-вектор частицы. В частности, соотношения (6.7) выполняются для ортов  $\lambda_i$ , направленных по осям ПСК:

$$[J_\alpha, \lambda_{i\beta}] = i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\gamma}, \quad (6.8)$$

где  $\lambda_{i\beta}$  — проекция орта  $\lambda_i$  на ось  $\beta$  НСК. Тогда

$$[J_\alpha, J_i] = [J_\alpha, \lambda_{i\beta} J_\beta] = \lambda_{i\beta} [J_\alpha, J_\beta] + [J_\alpha, \lambda_{i\beta}] J_\beta = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\beta} J_\gamma + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\gamma} J_\beta.$$

Меняя во втором члене местами немые индексы  $\beta$  и  $\gamma$  и учитывая, что  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}$ , получаем окончательно

$$[J_\alpha, J_i] = 0. \quad (6.9)$$

Некоторые промежуточные этапы этого доказательства понадобятся нам в дальнейшем, но сам результат (6.9) можно получить гораздо проще из теоремы раздела 2.2, так как скалярные произведения  $(\mathbf{J}\lambda_i)$  инвариантны по отношению к любому повороту в НСК.

Вследствие (6.9) максимальная группа симметрии записывается в виде  $R_3 \times R_3$ . Группу вращений в НСК будем называть *внешней*, а аналогичную группу в ПСК — *внутренней*. Состояния физических систем реализуют только те неприводимые представления группы  $R_3 \times R_3$ , для которых индексы неприводимых представлений внешней и внутренней групп совпадают ( $J$ - $J$ -представления). Рассмотрим операцию умножения в алгебре внутренней группы:

$$[J_i, J_k] = [\lambda_{i\alpha} J_\alpha, \lambda_{k\beta} J_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\alpha} \lambda_{k\beta} J_\gamma + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\alpha} \lambda_{k\gamma} J_\beta - i\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} \lambda_{i\gamma} \lambda_{k\beta} J_\alpha.$$

Меняя в третьем члене местами немые индексы  $\alpha$  и  $\gamma$ , легко показать, что первый и третий члены взаимно сокращаются. Во втором члене поменяем сначала местами немые индексы  $\beta$  и  $\gamma$ , а затем следующим образом преобразуем получившееся выражение перед  $J_\gamma$ :

$$-i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{i\alpha} \lambda_{k\beta} = -i[\lambda_i \times \lambda_k]_\gamma = -i\varepsilon_{ikl} \lambda_{l\gamma}.$$

Здесь учтено, что векторное произведение двух различных ортов ПСК выражается через третий орт ПСК. В результате окончательно получим

$$[J_i, J_k] = -i\varepsilon_{ikl} J_l. \quad (6.10)$$

Итак, коммутационные соотношения компонент углового момента в НСК (4.27) и в ПСК (6.10) отличаются знаком в правой части. Это объясняется тем, что в отношении воздействия на волновую функцию волчка поворот осей НСК эквивалентен обратному повороту ПСК. Нетрудно также получить, что

$$[J_i, \lambda_{\alpha k}] = \lambda_{i\beta} [J_\beta, \lambda_{\alpha k}] = \lambda_{i\beta} i\varepsilon_{\beta\alpha\gamma} \lambda_{k\gamma} = -i\varepsilon_{ikl} \lambda_{\alpha l}.$$

Набор базисных функций функционального пространства, в котором действуют операторы группы  $R_3 \times R_3$ , задается общей системой собственных функций операторов  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $J_z$ :

$$\mathbf{J}^2 |J, k, M\rangle = J(J+1) |J, k, M\rangle, \quad (6.11)$$

$$J_z |J, k, M\rangle = k |J, k, M\rangle, \quad (6.12)$$

$$J_z |J, k, M\rangle = M |J, k, M\rangle. \quad (6.13)$$

Согласно положениям квантовой механики это операторы полного набора одновременно измеримых угловых физических величин. Обратим внимание на то, что в этой задаче таких величин три. Как уже показывалось в разделе 4.4 на примере внешней группы вращений, для вычисления действия инфинитезимальных операторов на базисные функции не требуется явный вид этих функций, а достаточно знать коммутационные соотношения операторов, которые целиком определяются свойствами группы. Естественно, что действие операторов  $J_{\pm}$  внешней группы на функции  $|J, k, M\rangle$  подобно (4.42), (4.43):

$$J_{+}|J, k, M\rangle = \sqrt{(J-M)(J+M+1)}|J, k, M+1\rangle, \quad (6.14)$$

$$J_{-}|J, k, M\rangle = \sqrt{(J+M)(J-M+1)}|J, k, M-1\rangle. \quad (6.15)$$

Для операторов  $J_{\pm}$  внутренней группы нетрудно получить

$$J_{+}|J, k, M\rangle = \sqrt{(J-k)(J+k+1)}|J, k+1, M\rangle, \quad (6.16)$$

$$J_{-}|J, k, M\rangle = \sqrt{(J+k)(J-k+1)}|J, k-1, M\rangle. \quad (6.17)$$

Также оказывается, что повышающий и понижающий операторы внутренней группы определяются как  $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$ , что противоположно этим операторам для внешней группы, а собственное число  $k$  аналогично  $M$  является целым и меняется с шагом единица от  $-J$  до  $J$ .

Любопытно, что поскольку коммутационные соотношения компонент углового момента в НСК и ПСК отличаются только знаком, то полученные из этих соотношений результаты в НСК и ПСК формально переходят друг в друга, если все выражения заменить комплексно им сопряженными. В частности, в выражении (4.26) поменяется знак в правой части, и для оператора конечного поворота на угол  $\phi$  вокруг оси  $z$  ПСК вместо (4.46) запишем

$$R_{z,\phi} = \exp(-i\phi J_z). \quad (6.18)$$

В результате

$$R_{z,\phi}|J, k, M\rangle = \exp(-ik\phi)|J, k, M\rangle, \quad (6.19)$$

что отличается знаком в экспоненте по сравнению с выражением для НСК

$$R_{z,\phi}|J, k, M\rangle = \exp(iM\phi)|J, k, M\rangle, \quad (6.20)$$

которое подобно (4.47). Явный вид базисных функций  $|J, k, M\rangle$  следует из решения системы уравнений (6.11)—(6.13), записанных в конфигурационном пространстве углов Эйлера. С точностью до нормировочной константы эти функции совпадают с обобщенными сферическими функциями  $D_{kM}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)$ . Отметим, что выбор знака перед радикалом в выражениях (6.14)—(6.17) и фазового множителя в нормировочной константе неоднозначен. Здесь этот выбор делается согласно [4].

Наличие внешней группы связано с изотропией пространства. Поэтому для любого твердого тела реализуется ее максимальный вариант  $R_3$ . Но внутренняя группа характеризует уже симметрию самого твердого тела и включает лишь такие вращения, относительно которых инвариантен эллипсоид инерции. Следовательно, ее максимальный вариант реализуется только для сферического волчка. Для симметричного и асимметричного волчков эта симметрия определяется соответственно группами  $D_\infty$  и  $D_2$ . Фактически наличие внешней группы позволяет характеризовать вращательные состояния с помощью квантового числа  $J$  полного углового момента. Но симметрию, связанную с системой, и, как следствие, конкретный вид гамильтониана определяет внутренняя группа. Поскольку вращательная динамика не зависит от квантового числа  $M$ , определяющего ориентацию системы в изотропном пространстве, то в базисных функциях это число часто опускают и записывают их в виде  $|J, k\rangle$ . Пространство таких функций задается внутренней группой  $R_3$ , которая, естественно, значительно шире группы симметрии гамильтониана симметричного и тем более асимметричного волчков. То есть для них группа  $R_3$  является неинвариантной динамической группой. В этой роли она очень важна, так как ее неприводимые представления определяют полный базисный набор функционального вращательного пространства в ПСК. Следует заметить, что вид функционального пространства в этом достаточно простом случае хорошо известен и его базисные функции выписываются, так сказать, автоматически. Причем внимание на типе внутренней группы  $R_3$  обычно не акцентируется. Но это обстоятельство ничего не меняет в изложенной картине.



*Часть вторая*

**КАЧЕСТВЕННАЯ  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ  
КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА**

То, в чем нет загадочности,  
лишено очарования.

*Анатолий Франс*



## Глава 7

# ИДЕОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВОЙСТВ СИММЕТРИИ ВНУТРЕННЕЙ ДИНАМИКИ

### 7.1. Группы симметрии внутренней динамики

Изолированная молекула является сложной многочастичной системой, при описании внутренней динамики которой в хорошем приближении можно пренебречь вкладами в гамильтониан, связанными со спинами ядер и электронов. Свойства симметрии получаемого при этом чисто координатного гамильтониана определяются свойствами симметрии пространства и времени (внешняя симметрия), а также требованиями к перестановкам тождественных частиц (внутренняя симметрия).

Рассмотрим сначала следствия симметрии пространства. Поскольку все положения изолированной системы частиц как целого в пространстве эквивалентны, то гамильтониан системы  $H$  не должен меняться при параллельном переносе всех ее частиц на одинаковое расстояние. Это так называемое *свойство однородности пространства*. Из него следует закон сохранения полного импульса системы как целого. При анализе внутренней динамики системы этот импульс можно просто положить равным нулю. В пространстве также эквивалентны все направления, то есть гамильтониан изолированной системы не должен меняться при ее повороте как целого на любой угол относительно осей НСК (неподвижной декартовой системы координат). Это уже *свойство изотропности пространства*. Из него следует закон сохранения углового момента. При анализе внутренней динамики НСК помещают в центр масс системы частиц, и тогда угловой момент определяется только внутренними движениями. Согласно положениям квантовой механики все стационарные состояния системы, удовлетворяющие уравнению

$$H\Psi = E\Psi, \quad (7.1)$$

вследствие закона сохранения углового момента характеризуются квантовыми числами операторов  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$  (см. раздел 4.4). Существует еще одно преобразование пространства, оставляющее в нерелятивистской квантовой механике гамильтониан изолированной системы частиц неизменным. Это преобразование инверсии  $i$ , заключающееся в одновременном изменении знака декартовых координат всех частиц этой системы. Такая инвариантность гамильтониана связана с *симметрией пространства по отношению к зеркальным отражениям*. Интересно, что в классической механике это не приводит к новым законам сохранения. В квантовой механике ситуация существенно иная.

Введем оператор инверсии  $i$  в функциональном пространстве системы

$$i\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \Psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \dots). \quad (7.2)$$

Очевидно, что  $i^2 = 1$ . Рассмотрим уравнение на собственные функции оператора  $i$

$$i\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = p\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots). \quad (7.3)$$

Действуя оператором  $i$  слева на уравнение (7.3), получаем  $p^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ , или  $p = \pm 1$ . Таким образом, собственные функции являются либо *четными*, либо *нечетными*. Из теоремы раздела 2.2 следует

$$[H, i] = 0, \quad (7.4)$$

что выражает закон сохранения четности. Относительно инверсии инвариантны также операторы углового момента (см. раздел 4.3), так как она меняет знак и декартовых координат, и операторов дифференцирования по ним. Стационарные состояния можно одновременно выбрать собственными функциями операторов  $\mathbf{J}^2, J_z, i$  и характеризовать квантовыми числами этих операторов. Используя соотношение  $J_+ i - i J_+ = 0$ , нетрудно получить, что стационарные состояния, отличающиеся лишь значением квантового числа  $M$ , имеют одинаковую четность.

Перейдем к следствиям симметрии времени. Поскольку все моменты времени по отношению к изолированной системе эквивалентны, то гамильтониан системы не может содержать времени явно. Это так называемое *свойство однородности времени*. Из него следует закон сохранения энергии, который в квантовой механике лежит в основе понятия состояний с определенным значением энергии, или стационарных состояний, определяемых уравнением (7.1). До сих пор мы рассматривали преобразования пространства и времени, которые являются линейными и унитарными. Рассмотрим подробнее причины этого. Пусть  $|\Psi\rangle$  и  $|\Phi\rangle$  — два состояния квантовой системы. Тогда из основных положений квантовой механики следует, что для системы, находящейся в состоянии  $|\Psi\rangle$ , вероятность ее обнаружения при измерении в состоянии  $|\Phi\rangle$  равна  $|\langle\Phi|\Psi\rangle|^2$ . При преобразовании симметрии  $R$  состояния  $|\Psi\rangle$  и  $|\Phi\rangle$  переходят в

$$|\Psi'\rangle = R|\Psi\rangle, \quad |\Phi'\rangle = R|\Phi\rangle. \quad (7.5)$$

Так как результат измерения должен остаться неизменным, то

$$|\langle R\Phi|R\Psi\rangle|^2 = |\langle\Phi|\Psi\rangle|^2. \quad (7.6)$$

Ясно, что равенство (7.6) выполняется, если оператор  $R$  является линейным и унитарным:

$$\begin{aligned} R(a|\Psi\rangle + b|\Phi\rangle) &= aR|\Psi\rangle + bR|\Phi\rangle, \\ \langle R\Phi|R\Psi\rangle &= \langle\Phi|\Psi\rangle. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Но в (7.6) входит квадрат модуля скалярного произведения, и поэтому имеется возможность использовать удовлетворяющий условиям

$$\begin{aligned} R(a|\Psi\rangle + b|\Phi\rangle) &= a^*R|\Psi\rangle + b^*R|\Phi\rangle, \\ \langle R\Phi|R\Psi\rangle &= \langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle^* \end{aligned} \quad (7.8)$$

так называемый *антилинейный* и *антиунитарный оператор*  $R$ . Для непрерывных групп остается только вариант (7.7), поскольку оператор любого их преобразования может быть непрерывным образом получен из линейного и унитарного единичного оператора. Поэтому вариант (7.8) возможен лишь для преобразований инверсии координат и обращения времени. Но оператор пространственной инверсии, определяемый соотношением (7.2), является линейным и унитарным. А вот оператор обращения времени, который будет обозначаться символом  $T$ , в нерелятивистской квантовой механике приходится вводить антилинейным и антиунитарным. Это видно уже из уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (7.9)$$

которое лишь первого порядка по времени, в то время как уравнения движения в классической механике — второго порядка по времени. Поэтому оператор  $T$  определяется соотношением

$$T\Psi(t) = \Psi^*(-t), \quad (7.10)$$

откуда следует, что  $T^2 = 1$ . Но в отличие от оператора пространственной инверсии невозможно ввести физически осмысленное понятие четности волновой функции по отношению к операции обращения времени. Действительно, рассмотрим уравнение на собственные функции оператора  $T$ :

$$T|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle. \quad (7.11)$$

Умножая функцию  $|\phi\rangle$  на произвольный фазовый множитель, получаем

$$T \exp(i\theta)|\phi\rangle = \exp(-i\theta)T|\phi\rangle = \exp(-i\theta)\lambda|\phi\rangle = [\exp(-2i\theta)\lambda] \exp(i\theta)|\phi\rangle.$$

То есть состояние  $\exp(i\theta)|\phi\rangle$ , которое должно быть физически неотличимым от состояния  $|\phi\rangle$ , соответствует уже собственному значению  $\exp(-2i\theta)\lambda$ . Таким образом, фаза собственного значения  $\lambda$ , а следовательно, и его знак физического смысла не имеют. В то же время для операторов физических величин поведение относительно преобразования  $T$  физическим смыслом обладает. Покажем это для задачи о стационарных состояниях изолированной квантовой системы. В этом случае операторы физических величин от времени явно не зависят, а в волновых функциях зависимость можно опустить. Определим некоторый линейный оператор  $A$ , задавая его действие на произвольный элемент функционального пространства в виде

$$A\psi(x) = \phi(x),$$

где  $x$  — точка конфигурационного пространства (см. раздел 2.2). После преобразования  $T$  получаем  $TAT\psi = T\phi$ , или  $TAT\psi^* = \phi^*$ . Здесь учтено, что оператор  $T$  задается соотношением (7.10) и  $T^2 = 1$ . Тогда  $(TAT)^*\psi = \phi$ , откуда окончательно

$$TAT = A^*. \quad (7.12)$$

Если  $A^* = A$ , то

$$TAT = A. \quad (7.13)$$

Такой оператор  $A$  называется  *$t$ -четным*, так как является инвариантным по отношению к операции обращения времени. Если же  $A^* = -A$ , то

$$TAT = -A \quad (7.14)$$

и оператор  $A$  называется  *$t$ -нечетным*, так как меняет знак при действии операции обращения времени. В частности, оператор координаты  $t$ -четен, в то время как операторы импульса и углового момента  $t$ -нечетны, что полностью соответствует представлениям классической механики.

Поскольку гамильтониан изолированной квантовой системы  $t$ -четен, то из (7.1) следует

$$H\Psi^* = E\Psi^*. \quad (7.15)$$

Следовательно, если группа симметрии гамильтониана имеет комплексно-сопряженные неприводимые представления, то они относятся к одному уровню энергии и при классификации состояний их можно рассматривать как одно представление удвоенной размерности. Именно поэтому в приложении II в таблицах характеров точечных групп такие представления объединяются фигурной скобкой и обозначаются как одно представление.

Перейдем теперь к рассмотрению следствий внутренней симметрии. Как хорошо известно, фундаментальным законом природы является инвариантность гамильтониана квантовой системы по отношению к одновременной перестановке пространственных и спиновых координат ее тождественных частиц. При этом перестановочная симметрия накладывает ограничения не только на гамильтониан, но также и на волновые функции разрешенных состояний системы, которые должны подчиняться так называемому *принципу запрета*. А именно: в природе осуществляются только такие состояния системы тождественных частиц со спином  $s$ , полная спин-координатная волновая функция которых при перестановке любой пары частиц умножается на  $(-1)^{2s}$ , то есть является симметричной для частиц с целыми значениями  $s$ , называемых *бозонами*, и антисимметричной для частиц с полуцелыми значениями  $s$ , называемых *фермионами*.

Из фундаментальной перестановочной симметрии сразу следует, что чисто координатный гамильтониан является инвариантным по отношению к перестановкам пространственных координат тождественных частиц и, следовательно, принадлежит полностью симметричной координатной схеме Юнга. Хотя этот гамильтониан и не содержит спиновых переменных, принцип запрета по-прежнему приводит к жесткой взаимосвязи между перестановочными симметриями координатных и спиновых волновых функций, взятых по отдельности. Так, ядерный спин при незначительности непосредственного влияния на величину энергии молекулярных стационарных состояний, или молекулярных термов (так называемое *сверхтонкое взаимодействие*) оказывает сильное влияние на разрешенные типы симметрии координатных волновых функций этих термов. Действительно, если тождественные ядра — это фермионы, то согласно разделу 3.4 полная спин-координатная волновая функция стационарного состояния должна иметь вид

$$\Psi^{[1^n]} = \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]}(x, X) X_r^{[\tilde{\lambda}]}(\sigma), \quad (7.16)$$

где  $x$  и  $X$  — пространственные координаты электронов и ядер, а  $\sigma$  — спиновые координаты ядер. Перестановочные симметрии полной координатной волновой функции  $\Phi(x, X)$  и ядерной спиновой волновой функции  $X(\sigma)$  характеризуются взаимно дуальными схемами Юнга из  $n$  клеток, где  $n$  — число тождественных ядер. В случае, когда тождественные ядра — это бозоны, вместо (7.16) получаем

$$\Psi^{[n]} = \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]}(x, X) X_r^{[\lambda]}(\sigma), \quad (7.17)$$

где полная координатная и ядерная спиновая функции характеризуются одинаковыми схемами Юнга. Важно подчеркнуть, что в случае пренебрежения сверхтонким взаимодействием тип координатной схемы Юнга становится хорошим квантовым числом. То есть матричные элементы чисто координатного гамильтониана между состояниями с различными координатными схемами Юнга тождественно обращаются в нуль. Это сразу следует из выражения (2.97), поскольку такой гамильтониан принадлежит координатной схеме Юнга  $[n]$ . Поэтому в правую часть выражений (7.16) и (7.17) входит лишь одно неприводимое представление  $[\lambda]$  (при учете сверхтонких взаимодействий появляется суммирование по  $\lambda$ ).

Как было показано в разделе 3.3, спиновая схема Юнга тождественных частиц со спином  $s$  не может иметь более  $2s + 1$  строк. Это накладывает ограничения на вид координатной схемы Юнга. Для бозонов она также не может иметь более  $2s + 1$  строк, а для фермионов — более  $2s + 1$  столбцов. То есть решения координатного уравнения Шредингера, соответствующие запрещенным схемам Юнга, в природе не реализуются. Получить такие запреты можно только методами симметрии. С каждой спиновой схемой Юнга связаны определенные значения суммарного спина  $S$  системы тождественных ядер. Понятно, что для ядер со спином  $s = 0$  значение  $S$  также равно нулю. Для ядер со спином  $s = 1/2$  каждой спиновой схеме Юнга, состоящей не более чем из двух строк, соответствует только одно значение  $S$ , причем

$$S = (n_1 - n_2)/2, \quad (7.18)$$

где  $n_k$  — число клеток в  $k$ -й строке схемы Юнга. Для всех остальных значений спина ядра  $s$  каждой спиновой схеме Юнга может соответствовать более одного значения суммарного спина  $S$ , причем одно и то же его значение может входить несколько раз. Это хорошо видно из таблиц приложения III, где такое соответствие показано для тождественных частиц числом  $n \leq 4$  и спином  $s \leq 3$ . При пренебрежении сверхтонкими взаимодействиями энергия молекулярного термина не зависит ни от значения суммарного спина, ни от его ориентации в пространстве. Кратность данного вырождения в состоянии с заданной спиновой схемой Юнга  $[\lambda]$  называется *ядерным статистическим весом*  $\rho_{\text{яд}}^{(\lambda)}$  этого состояния. Согласно определению

$$\rho_{\text{яд}}^{(\lambda)} = \sum_S a_S (2S + 1). \quad (7.19)$$

Здесь  $a_S$  — кратность реализации полного спина  $S$  в состоянии со спиновой схемой Юнга  $[\lambda]$ . Эти статистические веса указаны в таблицах приложения III.

Рассмотрим в качестве примера несколько двухатомных молекул с группой перестановок тождественных ядер  $\pi_2$ .

**Молекула  $\text{H}_2$ .** Так как  $s(\text{H}) = 1/2$ , то ядра водорода являются фермионами. Тогда

$$\begin{aligned} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: & \quad [2] \quad [1^2] \\ S & \quad \quad 1 \quad 0 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [1^2] \quad [2]. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Таким образом, разрешены следующие координатные состояния:

$$3[1^2], \quad 1[2], \quad (7.21)$$

где цифра перед координатной схемой Юнга указывает вырождение уровня, определяемое его ядерным статистическим весом. Переходы между состояниями с различными  $[\lambda_{\text{спин}}]$  обусловлены только взаимодействиями, связанными с ядерными спинами. В двухатомных молекулах эти взаимодействия очень малы по сравнению с разностями энергий между такими состояниями. Поэтому двухатомные молекулы, находящиеся в состояниях с различной спиновой симметрией, можно рассматривать как различные модификации вещества, которые принято называть *спиномодификациями*. При этом модификация, отвечающая большему значению  $\rho_{\text{яд}}^{(\lambda)}$ , называется *орто-модификацией*, а меньшему значению — *пара-модификацией*. Для молекулы  $\text{H}_2$  имеем  $\rho_{\text{орто}}/\rho_{\text{пара}} = 3$ , причем орто-модификации соответствует антисимметричная координатная волновая функция.

**Молекула  $\text{D}_2$ .** Так как  $s(\text{D}) = 1$ , то ядра дейтерия являются бозонами. Тогда

$$\begin{aligned} [\lambda_{\text{спин}}]: & \quad [2] \quad [1^2] \\ S & \quad \quad 0,2 \quad 1 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [2] \quad [1^2]. \end{aligned} \quad (7.22)$$

То есть разрешенные координатные состояния имеют вид

$$6[2], \quad 3[1^2]. \quad (7.23)$$

В результате  $\rho_{\text{орто}}/\rho_{\text{пара}} = 2$  и орто-модификации соответствует теперь симметричная координатная волновая функция.

**Молекула  $^{16}\text{O}_2$ .** Ядро изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  имеет  $s = 0$ . Поэтому разрешена лишь состоящая из одной строки спиновая схема Юнга [2], и ей отвечает координатное состояние  $1[2]$ . Координатные состояния симметрии  $[1^2]$  не реализуются (часто говорят, что они имеют равный нулю ядерный статистический вес). Как мы увидим в разделе 8.3, это приводит к запрету половины решений уравнения Шредингера (7.1). Данный запрет целиком обусловлен требованиями квантовой симметрии для перестановок тождественных частиц и является одним из ярких проявлений такой симметрии. Подчеркнем здесь, что переход от системы тождественных частиц к системе, в которой эта тождественность хотя бы частично нарушается, не

плавный, а сопровождается скачками в описании такой системы. В частности, проявляется запрет уровней и снимается он только скачком.

Группа  $\pi_2$  имеет лишь невырожденные неприводимые представления. В общем случае в группе перестановок тождественных ядер молекулы есть также вырожденные неприводимые представления, что ведет к перестановочному вырождению решений координатного уравнения Шредингера (7.1). Однако такое вырождение энергетических уровней не является физически значимым и реально не наблюдается. Этот нередко игнорируемый очень важный факт имеет простое, хотя и чисто квантовое, объяснение. Действительно, из выражений (7.16), (7.17) следует, что набор координатных волновых функций, соответствующих вырожденной координатной схеме Юнга  $[\lambda]$ , формирует только одно физически наблюдаемое спин-координатное состояние.

## 7.2. Значение анализа свойств симметрии

Получить строгое решение уравнений движения внутренней динамики молекул при пренебрежении лишь вкладами в гамильтониан, связанными со спинами ядер и электронов, в настоящее время невозможно. При попытке решить эти уравнения методами возмущений неожиданно выясняется, что для характеристики молекулы нужно ввести некоторую дополнительную внутреннюю геометрическую группу симметрии. Это принципиальный момент, поскольку иначе вообще нельзя написать приближенные уравнения движения. При этом основным рабочим приближением является приближение Борна — Оппенгеймера (БО) [1—3]. Именно в нем вводится понятие *эффективного потенциала взаимодействия ядер* в заданном электронном состоянии и, как следствие, понятие набора *равновесных конфигураций*, соответствующих минимумам этого потенциала.

С качественной точки зрения молекулы делятся на *жесткие* и *нежесткие*. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях адекватно представление об эффективном потенциале с одним минимумом, а в нежестких молекулах необходимо уже учитывать несколько таких минимумов, так как внутреннее движение включает переходы между ними.

Достаточно давно стало понятно, что для жестких молекул в качестве дополнительной геометрической группы следует выбрать точечную группу их единственной равновесной конфигурации, включающей по определению [4, 5] все геометрические элементы симметрии такой структуры как целого. Нередко считается, что эта группа и основанные на ней выводы являются следствием приближения БО. То есть лишь в этом приближении можно говорить о геометрической структуризации внутреннего движения. Но даже для данного простейшего случая до сих пор остается открытым вопрос об области применимости точечной группы, и в литературе имеется два существенно разных ответа на него. Так, согласно [4, 5] эта группа характеризует полное (электронно-колебательно-вращательное) внутреннее движение при достаточно малых отклонениях от положения равновесия. Однако понятие достаточно малого отклонения является весьма неопределенным. В то же время в [6—8] полагается, что точечная группа описывает симметрию только колебатель-

ного и электронного движений, но неприменима к вращательному и, следовательно, к полному внутреннему движению. В результате анализ полного внутреннего движения проводится на основе так называемой *полной ядерной перестановочно-инверсионной* (или CNPI) группы [6, 8]. Такие противоречия в статусе эмпирически вводимых геометрических групп, характеризующих внутреннюю динамику, связаны с отсутствием какой-либо определенной точки зрения на их природу.

Точечная группа жестких молекул для заданного электронного состояния появилась в качестве группы симметрии их единственной равновесной конфигурации. Далее стало ясно, что эту группу необходимо использовать и при описании спектра внутренних возбуждений. Но, учитывая причину ее появления, утверждалось, что эта процедура законна только при достаточно малых отклонениях от положения равновесия. Такое обоснование области работы точечной группы не выглядит убедительным, так как даже сколь угодно малые асимметричные смещения ядер от положения равновесия скачком понижают геометрическую симметрию их конфигурации. Еще более существенным является тот очевидный, но часто не принимаемый во внимание факт, что точечная группа может меняться при изменении электронного возбуждения и заведомо меняется при переходе от дискретного спектра к непрерывному. Другими словами, в разных связанных электронных состояниях могут быть различные *изомерные формы* молекулы. Что касается перехода от дискретного спектра к непрерывному, то при этом конечная кратность вырождения уровней меняется на бесконечную, что возможно лишь при изменении типа геометрической группы симметрии. Однако обычные группы не зависят от возбуждения в системе. Так, группа перестановок тождественных частиц молекулы всегда одна и та же. Подобное изменение симметрии является характерным признаком неявной динамической группы, определение которой было введено в разделе 6.1. С одной стороны, эта группа задается динамикой конкретной системы в некотором интервале возбуждений, а с другой — сама определяет качественные свойства динамики. При переходе границ интервала динамика системы качественно изменяется, что ведет к скачкообразному изменению динамической группы.

Если имеется задача с неявной группой симметрии, допускающая строгое решение, то качественный анализ с учетом этой группы необязателен. Он только желателен, так как именно на его основе можно объяснить качественные особенности в поведении системы. В противном случае ситуация радикально меняется, потому что при применении методов возмущений необходимо прежде всего позаботиться о переносе правильных свойств симметрии внутренней динамики на приближенные модели. Поэтому возникает проблема эмпирического поиска неявной группы, относительно которой необходимо правильно симметризовать операторы физических величин и пространство базисных волновых функций, учитывающих рассматриваемые типы движения. То есть анализ свойств симметрии с учетом неявной группы уже принципиально необходим и должен предвдварять решение уравнений движения (собственно, без этого анализа у нас просто нет приближенных уравнений движения).

Хотя этот вывод важен с точки зрения объяснения ряда общих качественных свойств молекулы, но он практически ничего не меняет в методах и результатах анализа, использующего геометрические группы симметрии для характеристики полного внутреннего движения. В настоящее время имеется достаточно хорошо

развитая единая процедура применения этих методов для жестких молекул [4, 5, 15]. Более того, хотя это и кажется удивительным, даже методы симметрии с физически некорректной, на наш взгляд, трактовкой области применимости точечных групп приводят к эквивалентным результатам в качественном анализе внутренних движений жестких молекул [6, 8]. Дело в том, что в этом простом случае априори хорошо известны качественные свойства базисных волновых функций. Поэтому, используя свободу в выборе процедуры применения групп симметрии, можно подогнать результат под этот ответ. Ошибка здесь исключена. Но это чисто формальный прием, не позволяющий даже рассматривать жесткие молекулы единообразно, хотя они все имеют одинаковые типы внутренних движений (электронное, колебательное и вращательное). А самое главное, его очень трудно перенести на нежесткие молекулы, так как для них в подавляющем большинстве случаев качественные свойства базисных волновых функций априори неизвестны. То есть принципиальным является требование замкнутости (или самодостаточности) методов симметрии. В связи с этим идеологические различия в трактовке области применимости геометрической группы симметрии становятся очень существенными. Достаточно заметить, что основная причина появления анализа на основе концепции CNPI-группы в пионерской работе [20] связывается с невозможностью распространить на нежесткие молекулы методы, использующие для описания полного внутреннего движения геометрические группы симметрии. Однако позднее в результате развития подхода на основе концепции цепочки групп симметрии [15—19] было показано, что это не так. Более того, в настоящее время данный подход является единственным, в котором описание целиком строится исходя только из принципов симметрии. Иными словами, можно говорить о замкнутой формулировке *качественной внутримолекулярной квантовой динамики*, и геометрические группы симметрии играют здесь принципиальную роль.

В классе нежестких молекул дополнительно к электронному, колебательному и вращательному движениям наблюдается огромное многообразие переходов между различными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер (так называемых *нежестких переходов*). Поэтому, по крайней мере на данном этапе, не ясно, как построить общую процедуру использования методов симметрии для описания их внутренней динамики. В итоге приходится распространять область применимости методов симметрии на отдельные классы молекул с определенными типами нежестких движений. Хотя этот процесс кажется бесконечным, его важность подкрепляется тем, что имеется большое число сформулированных актуальных задач для достаточно простых молекул, корректное решение которых упирается в отсутствие адекватных методов анализа свойств симметрии. Прозаическим примером является задача о динамике в молекуле  $\text{PF}_5$  при учете псевдовращения Берри, сформулированная еще полвека назад [21].

При оценке практического значения качественных методов необходимо иметь в виду еще одно важное обстоятельство. Этап анализа, на котором определяются свойства симметрии базисных функций пространства стационарных состояний молекулярной системы и свойства симметрии заданных в этом пространстве операторов физических величин (включая гамильтониан системы), называется *построением классификации стационарных состояний*. После завершения этого этапа можно

попытаться написать модельные уравнения движения в некоторых внутренних координатах молекулы и попробовать найти их решение. Однако для нежестких молекул такой путь описания спектра внутренней динамики чаще всего оказывается слишком сложным. В то же время методы симметрии позволяют реализовать весьма эффективный и даже, можно сказать, очень эффективный альтернативный путь. Суть его сводится к следующему. Любое внутреннее движение задается некоторой совокупностью преобразований симметрии, которые и определяют полный набор базисных волновых функций для этого движения. Все преобразования входят (иногда достаточно нетривиальным образом из-за некоммутативности преобразований, задающих отдельные движения) в полную группу симметрии внутренней динамики, что позволяет чисто алгебраическими методами из базисных функций отдельных движений сформировать базисные функции полного движения, преобразующиеся по разрешенным типам симметрии полной группы. Затем аналогичным образом из полного набора самосопряженных операторов, заданных в подпространствах отдельных движений, формируются так называемые эффективные операторы физических величин (включая эффективный гамильтониан), определенные в полном функциональном пространстве. Оказывается, что для вычисления матричных элементов самосопряженных операторов, характеризующих отдельные типы движения, требуется не явный вид базисных волновых функций данных типов движения, а только их свойства симметрии (в разделах 4.4 и 6.2 это было продемонстрировано на примере вычисления матричных элементов угловых операторов). При этом матричные элементы являются простыми элементарными функциями индексов симметрии (квантовых чисел задачи). Можно сказать, что симметрия подбирает наиболее подходящий базис. В эффективных операторах остаются неопределенными лишь спектроскопические константы, стоящие перед допустимыми по симметрии комбинациями самосопряженных операторов. Значения этих констант обычно находятся из сравнения теории с данными эксперимента. Получаемая модель строго описывает все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия различных типов внутреннего координатного движения и приводит к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними.

В данном подходе к описанию внутримолекулярной динамики вообще не вводится в явном виде конфигурационное пространство коллективных переменных и, как следствие, не рассматриваются в явном виде волновые функции от этих переменных. Но именно благодаря своим глубоким идеологическим и техническим отличиям в настоящее время он является единственно возможным для решения сколько-нибудь серьезных задач внутренней динамики нежестких молекул. При этом важно, что корректность получаемых молекулярных моделей ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики. Любопытно также заметить, что подход занимает промежуточное положение между описанием спектров молекул на основе решения неэмпирического уравнения Шредингера (методы *ab initio*) и описанием на основе эмпирического формирования энергетических матриц. Согласно работе [22] подобные промежуточные методы наиболее оптимальны.

### 7.3. Об области работы точечной группы

Согласно одной из точек зрения точечная группа жесткой молекулы является следствием приближения БО. Отсюда делается вывод, что эта группа применима для описания внутренней динамики лишь в некоторой окрестности равновесной конфигурации. Напомним, что в классической трактовке приближение БО соответствует разделению электронного и ядерного движений и основывается на малости отношения массы электрона к массе ядра (см. раздел 14.1). Однако есть серьезные основания утверждать, что область работы точечной группы значительно шире. Действительно, понятия электронного состояния, эффективного гамильтониана в этом состоянии и, соответственно, эффективного потенциала взаимодействия ядер сохраняются и при учете поправок теории возмущений (поправок к приближению БО) [23]. Это тем более важно, что сама формулировка приближения БО неоднозначна и иногда разные варианты этого приближения приводят даже к разным симметриям равновесных конфигураций молекулы. Так, согласно [24] для молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  в формулировке *простого адиабатического приближения* равновесная конфигурация получается плоской с точечной группой  $D_{3h}$ . И только неадиабатические (или вибронные) поправки делают плоскую конфигурацию неустойчивой и трансформируют ее к реально наблюдаемой форме правильной треугольной пирамиды с точечной группой  $C_{3v}$ . В то же время в формулировке *адиабатического приближения* равновесная конфигурация молекулы  $\text{NH}_3$  сразу имеет группу симметрии  $C_{3v}$ . Следовательно, поправки теории возмущений могут быть существенными в определении правильной симметрии равновесной конфигурации молекулы, и поэтому связывать эту симметрию с приближением БО, вообще говоря, некорректно. Далее, имеется последовательная процедура применения точечной группы для описания полной внутренней динамики [4, 5, 15]. При этом существенно, что сравнение получаемых на ее основе выводов с экспериментальными данными не указывает на нарушение симметрии с ростом энергии возбуждения в невырожденном электронном состоянии, хотя неадиабатические поправки при этом заведомо нарастают.

Отдельно остановимся на эффекте Яна — Теллера. Традиционно считается, что он обусловлен сильным взаимодействием электронного и ядерного движений и потому его описание выходит за рамки приближения БО. Суть эффекта связана с высказанной Л. Д. Ландау в 1934 году гипотезой о нестабильности симметричной ядерной конфигурации нелинейной молекулы в орбитально вырожденном из-за наличия этой симметрии электронном состоянии [4]. Идея легла в основу теоремы, доказанной Яном и Теллером [25]. Следствиям теоремы посвящена многочисленная литература, причем существуют две принципиально разные ее интерпретации. В одной из них, исходящей от авторов теоремы, утверждается, что неустойчивость симметричной конфигурации разрушает симметрию системы и, как следствие, вырождение электронного состояния оказывается полностью снятым. Однако это справедливо лишь в статике, а при учете динамики физически корректна интерпретация авторов [3, 24], согласно которой необходимо учитывать все энергетически эквивалентные минимумы, образующиеся в окрестности точки орбитального вырождения. Эти минимумы переходят друг в друга при преобразованиях точечной груп-

пы, соответствующей точке вырождения. Поэтому делокализация по ним квантовой системы не разрушает ее геометрической симметрии и вырождение не снимается. Но тип вырождения становится электронно-колебательным, или *вибронным* (см. раздел 14.2). Заметим, что по признаку необходимости учета нескольких минимумов такая динамика соответствует нежесткой молекуле.

В итоге логично предположить, что для жестких молекул в каждом электронном состоянии точечная группа описывает геометрическую структуризацию внутреннего движения для всех дискретных уровней. При такой точке зрения симметрия равновесной конфигурации всего лишь элементарное следствие этой структуризации, но не наоборот. Существуют и другие физические системы, ведущие себя аналогично.

Интересным примером является движение нуклонов в атомном ядре. Имеются убедительные данные, свидетельствующие о структуризации этого движения в больших ядрах [4, 7]. Структурированные ядра обладают вращательным движением ядра как целого. Для описания их внутренней динамики методами возмущений необходима точечная группа, в качестве которой из-за большого числа нуклонов (~ 150) обычно выбирается  $D_\infty$ . И это происходит при отсутствии для ядра аналога параметра малости, используемого в молекулярной динамике для обоснования приближения БО и связанного с сильным различием в массе электронов и ядер. Другим примером подобной, но уже макроскопической системы является кристалл. Все эти системы имеют принципиально коллективные движения, которые нельзя разрушить в некотором конечном интервале энергий. В связи с использованием понятия принципиально коллективных движений напомним, что в системах без структуризации (атомах и части ядра) хорошим нулевым приближением является описание движения каждой отдельной частицы в усредненном поле всех остальных частиц. При наличии коллективных движений такое нулевое приближение совершенно непригодно. Последнее вполне понятно, так как уже нулевое приближение должно верно передавать качественные особенности поведения системы (см. раздел 14.5).

Итак, есть все основания полагать, что точечная группа жесткой молекулы характеризует строгую задачу о внутреннем координатном движении. А поскольку, как уже отмечалось, эта группа зависит от вида электронного возбуждения, то она может быть только динамической группой этой задачи. К сожалению, в настоящее время просто не видно, как получить данную группу из строгих уравнений движения. Но так как без нее описание внутренней динамики методами возмущений вообще не может быть построено, то приходится искать группу эмпирически. Естественно, что решение задачи о группе принесло бы много дополнительной информации. Например, ограничения на возможный вид эффективного потенциала взаимодействия ядер в молекуле. Следует подчеркнуть, что нетривиальное значение имеет даже точечная группа  $C_1$ . Она говорит о том, что внутренняя структура в рассматриваемом электронном состоянии несимметрична. Подчеркнем здесь, что внутренняя геометрическая группа определяется в ПСК, само появление которой в анализе внутренней динамики микросистемы уже означает коллективность всех внутренних движений частиц молекулярной системы. Интересно в этой связи также отметить следующее. Операторами полного набора одновременно измеряемых угловых физиче-

ских величин в неподвижной системе координат являются  $\mathbf{J}^2$  и  $J_z$ . Введем теперь декартову систему координат, повернутую относительно исходной системы. Естественно, что операторы компонент углового момента для одной системы координат не будут коммутировать с этими операторами для другой. Однако если повернутая система вводится как подвижная (см. раздел 6.2), то операторы компонент углового момента по осям подвижной и неподвижной системы коммутируют между собой. В результате в полном наборе появляется третий оператор,  $J_z$ . Это означает, что внутренняя динамика качественно изменяется, причем переход от одного типа динамики к другому происходит скачком. Заметим, что и переход между описаниями с разными точечными группами также сопровождается скачками (см. раздел 8.5). Поэтому, вообще говоря, ошибочен переход к описанию с более высокой симметрией из полученного описания с более низкой симметрией путем наложения в последнем дополнительных связей на параметры системы. Другими словами, описание с более низкой симметрией не включает описание с более высокой симметрией в качестве частного случая.

К обоснованию предлагаемого статуса точечной группы молекулы можно подойти и с несколько другой стороны. Для этого сначала приведем точку зрения на такую группу, изложенную в [7]. Ее основой является положение, что полный координатный гамильтониан обладает группой симметрии  $R_3$ , так как он зависит лишь от относительных расстояний между ядрами и электронами. Что касается точечной группы, отвечающей равновесному расположению ядер и являющейся подгруппой группы  $R_3$ , то она применима только для описания электронно-колебательного движения. Это интерпретируется как некоторое спонтанное нарушение (понижение) симметрии от  $R_3$  до точечной группы вследствие исключения вращения системы. То есть если в дополнение к движению электронов и колебаниям ядер допустить и вращение молекулы, то симметрия восстановится.

Комментируя это, прежде всего заметим, что если точечная группа имеет собственные преобразования (ортогональные преобразования с детерминантом, равным  $-1$ ), то она не является подгруппой группы  $R_3$ . Однако при желании можно на тех же основаниях ввести более широкую по сравнению с  $R_3$  группу, учитывая дополнительно операцию инверсии. Гораздо более существенно, что группа  $R_3$  не может использоваться в указанном выше смысле в качестве группы симметрии полного гамильтониана. Для доказательства применим приведенное в разделе 6.2 решение задачи о группе симметрии гамильтониана вращательного движения твердого тела. Эта модель имеет прямое отношение к внутренней динамике жестких молекул, так как является физически корректным исходным приближением для описания их вращательных спектров. Искомая группа максимально содержит шесть независимых инфинитезимальных операторов и записывается в виде  $R_3^{(\text{внеш})} \times R_3^{(\text{внут})}$ , причем состояния физических систем реализуют только те ее неприводимые представления, для которых индексы неприводимых представлений внешней и внутренней групп совпадают ( $J$ - $J$ -представления). Наличие внешней группы связано с изотропией пространства. Поэтому для любого твердого тела реализуется ее максимальный вариант  $R_3$ . Внутренняя группа характеризует уже

симметрию самого твердого тела и включает только такие вращения, относительно которых инвариантен эллипсоид инерции. Поэтому ее максимальный вариант характеризует симметрию вращательного движения лишь для твердого тела типа сферического волчка [14]. Для твердых тел типа симметричного и асимметричного волчка эта симметрия определяется соответственно группами  $D_\infty$  и  $D_2$ , а группа  $R_3$  играет роль динамической неинвариантной группы. Фактически наличие внешней группы позволяет характеризовать вращательные состояния с помощью квантового числа  $J$  полного углового момента. Но симметрию, связанную с системой, и, следовательно, конкретный вид гамильтониана определяет внутренняя группа. И даже в предельном случае модели жесткого волчка она не обязана совпадать с  $R_3$ .

Рассмотрим теперь переход от этого предельного случая к модели, учитывающей все внутренние движения и в гамильтониане которой пренебрегается лишь вкладами, связанными со спинами ядер и электронов. Ясно, что внешняя группа при таком переходе остается прежней. Однако среди вращательных элементов внутренней группы сохраняются не все. Действительно, учет поправок, которыми модель отличается от приближения БО, сохраняет понятия электронного состояния и эффективного гамильтониана в этом состоянии. Поэтому можно утверждать, что необходимым условием для геометрического элемента симметрии эффективного гамильтониана является преобразование потенциала самого в себя. Естественно, что в этом случае переходит сама в себя и равновесная конфигурация, соответствующая минимуму этого потенциала. Таким образом, остаются вращательные элементы, принадлежащие точечной группе молекулы. Учитывая также несобственные элементы симметрии потенциала, получаем точечную группу целиком. Логично предположить, что она является группой симметрии и всего эффективного гамильтониана. Существенно, что только такой вывод согласуется с процедурой использования точечной группы для описания полного внутреннего движения жесткой молекулы, в которой каждому элементу точечной группы соответствует перестановка тождественных ядер в инвариантном по отношению к этим элементам силовом поле. Сама процедура излагается в дальнейшем, а здесь важно лишь, что она приводит к корректному описанию внутренней динамики жесткой молекулы. Согласно разделу 7.1 из фундаментальных свойств симметрии следует инвариантность гамильтониана координатного движения по отношению к перестановкам пространственных координат тождественных ядер. Так как единичное представление для гамильтониана в точечной группе возникает уже как следствие этой строгой симметрии, то точечная группа является динамической инвариантной группой. Но следует помнить, что сама группа перестановок тождественных ядер не содержит информации о структуризации динамики молекулы, имеющей место для связанных состояний. Наиболее ярко этот факт проявляется для линейной молекулы. Даже в случае отсутствия тождественных ядер ее точечная группа имеет весьма нетривиальный вид непрерывной группы  $C_{\infty v}$ .

Доказательство эквивалентности действия преобразований точечной группы на произвольную (прежде всего неравновесную) мгновенную конфигурацию жесткой молекулы перестановкам ее тождественных ядер дано в разделе 14.3. В оставшейся части этого раздела объясним такое фундаментальное свойство в поведении квантовой микросистемы, как наличие или отсутствие у нее вращательного спектра. Вообще говоря, факт появления подобного спектра у микросистемы является дос-

таточно удивительным, так как для этого она должна вращаться как единое целое. Или, другими словами, должна обладать свойствами твердого тела. Для понимания подобного поведения отметим, что в описании внутренней динамики всех известных микросистем, обладающих вращательным спектром, обязательно появляется некоторая внутренняя геометрическая группа симметрии. Далее, являющаяся физически корректным исходным приближением для описания вращательного движения микросистемы модель твердого тела характеризуется тем, что имеет внутреннюю геометрическую группу, определяющую симметрию структуры этого тела. То есть именно наличие геометрической структуризации внутренней динамики микросистемы и ведет к появлению у нее вращательного спектра, обусловленного вращением как целого образующейся динамической структуры. В заданном электронном состоянии связанная с молекулой подвижная система координат «вмораживается» в эффективный потенциал взаимодействия ядер в этом состоянии, что для жесткой нелинейной молекулы эквивалентно фиксации этой системы координат относительно равновесной конфигурации ядер. Наконец, интересно подчеркнуть, что в рассматриваемом плане молекула и атом являются качественно разными микросистемами и, как следствие, в атоме отсутствует вращательное движение системы как целого. Кроме того, полезно отметить, что задача об атоме водорода строго сводится к задаче о движении одной частицы во внешнем поле (см. раздел 6.1). Поэтому внутренняя структура и характеризующая ее геометрическая группа здесь принципиально отсутствуют.

#### 7.4. Цепочка групп симметрии

В теории возмущений переход к нулевому приближению осуществляется путем построения цепочки вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка характеризующих эти модели групп симметрии. Естественной является задача определения эволюции свойств симметрии внутримолекулярного движения (то есть эволюции свойств симметрии волновых функций и операторов физических величин) при переходе между соседними моделями. Ее общепринятого решения не существует. В концепции цепочки групп симметрии она решается следующим образом. При количественном расчете переход между соседними моделями должен быть непрерывным, что выражается в возможности описать различия между ними в виде ряда по малому параметру. Мы отвлекаемся здесь от чрезвычайно сложной проблемы обоснования процедуры использования таких рядов. Заметим только, что наличие малого параметра не является достаточным или необходимым признаком сходимости ряда. В то же время группы соседних моделей могут быть различны, то есть симметрия меняется скачком. Это связано с тем, что приближенная модель основана на некоторой физической идее и может содержать информацию о менее строгих типах симметрии внутреннего движения. Но при этом хотя бы частично теряется информация о симметрии движения в более строгой модели. Как следствие, группы симметрии всех моделей играют ярко выраженную самостоятельную роль. Их объединение в связанную цепочку определяется *условиями шивки*. А именно: в группах соседних моделей указываются *эквивалентные элементы*, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаково. Другими словами, переходы между сосед-

ними моделями сопровождаются определенными нетривиальными ограничениями на соответствия по типам симметрии.

Здесь важно подчеркнуть, что основные трудности решения методами теории возмущений стационарного уравнения Шредингера связаны с декларативностью рядов, описывающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. При этом необходимо еще учесть требования симметрии. Однако ситуация кардинально меняется, если рассматривать только свойства симметрии и переходы между моделями описывать сшивками по симметрии. Дело в том, что сшивки являются строгими (!). Этому способствует то, что обычно имеется конечное число элементов симметрии (хотя и не всегда), по которым проводится сшивка, а также тот факт, что изменение условий сшивки сразу ведет к радикальным последствиям в описании. В итоге удается получить в терминах симметрии строгое решение задачи о дискретном спектре с простой алгебраической схемой расчета положения энергетических уровней и интенсивностей переходов между ними. Решение является строгим в том смысле, что его корректность ограничена лишь правильностью выбора групп симметрии внутримолекулярной динамики.

Рассмотрим модели и отвечающие им группы внутренней симметрии, возникающие в описании дискретного спектра жесткой молекулы. Пренебрегая вкладом в гамильтониан, связанными со спинами частиц молекулы, получаем чисто координатную задачу. Внутренняя симметрия строгого координатного гамильтониана задается перестановочной симметрией электронов и тождественных ядер, а также неявной симметрией, характеризующей молекулярную структуру. В приближении БО внутреннее движение разбивается на электронное и ядерное. В заданном электронном состоянии неявная симметрия заменяется аналогичной явной симметрией, совпадающей с определяемой точечной группой симметрии равновесной конфигурации в этом состоянии (см. разделы 14.1—14.3). Разрешенные неприводимые представления точечной группы для полной координатной функции  $\Phi(x, X)$  в (7.16), (7.17) называются *координатными мультиплетами* молекулы (или просто *мультиплетами*). Волновые функции электронного и ядерного движений могут быть отдельно классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы. В электронной задаче ее преобразования действуют на электронные координаты, а в ядерной задаче — на смещения ядер. Ядерное движение разбивается на колебательное и вращательное, для описания которых в нулевом приближении применяются модели гармонического осциллятора и жесткого волчка. Симметрия колебательной модели также определяется точечной группой, но ее преобразования действуют здесь только на колебательные координаты. Что касается симметрии вращательной модели, то она определяется внутренней группой симметрии жесткого волчка (см. раздел 6.2), преобразования которой действуют на углы Эйлера. Заметим, что тип жесткого волчка однозначно связан с видом точечной группы молекулы.

Формулировки сшивок групп симметрии рассмотренных моделей внутренней динамики являются общими и не зависят от выбора жесткой молекулы. Изложение становится более понятным, если сшивки рассмотреть на конкретных примерах, что и будет сделано в следующей главе.

Для нежестких молекул в цепочке появляется модель, учитывающая переходы между различными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер,

которые обычно называются *нежесткими переходами*. Этой модели соответствует так называемая *расширенная точечная группа*, дополнительно по сравнению с точечной группой включающая преобразования, задающие нежесткие переходы. Как будет видно в дальнейшем, при определенном типе таких переходов расширенная точечная группа становится динамической инвариантной группой.

### 7.5. Понятие координатного спина

В концепцию цепочки групп симметрии очень естественно вводится важное понятие координатного спина молекулы, на основе которого легко формируется полный набор самосопряженных координатных операторов в функциональных пространствах конечной размерности. Такие пространства соответствуют принципиально квантовым движениям и, например, возникают при описании конфигурационного вырождения в нежестких молекулах в случае наличия у них нескольких энергетически эквивалентных равновесных конфигураций или колебательного и орбитального электронного вырождений, имеющих уже в жестких молекулах. Аналогичные пространства возникают и при описании квазивырождений.

Компоненты оператора координатного спина  $e$  задаются в НСК с помощью хорошо известной трехмерной алгебры Ли вида (4.27):

$$[e_\alpha, e_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}e_\gamma. \quad (7.24)$$

Поскольку спин является координатной физической величиной, то из (6.7) следует

$$[J_\alpha, e_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}e_\gamma. \quad (7.25)$$

Будем считать, что операторы координатного спина не вращают орты  $\lambda_i$  ПСК, то есть

$$[e_\alpha, \lambda_{i\beta}] = 0. \quad (7.26)$$

Из выражений (7.24) и (7.26) нетрудно получить коммутационные соотношения для операторов компонент координатного спина в ПСК. Действительно,

$$[e_i, e_k] = [\lambda_{i\alpha}e_\alpha, \lambda_{k\beta}e_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\lambda_{i\alpha}\lambda_{k\beta}e_\gamma.$$

Как и в разделе 6.2, учтем, что

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\lambda_{i\alpha}\lambda_{k\beta} = [\lambda_i \times \lambda_k]_\gamma = \varepsilon_{ikl}\lambda_{l\gamma},$$

и тогда

$$[e_i, e_k] = i\varepsilon_{ikl}e_l. \quad (7.27)$$

То есть коммутационные соотношения для компонент  $e$  в отличие от коммутационных соотношений для компонент  $J$  инвариантны по отношению к переходу от НСК к ПСК. В этом плане координатный спин молекулы ведет себя аналогично обычному спину ядер и электронов. Осталось получить коммутационные соотношения между компонентами в ПСК углового момента и координатного спина:

$$\begin{aligned} [J_i, e_k] &= [\lambda_{i\alpha}J_\alpha, \lambda_{k\beta}e_\beta] = \lambda_{i\alpha}\lambda_{k\beta}[J_\alpha, e_\beta] + \lambda_{i\alpha}[J_\alpha, \lambda_{k\beta}]e_\beta = \\ &= i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\lambda_{i\alpha}(\lambda_{k\beta}e_\gamma + \lambda_{k\gamma}e_\beta). \end{aligned}$$

Меняя во втором члене местами немые индексы  $\beta$  и  $\gamma$  и учитывая, что  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}$ , получаем окончательно

$$[J_i, e_k] = 0. \quad (7.28)$$

Нетрудно видеть, что соотношения (7.27) и (7.28) удовлетворяются в двух вариантах поведения операторов спиновых компонент при обращении знака времени: все три компоненты  $t$ -нечетны или любые две компоненты  $t$ -четны, а третья компонента  $t$ -нечетна. При описании внутримолекулярных движений будут использоваться оба варианта.

Построим в качестве примера полный набор самосопряженных операторов в некотором двумерном функциональном пространстве, в котором заданы преобразования группы  $C_2$ . Будем считать, что полный набор базисных функций этого пространства состоит из ортов  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$ , принадлежащих симметричному и антисимметричному представлениям группы  $C_2$ . Двумерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве этих функций записывается через хорошо известные матрицы Паули [4]:

$$e_3 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad e_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad e_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (7.29)$$

При стандартном определении орты  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  являются собственными функциями оператора  $e_3$ . Зная свойства симметрии базисных функций и действие на эти функции операторов координатного спина, нетрудно получить и свойства симметрии операторов. Например,

$$e_1 |A\rangle = \frac{1}{2} |B\rangle, \quad e_1 |B\rangle = \frac{1}{2} |A\rangle. \quad (7.30)$$

После преобразования  $C_2^1$  из (7.30) получим

$$C_2^1 e_1 C_2^1 |A\rangle = -\frac{1}{2} |B\rangle, \quad C_2^1 e_1 C_2^1 |B\rangle = -\frac{1}{2} |A\rangle. \quad (7.31)$$

Эти выражения определяют действие на базисные орты преобразованного оператора  $e_1$  и тем самым однозначно задают его. Из сравнения (7.30) и (7.31) следует

$$C_2^1 e_1 C_2^1 = -e_1. \quad (7.32)$$

Таким образом, оператор  $e_1$  принадлежит неприводимому представлению  $B$  группы  $C_2$ . Этому же представлению принадлежит оператор  $e_2$ , в то время как оператор  $e_3$  принадлежит неприводимому представлению  $A$ . В данном простом случае эти результаты можно было выписать сразу, так как действие оператора  $e_3$  на базисный вектор заданной симметрии приводит к вектору той же симметрии, а при действии операторов  $e_1$  и  $e_2$  симметрия вектора меняется.

Важное значение имеет поведение спиновых операторов по отношению к операции обращения времени  $T$ . Считая  $[T, C_2^1] = 0$  (для всех рассматриваемых в книге приложений операция обращения времени коммутирует с преобразованиями гео-

метрических групп) и действуя оператором  $T$  слева на равенство  $C_2^1|A\rangle = |A\rangle$ , нетрудно получить, что

$$C_2^1 T|A\rangle = T|A\rangle. \quad (7.33)$$

Из (7.33) следует, что вектор  $T|A\rangle$  принадлежит симметричному представлению группы  $C_2$ . Так как в задаче имеется всего один такой независимый вектор, то

$$T|A\rangle = a|A\rangle. \quad (7.34)$$

Аналогично получаем

$$T|B\rangle = b|B\rangle, \quad (7.35)$$

причем из условия  $T^2 = 1$  (см. раздел 7.1) имеем  $|a|^2 = |b|^2 = 1$ . Квадраты модулей здесь возникают из-за антилинейности оператора  $T$ . Покажем, что всегда можно выбрать  $a = b = 1$ . Действительно, если  $a = e^{i\delta}$ , то, умножая орт  $|A\rangle$  на  $e^{-i\delta/2}$ , придем к варианту с  $a = 1$ . Аналогично для орта  $|B\rangle$ . Далее из анализа, подобного рассмотрению действия на спиновые операторы операции  $C_2^1$ , получаем, что компоненты  $e_1$  и  $e_3$  являются  $t$ -четными, а компонента  $e_2$  —  $t$ -нечетной. В двумерном пространстве полный набор самосопряженных операторов состоит из трех компонент  $e_i$  и полносимметричного единичного оператора  $I$ . Если гамильтониан внутренней динамики в этом пространстве является  $t$ -четным и инвариантным относительно преобразований группы  $C_2$ , то для него получим следующее выражение:

$$H = c_0 I + c_3 e_3. \quad (7.36)$$

Здесь  $c_0, c_3$  — вещественные феноменологические константы. Гамильтониан (7.36) описывает два уровня  $A$ - и  $B$ -симметрии. Когда условие инвариантности гамильтониана относительно преобразований группы  $C_2$  снимается, то вместо (7.36) имеем

$$H = c_0 I + c_3 e_3 + c_1 e_1. \quad (7.37)$$

Гамильтониан (7.37) по-прежнему описывает два уровня, но наличие последнего члена не позволяет соотнести с ними типы симметрии  $A$  и  $B$ . Заметим, что в этом случае группа  $C_2$  является неинвариантной группой.

Согласно результатам разделов 4.4 и 6.2 стандартные конечномерные функциональные пространства для координатных движений соответствуют целочисленному значению квантового числа квадрата координатного спина и имеют нечетную размерность. В этом смысле рассмотренное двумерное пространство является нестандартным. Как будет показано в дальнейшем, его можно рассматривать как подпространство в стандартном трехмерном пространстве, определенное на собственных векторах оператора  $e_3$  с собственными значениями  $\pm 1$ .

## 7.6. Влияние численных методов на общую картину описания

Современные численные методы расчета в квантовой внутримолекулярной динамике ничего принципиально не меняют в изложенной картине, поскольку они также опираются на теорию возмущений, и прежде всего на приближение БО. Поэтому возникают те же проблемы переноса правильных свойств симметрии строгой

динамики на используемую приближенную модель. То есть необходимо заранее указать неявную геометрическую группу симметрии, относительно которой должны обладать правильной симметрией волновые функции, учитывающие рассматриваемые типы движения, и определенные в пространстве этих функций операторы физических величин.

Подчеркнем также, что в квантовой механике связанных состояний вообще очень велика роль правильного определения функционального пространства, так как в этом случае физически значимые решения приходится выделять на фоне чрезвычайно большого числа формальных решений. Попытка искать решение уравнения Шредингера без предварительного выделения функционального пространства правильных решений приводит к замене дискретного спектра непрерывным, то есть к наложению на счетное (или конечное) множество физически значимых решений множества дополнительных формальных решений мощностью континуум. Поэтому поиск дискретного спектра численными методами без аналитического определения такого пространства дополнительно требует выделения решений, относящихся к дискретному спектру.

Так как численное решение задачи о внутримолекулярной динамике опирается на методы возмущений, то возникают также весьма нетривиальные проблемы, связанные с обязательным учетом неявной симметрии. Другими словами, анализ свойств симметрии с учетом неявной группы становится обязательным и должен предварять написание и решение приближенных уравнений. Поэтому достаточно распространенное мнение, что описание такой динамики можно получить сугубо численно (без существенной аналитической поддержки), является ошибочным. Детально эти вопросы рассмотрены в главе 14.

### 7.7. Некоторые выводы

Здесь сформулирован ряд общих выводов, сделанных на основе содержания главы.

1. Почти все используемые преобразования симметрии в функциональном пространстве задачи о связанных стационарных состояниях квантовой молекулярной системы являются линейными и унитарными. Исключение составляет только преобразование обращения времени  $T$ , которое в нерелятивистской квантовой механике приходится вводить антилинейным и антиунитарным. Хотя по этой причине не существует физически значимого поведения волновой функции по отношению к  $T$ , для операторов физических величин такое поведение физическим смыслом обладает и, более того, играет важную роль в указанной задаче.

2. Точечная группа жесткой молекулы в заданном электронном состоянии возникает как проявление неявной симметрии строгой задачи о внутреннем движении. Поэтому при определении дискретного спектра молекулы методами теории возмущений необходимо прежде всего позаботиться о переносе правильных свойств симметрии на приближенные модели. Это означает, что анализ свойств симметрии с учетом неявной группы должен предварять решение приближенных уравнений движения (собственно, без этого анализа у нас просто нет таких уравнений).

3. Неявная геометрическая группа сильно отличается по своему поведению от групп перестановок тождественных ядер, хотя обе они характеризуют внутреннюю симметрию. Во-первых, неявная группа может меняться при электронном возбуждении, так как в разных электронных состояниях могут быть различные изомерные формы молекулы. Ясно, что группа перестановок не зависит от возбуждения. Во-вторых, неявная симметрия характеризует строгий координатный гамильтониан в целом, но не его кинетическую и потенциальную части по отдельности. В то же время перестановочные преобразования оставляют эти части инвариантными. То есть эти группы характеризуют разные стороны внутренней динамики, причем геометрическая группа отвечает за возникающую в каждом электронном состоянии динамическую структуру, приводящую к жесткой коллективизации внутренних движений. Признаком такого поведения квантовой микросистемы является наличие у нее вращательного спектра, связанного с вращением данной структуры как целого. Атом не относится к подобным микросистемам и поэтому не обладает вращательным спектром.

4. В невырожденных электронных состояниях жестких молекул эффективный потенциал взаимодействия ядер имеет только один минимум и, как следствие, симметрия равновесной конфигурации обязательно совпадает с симметрией эффективного потенциала. Другими словами, симметрия равновесной конфигурации является элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это нередко утверждается.

5. Для всех рассматриваемых в книге приложений операции внешней симметрии квантовой системы коммутируют с операциями ее внутренней симметрии. Это вполне очевидно, так как внешняя симметрия определяется свойствами пространства и времени, а внутренняя симметрия — свойствами самой системы. Полученное в разделе 6.2 соотношение (6.9) можно рассматривать как частный случай данного утверждения.

6. При решении методами теории возмущений уравнения Шредингера, описывающего дискретный спектр молекулярной системы, строится цепочка вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка характеризующих эти модели групп симметрии. Основные трудности решения связаны с декларативностью рядов теории возмущений, описывающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. При этом необходимо еще учесть требования симметрии. Однако ситуация кардинально меняется, если рассматривать лишь свойства симметрии и переходы между моделями описывать сшивками по симметрии. Для этого в группах соседних моделей выделяются эквивалентные элементы, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаково. Другими словами, переходы между соседними моделями подчиняются определенным нетривиальным ограничениям на соответствия по типам симметрии. Преимущества такого подхода в первую очередь обусловлены тем, что сшивки являются строгими (!). В итоге удастся получить в терминах симметрии строгое решение задачи о дискретном спектре с простой алгебраической схемой расчета положения энергетических уровней и интенсивностей переходов

дов между ними. Решение является строгим в том смысле, что его корректность ограничена лишь правильностью выбора групп симметрии внутримолекулярной динамики.

7. В концепцию цепочки групп симметрии очень естественно вводится важное понятие координатного спина молекулы, на основе которого легко формируется полный набор самосопряженных координатных операторов в функциональных пространствах с конечной размерностью. Такие пространства соответствуют принципиально квантовым движениям и, например, возникают при описании конфигурационного вырождения в нежестких молекулах в случае нескольких энергетически эквивалентных равновесных конфигураций или колебательного и орбитального электронного вырождений, имеющих уже в жестких молекулах. Аналогичные пространства возникают и при описании квазивырождений.

## Глава 8

### ВНУТРЕННЯЯ ДИНАМИКА ЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ

#### 8.1. Нелинейные молекулы без центра инверсии

Рассмотрим внутреннюю динамику жестких молекул различных типов на конкретных примерах. В этом разделе изложение строится на примерах молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ , аммиака  $\text{NH}_3$  и метана  $\text{CH}_4$ .

Наличие двух тождественных ядер Н в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к группе перестановок  $\pi_2$ . Так как  $s(\text{H}) = 1/2$ , то ядра Н являются фермионами и аналогично молекуле  $\text{H}_2$  (см. раздел 7.1) имеем

$$\begin{aligned} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: & \quad [2] \quad [1^2] \\ S & \quad \quad 1 \quad 0 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [1^2] \quad [2]. \end{aligned} \tag{8.1}$$

Таким образом, разрешены обе спиновые и, соответственно, обе координатные схемы Юнга.

Приведенная на рис. 8.1 равновесная конфигурация этой молекулы в основном электронном состоянии принадлежит точечной группе  $C_{2v}$  [26] и является равнобедренным треугольником. Заметим, что все неприводимые представления группы  $C_{2v}$  одномерны и поэтому возможные связанные состояния молекулы невырождены. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях симметрия равновесной конфигурации просто совпадает с неявной внутренней геометрической симметрией внутренней динамики (см. раздел 7.3). То есть для заданного электронного состояния по симметрии равновесной конфигурации можно определить геометрическую симметрию эффективного гамильтониана. При преобразованиях точечной группы эффективный потенциал взаимодействия ядер переходит сам в себя. В результате пространственное положение равновесной конфигурации не меняется, а тождественные ядра или остаются на месте, или меняются местами друг с другом в инвариантном силовом поле. Следовательно, каждому преобразованию точечной группы сопоставляется некоторая эквивалентная перестановка тождественных ядер. Возникающая при этом сшивка групп  $C_{2v}$  и  $\pi_2$  показана в табл. 8.1. ПСК выбрана таким образом, что молекула расположена в плоскости  $xz$  и ось  $z$  совпадает с осью  $C_2$  группы  $C_{2v}$ . Из таблицы хорошо видно, что группа  $C_{2v}$  гомоморфно отображается на группу  $\pi_2$ .

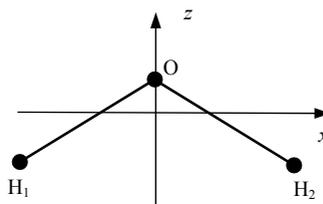


Рис. 8.1. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

Для величин, характеризующих полное координатное движение, реализуются только те представления точечной группы, которые ведут себя одинаково для элементов, гомоморфно отображаемых в один элемент группы перестановок. Такие запреты будем называть *геометрическими*. Как следствие, для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  разрешены лишь два координатных мультиплета (два представления группы  $C_{2v}$  для полной координатной волновой функции),

$$1A_1, 3B_1, \quad (8.2)$$

где цифра перед обозначением мультиплета дает его ядерный статистический вес без вклада спина ядра кислорода. Полный ядерный статистический вес определяется выражением

$$\rho_{\text{яд}} = \rho_{\text{яд}}^{(\lambda)}(\text{H}) \times [2s(\text{O}) + 1]. \quad (8.3)$$

Для основного изотопа ядра кислорода  $^{16}\text{O}$  спин равен нулю и второй множитель в (8.3) обращается в единицу. Необходимо заметить, что тип несимметричного мультиплета зависит от привязки плоскостей отражения  $\sigma_v$  и  $\bar{\sigma}_v$  группы  $C_{2v}$  к плоскостям отражения равновесной конфигурации. Из табл. 8.1 видно, что плоскость  $\sigma_v$  совпадает с плоскостью молекулы.

Таблица 8.1

**Гомоморфное отображение точечной группы  $C_{2v}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на группу перестановок  $\pi_2$  ее тождественных ядер**

Классы $C_{2v}$	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\bar{\sigma}_v^{(yz)}$
Классы $\pi_2$	$\{1^2\}$	$\{2\}$	$\{1^2\}$	$\{2\}$

Неприводимые представления $C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
Неприводимые представления $\pi_2$	$[2]$	—	$[1^2]$	—

Примечание. Для групп перестановок в таблицах указаны координатные схемы Юнга.

Интересующие нас взаимодействия инвариантны по отношению к операции пространственной инверсии  $i$  всех частиц молекулы. Эта внешняя операция симметрии (связана со свойствами пространства) коммутирует со всеми операциями, определяемыми внутренней геометрической симметрией молекулы (см. раздел 7.7). Как следствие, можно написать группу  $C_{2v} \times C_i$ . Наличие здесь прямого произведения имеет глубокий физический смысл, ибо в противном случае не все стационарные состояния такой изолированной системы, как молекула, будут вести себя определенным образом по отношению к операции  $i$ , что нарушает один из основных принципов нерелятивистской квантовой механики [4]. Поведение мультиплетов относительно этой операции будет задаваться в их обозначении справа сверху знаками ( $\pm$ ).

В приближении БО внутреннее движение разбивается на электронное и ядерное, причем в невырожденных электронных состояниях эти движения разделяются

и полная координатная волновая функция записывается в виде  $\Phi_{\text{эл}}(x)\Phi_{\text{яд}}(X)$ , где электронная волновая функция отвечает равновесной ядерной конфигурации. Оба сомножителя классифицируются по неприводимым представлениям группы  $C_{2v}$ . В свою очередь ядерное движение разбивается на колебательное и вращательное, для описания которых в нулевом приближении используются модели гармонического осциллятора (симметрия  $C_{2v}$ ) и жесткого асимметричного волчка (симметрия  $D_2$ ). То есть  $\Phi_{\text{яд}}(X) = \Phi_{\text{кол}}(Q)\Phi_{\text{вр}}(\alpha, \beta, \gamma)$ , где  $Q$  — набор трех колебательных координат. Для построения полной качественной картины внутренней динамики необходимо шить типы симметрии мультиплетов с типами симметрии используемых для их построения волновых функций нулевого приближения. Естественно, что в этой шивке необходимо учитывать несовпадение вращательной и точечной групп молекулы:

$$(\Gamma_{\text{мультиплет}})_{C_{2v} \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_{2v}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_{2v}} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{C_{2v} \times C_i}. \quad (8.4)$$

Здесь  $\Gamma_{\text{эл}}$ ,  $\Gamma_{\text{кол}}$  — неприводимые представления группы  $C_{2v}$  для волновых функций электронного и колебательного движений, а  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  — неприводимые *вращательно-инверсионные представления* группы  $C_{2v} \times C_i$ , определяемые для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка из приведенной в табл. 8.2 связи групп  $D_2$  и  $C_{2v} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_2$ . Стрелка в шивке (8.4) обозначает тот достаточно очевидный факт, что поведение относительно операции  $i$  характеризует только мультиплет и не имеет физического смысла для волновых функций отдельных типов движения. Действительно, в противном случае требуется чисто формальное соглашение о действии этой операции на положение ПСК, причем для этого соглашения имеется бесконечное число вариантов. Наиболее просто формулируется вариант, в котором  $i$  не влияет на положение ПСК и соответственно

$$i\Phi_{\text{вр}} = \Phi_{\text{вр}}. \quad (8.5)$$

Часто используется идея полной или частичной компенсации происходящих в результате действия  $i$  изменений равновесных положений ядер в ПСК с помощью поворота этой системы координат [6]. Полная компенсация возможна лишь для молекул с линейной или плоской конфигурацией. Для линейных молекул в этом случае имеем

$$i\Phi_{\text{вр}} = (-1)^J \Phi_{\text{вр}}, \quad (8.6)$$

Таблица 8.2

**Корреляция  
между неприводимыми  
представлениями  
групп  $D_2$  и  $C_{2v} \times C_i$**

$D_2$	$C_{2v} \times C_i$
$A$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
$B_1$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$
$B_2$	$B_1^{(+)}, B_2^{(-)}$
$B_3$	$B_1^{(-)}, B_2^{(+)}$

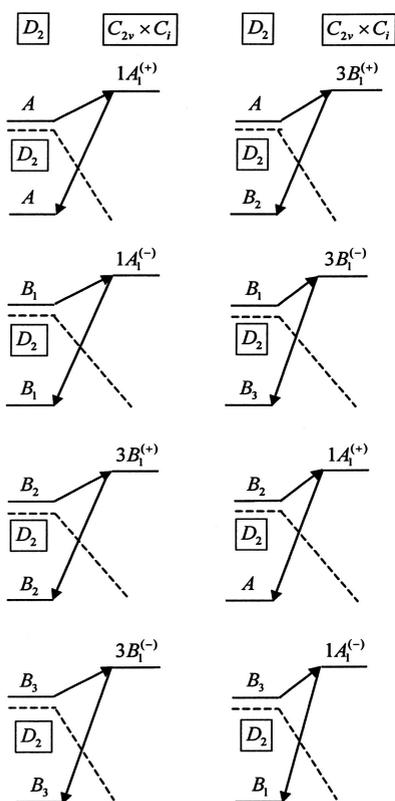
что совпадает с хорошо известным выражением [4] для поведения при преобразовании инверсии волновой функции стационарного состояния одной частицы в сферически симметричном поле.

Подчеркнем, что, с одной стороны, операция  $i$  характеризует симметрию пространства, а с другой — при преобразовании  $i$  равновесная конфигурация молекулы преобразуется к энергетически ей эквивалентной. Равновесные конфигурации, разделенные потенциальным барьером, будем называть *независимыми*. Хорошо известно: если в молекуле при преобразовании  $i$  смешиваются две независимые конфигурации, то для нее наблюдается так называемое *инверсионное удвоение уровней*. Этому условию не удовлетворяют молекулы с плоской и линейной равновесной конфигурацией. Для них равновесная конфигурация, получаемая с помощью преобразования  $i$ , совмещается с исходной свободным вращением. То есть не происходит переход в независимый минимум эффективного ядерного потенциала при пре-

образовании  $i$  и поэтому инверсионное удвоение отсутствует. Важно, что в концепции цепочки групп симметрии этот факт учитывается автоматически благодаря возникновению для таких молекул геометрических запретов на возможные координатные мультиплеты.

Выражения (8.2) и (8.4) позволяют получить классификацию вращательных уровней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в любом электронно-колебательном (или *вибронном*) состоянии. Для конкретности далее рассмотрим электронное состояние симметрии  $A_1$ . Например, таким является основное электронное состояние. В молекуле воды имеется три нормальных колебания — два симметрии  $A_1$  и одно симметрии  $B_1$  (хорошо известное решение задачи о разбиении нормальных колебаний жесткой молекулы по неприводимым представлениям ее точечной группы [1, 4] приводится в приложении IV). Тип несимметричного колебания подобно типу несимметричного мультиплета зависит от привязки плоскостей отражения  $\sigma_v$  и  $\bar{\sigma}_v$  группы  $C_{2v}$  к плоскостям отражения равновесной конфигурации.

На рис. 8.2 показана классификация вращательных уровней для обоих возможных типов симметрии колебательного движения. Инверсионные дублеты в энергетическом спектре отсутствуют. Для нелиней-



**Рис. 8.2.** Классификация вращательных уровней в основном электронном состоянии жесткой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для обоих возможных типов симметрии колебательного движения —  $A_1$  (слева) и  $B_1$  (справа)

ных неплоских молекул такие дублеты имеются, но они не расщеплены. Действительно, для жесткой молекулы эффективный потенциал имеет один минимум и, следовательно, возможные независимые конфигурации отделены непроницаемым барьером. То есть движения, соответствующие несобственным преобразованиям, не реализуются в жесткой молекуле. Поэтому реальная структура спектра любой жесткой молекулы описывается вращательной подгруппой группы  $G_{\text{точ}} \times C_i$ . В данном случае это вращательная подгруппа  $D_2$  группы  $C_{2v} \times C_i$ .

Очевидно, что эффективный оператор любой физической величины, характеризующей координатное движение молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в заданном вибронном состоянии, принадлежит координатной схеме Юнга [2] группы  $\pi_2$ . Сшивка групп  $\pi_2$  и  $C_{2v}$  показывает, что такой оператор инвариантен относительно преобразований точечной группы. Далее из сшивки групп  $C_{2v} \times C_i$  и  $D_2$  в рамках последней получаем представления  $A$  и  $B_1$ , относящиеся соответственно к физическим величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. Например, эффективный вращательный гамильтониан относится к полносимметричному представлению  $A$ , а электродипольный момент — к представлению  $B_1$ . Эти эффективные операторы определены в функциональном пространстве, задаваемом неприводимыми представлениями неинвариантной внутренней группы  $R_3$  (см. раздел 6.2). Разбиение ортов  $|J, k\rangle$  функционального пространства по неприводимым представлениям группы  $D_2$  хорошо известно [4]. Выделяя комбинации компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  в группе  $D_2$  и учитывая, что эффективный вращательный гамильтониан  $t$ -четен, получаем для него следующее общее выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} c_{2p,2s,2t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (8.7)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ , а  $c_{2p,2s,2t}$  — вещественные феноменологические константы, обычно называемые *спектроскопическими константами*. Для упрощения записи почти везде в книге опускается симметризация по некоммутирующим вращательным операторам. Матричные элементы эффективного гамильтониана легко вычисляются на основе выражений (6.11), (6.12) и (6.16), (6.17), для вывода которых не требуется явный вид базисных функций  $|J, k\rangle$ . Энергетическая матрица для каждого значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, соответствующих различным неприводимым представлениям группы  $D_2$ .

Важно подчеркнуть, что область работы гамильтониана определяется областью применимости геометрической группы  $C_{2v}$ . Другими словами, он описывает строгую координатную динамику. Приближение БО необходимо только при поиске интерпретации спектроскопических констант, что выходит за рамки методов симметрии. То есть концепция эффективного гамильтониана позволяет разделить построение модели для описания спектра возбуждений и интерпретацию входящих в эту модель спектроскопических констант. В общем случае каждая такая константа имеет как вклады, определяющиеся приближением БО, так и вклады, связанные с различными типами поправок к этому приближению. Другое дело, что эффектив-

ный гамильтониан (8.7) представлен в виде ряда Тейлора по компонентам углового момента в ПСК и тем самым является рядом возмущений по вращательному искажению.

Аналогично нетрудно построить и оператор электродипольного момента. Его компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} (d^{(i)} + d_{kl}^{(i)} J_k J_l + d_{klmn}^{(i)} J_k J_l J_m J_n + \dots), \quad (8.8)$$

где  $\lambda_{\alpha i}$  — направляющие косинусы ПСК относительно НСК. В этой записи учтено, что электродипольный момент является  $t$ -четной величиной. Кроме компонент  $J_i$ , в (8.8) имеются также компоненты орта  $\lambda_\alpha$  в ПСК, которые следующим образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $D_2$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow B_1, \lambda_{\alpha y} \rightarrow B_2, \lambda_{\alpha x} \rightarrow B_3. \quad (8.9)$$

Так как электродипольный момент принадлежит представлению  $B_1$  группы  $D_2$ , то можно переписать выражение (8.8) в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} \times A + \lambda_{\alpha y} \times B_3 + \lambda_{\alpha x} \times B_2. \quad (8.10)$$

Здесь неприводимые представления группы  $D_2$  используются для обозначения комбинаций компонент углового момента требуемого типа симметрии. Главный вклад в выражение (8.10) дают члены, не связанные с вращательным искажением молекулы. Имеется только один такой член:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} d^{(z)}, \quad (8.11)$$

как и должно быть. Действительно, из простых геометрических соображений ясно, что молекула  $H_2O$  в равновесной конфигурации имеет лишь компоненту электродипольного момента, направленную вдоль оси  $z$ . Правила отбора для электродипольных переходов имеют вид

$$A_1^{(+)} \leftrightarrow A_1^{(-)}, B_1^{(+)} \leftrightarrow B_1^{(-)} \quad (8.12)$$

в терминах группы  $C_{2v} \times C_i$  и

$$A \leftrightarrow B_1, B_2 \leftrightarrow B_3 \quad (8.13)$$

в терминах группы  $D_2$ . Естественно, что электродипольные переходы между уровнями с разными ядерными статистическими весами невозможны.

Перейдем к рассмотрению молекулы аммиака  $NH_3$ . Наличие в ней трех тождественных ядер  $H$  приводит к группе перестановок  $\pi_3$ . Для ядра  $H$  размерность спинового пространства равна двум и разрешены только две спиновые схемы Юнга — [3] и [21] — группы  $\pi_3$  из трех возможных. В результате имеем

$$\begin{aligned} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: & \quad [3] \quad [21] \\ & \quad S \quad 3/2 \quad 1/2 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [1^3] \quad [21]. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Равновесная конфигурация этой молекулы является правильной треугольной пирамидой с точечной группой  $C_{3v}$  [26]. Будем считать, что ось  $z$  ПСК совпадает с осью третьего порядка группы  $C_{3v}$ , а плоскость  $xz$  — с одной из трех плоскостей отражения этой группы. Как уже отмечалось в разделе 7.3, симметричная ядерная конфигурация нелинейной молекулы в орбитально вырожденном из-за наличия этой симметрии электронном состоянии становится нестабильной, что и определяет суть эффекта Яна — Теллера. Вырожденное электронное состояние вместе с колебательными модами, по которым симметричная равновесная конфигурация нестабильна, образует так называемую *ян-теллеровскую систему*. Колебательные моды, ведущие к понижению симметрии равновесной конфигурации, называются *активными модами*. В молекуле  $NH_3$  имеется ян-теллеровская  $E-E$ -система, состоящая из двукратно вырожденного электронного состояния типа  $E$  и активного колебания того же типа. При описании такой системы необходимо учитывать все энергетически эквивалентные минимумы эффективного потенциала взаимодействия ядер, образующиеся в окрестности точки орбитального вырождения. При преобразованиях группы  $C_{3v}$  эти минимумы переходят друг в друга, причем все преобразования характеризуются наличием эквивалентной перестановки тождественных ядер. Поэтому делокализация молекулы  $NH_3$  по нескольким минимумам не разрушает группы симметрии  $C_{3v}$  ее внутренней динамики. Но теперь электронно-колебательная часть волновой функции стационарного состояния молекулы даже приближенно не представляется в виде произведения электронной и колебательной частей (подробнее см. раздел 14.2). Однако по-прежнему базисные функции этих движений могут быть классифицированы по неприводимым представлениям группы  $C_{3v}$ . Поскольку необходимо учитывать несколько минимумов эффективного потенциала, то фактически при наличии эффекта Яна — Теллера жесткая молекула становится нежесткой.

Сшивая изоморфные группы  $\pi_3$  и  $C_{3v}$  (корреляции между неприводимыми представлениями групп симметрии различных моделей молекулы  $NH_3$  приведены в табл. 8.3), получаем для разрешенных координатных мультиплетов

$$4A_2, 2E, \quad (8.15)$$

где ядерный статистический вес дан без вклада спина ядра азота. Типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

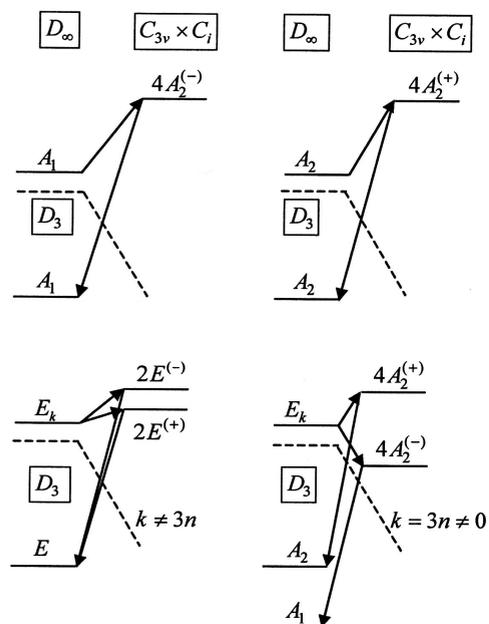
$$\left(\Gamma_{\text{мульти}}\right)_{C_{3v} \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{C_{3v}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{C_{3v}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{C_{3v} \times C_i}, \quad (8.16)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка определяются из связи групп  $D_\infty$  и  $C_{3v} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_3$ .

Таблицы корреляции для жесткой молекулы NH<sub>3</sub>

$\pi_3$	$C_{3v}$	$D_\infty$	$D_3$	$C_{3v} \times C_i$
[3]	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
[21]	$E$	$A_2$	$A_2$	$A_2^{(+)}, A_1^{(-)}$
[1 <sup>3</sup> ]	$A_2$	$E_1$	$E$	$E^{(\pm)}$
		$E_2$	$E$	$E^{(\pm)}$
		$E_3$	$A_1 + A_2$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_2^{(+)}, A_1^{(-)}$
		$E_4$	$E$	$E^{(\pm)}$
		$E_5$	$E$	$E^{(\pm)}$
		$E_6$	$A_1 + A_2$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_2^{(+)}, A_1^{(-)}$
		...	...	...

На рис. 8.3 показана классификация уровней энергии для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Отметим, что в спектре имеются инверсионные дублеты. Для невырожденных уровней одна из компонент такого дублета отсутствует из-за запрета мультиплета  $A_1$ . Так как инверсионные дублеты в жесткой молекуле не расщеплены, то реальная структура энергетических уровней описывается



вращательной подгруппой  $D_3$  группы  $C_{3v} \times C_i$  (одна из осей  $U_2^{(k)}$  группы  $D_3$  совпадает с осью  $y$  ПСК). Видно, что вращательные уровни с  $|k| = 3n \neq 0$ , вырожденные в модели жесткого симметричного волчка, расщепляются (так называемый эффект  $k$ -удвоения).

Используя цепочку групп симметрии, легко получить, что для эффективных операторов физических величин, характеризующих координатное движение молекулы NH<sub>3</sub>, реализуются в группе  $D_3$  представления  $A_1$  и  $A_2$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан принадлежит типу  $A_1$ , а эффективный оператор электродиполь-

Рис. 8.3. Классификация вращательных уровней жесткой молекулы NH<sub>3</sub> в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$

ного момента — типу  $A_2$ . Построение эффективных операторов в вырожденных вибронных состояниях будет рассмотрено в разделе 8.3. В невырожденных вибронных состояниях такие операторы являются чисто вращательными, определенными в функциональном пространстве, задаваемом неприводимыми представлениями неинвариантной внутренней группы  $R_3$ . Разбиение ортов  $|J, k\rangle$  этого пространства по неприводимым представлениям группы  $D_3$  дано в табл. 8.4.

Таблица 8.4

**Разбиение вращательных базисных ортов  $|J, k\rangle$   
по неприводимым представлениям группы  $D_3$**

$D_3$	Базисные функции
$A_1$	$ J, 0\rangle$ , где $J$ — четное $( J, 3n\rangle + \omega J, -3n\rangle)/\sqrt{2}$ , $n \neq 0$
$A_2$	$ J, 0\rangle$ , где $J$ — нечетное $( J, 3n\rangle - \omega J, -3n\rangle)/\sqrt{2}$ , $n \neq 0$
$E$	$E_1 = ( J, 3n+1\rangle + \omega J, -3n-1\rangle)/\sqrt{2}$ $E_2 = i( J, 3n+1\rangle - \omega J, -3n-1\rangle)/\sqrt{2}$ $E_1 = ( J, 3n+2\rangle + \omega J, -3n-2\rangle)/\sqrt{2}$ $E_2 = -i( J, 3n+2\rangle - \omega J, -3n-2\rangle)/\sqrt{2}$

Примечание.  $\omega = (-1)^J$ , когда одна из осей второго порядка группы  $D_3$  совпадает с осью  $x$ , и  $\omega = (-1)^{J+k}$ , когда одна из этих осей совпадает с осью  $y$ , а две компоненты представления  $E$  определяются условиями  $U_2^{(1)}E_1 = E_1$  и  $U_2^{(1)}E_2 = -E_2$ , где ось  $U_2^{(1)}$  — это ось  $x$  или  $y$ .

Вращательный гамильтониан включает только  $t$ -четные комбинации компонент углового момента в ПСК симметрии  $A_1$  в группе  $D_3$ , и его можно записать в виде  $H = H_I + H_{II}$ :

$$H_I = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} c_{2p,2s,6t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (8.17)$$

$$H_{II} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n+4}, \quad H_{2n+4} = \sum_{p,s,t} c_{2p,2s+1,6t+3} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}), \quad (8.18)$$

где  $p + s + 3t = n$  для заданного  $n$ .

Электродипольные правила отбора в терминах группы  $C_{3v} \times C_i$  имеют вид

$$A_2^{(+)} \leftrightarrow A_2^{(-)}, \quad E^{(+)} \leftrightarrow E^{(-)}, \quad (8.19)$$

а в терминах группы  $D_3$

$$A_1 \leftrightarrow A_2, \quad E \leftrightarrow E. \quad (8.20)$$

Отметим, что этим правилам подчиняются и так называемые *запрещенные электродипольные переходы* [27] (запрещены при пренебрежении взаимодействиями различных типов движения). Выделяя в выражении (8.8)  $t$ -четные вращательные комбинации типа  $A_2$  в группе  $D_3$ , нетрудно построить также сам эффективный вращательный оператор электродипольного момента.

Перейдем к рассмотрению молекулы метана  $\text{CH}_4$ . Наличие в ней четырех тождественных ядер Н приводит к группе перестановок  $\pi_4$ . Разрешены только три спиновые схемы Юнга — [4], [31] и [2<sup>2</sup>] — из пяти возможных. Поэтому получаем

$$\begin{aligned} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: & \quad [4] \quad [31] \quad [2^2] \\ S & \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [1^4] \quad [21^2] \quad [2^2]. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Равновесная конфигурация молекулы в основном электронном состоянии изображена на рис. 8.4 и отвечает точечной группе  $T_d$  [28]. Сшивая группы  $\pi_4$  и  $T_d$  (корреляции между неприводимыми представлениями групп симметрии различных моделей молекулы  $\text{CH}_4$  даны в табл. 8.5), имеем для разрешенных координатных мультиплетов

$$5A_2, 1E, 3F_1. \quad (8.22)$$

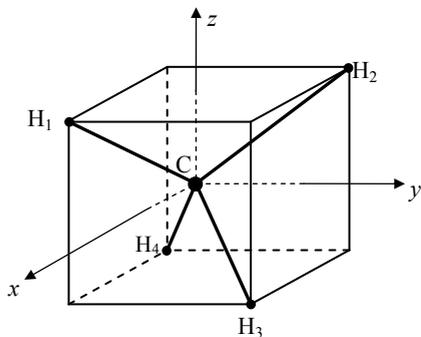


Рис. 8.4. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{CH}_4$

Типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мультиплет}} \right)_{T_d \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{T_d} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{T_d} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{T_d \times C_i}, \quad (8.23)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $R_3$  жесткого сферического волчка определяются из связи групп  $R_3$  и  $T_d \times C_i$  по их общей подгруппе  $O$ .

Таблица 8.5

Таблицы корреляции для жесткой молекулы  $\text{CH}_4$

$\pi_4$	$T_d$
[4]	$A_1$
$[1^4]$	$A_2$
$[2^2]$	$E$
$[21^2]$	$F_1$
[31]	$F_2$

$T_d \times C_i$	$O$
$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A_1$
$A_2^{(+)}, A_1^{(-)}$	$A_2$
$E^{(\pm)}$	$E$
$F_1^{(+)}, F_2^{(-)}$	$F_1$
$F_2^{(+)}, F_1^{(-)}$	$F_2$

$R_3$	$O$
$J=0$	$A_1$
1	$F_1$
2	$E + F_2$
3	$A_2 + F_1 + F_2$
4	$A_1 + E + F_1 + F_2$
5	$E + 2F_1 + F_2$
6	$A_1 + A_2 + E + F_1 + 2F_2$
7	$A_2 + E + 2F_1 + 2F_2$
8	$A_1 + 2E + 2F_1 + 2F_2$
9	$A_1 + A_2 + E + 3F_1 + 2F_2$
10	$A_1 + A_2 + 2E + 2F_1 + 3F_2$
11	$A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$
12	$2A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2 = \text{reg} + A_1$
.....	.....

На рис. 8.5 показана классификация уровней энергии для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Инверсионные дублеты в жесткой молекуле не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $O$  группы  $T_d \times C_i$ .

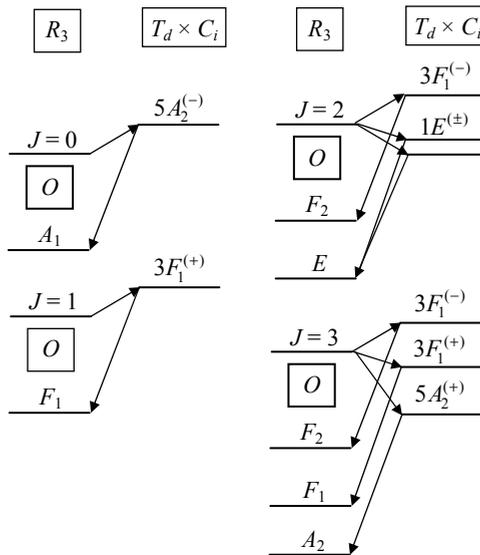


Рис. 8.5. Классификация уровней энергии молекулы  $\text{CH}_4$  для вибронного состояния типа  $A_1$

Для эффективных операторов координатных физических величин в группе  $O$  реализуются представления  $A_1$  и  $A_2$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным относительно операции пространственной инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_1$ , а эффективный оператор электродипольного момента — к представлению  $A_2$ . Как следствие, электродипольные правила отбора в терминах группы  $O$  имеют вид

$$A_1 \leftrightarrow A_2, \quad E \leftrightarrow E, \quad F_1 \leftrightarrow F_2. \quad (8.24)$$

Построение эффективных вращательных операторов физических величин в основном колебательном состоянии рассматривается в разделе 25.3.

## 8.2. Нелинейные молекулы с центром инверсии

Для молекул с центром инверсии существуют некоторые отличия в качественном описании внутренней динамики, которые будут показаны на примерах молекул этилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  и этана  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ . Эти молекулы также удобны для рассмотрения ряда особенностей анализа, не связанных с наличием центра инверсии, но не встречающихся в примерах предыдущего раздела.

Группа перестановок тождественных ядер молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  является прямым произведением группы перестановок  $\pi_2$  ядер углерода и группы перестановок  $\pi_4$  ядер водорода. Так как спин ядра  $^{12}\text{C}$  равен нулю, то без всякого ущерба для общности анализа можно в качестве группы перестановок тождественных ядер использовать группу  $\pi_4$ . Разрешены лишь три спиновые схемы Юнга — [4], [31] и [2<sup>2</sup>] — из пяти возможных. В результате

$$\begin{aligned} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: & \quad [4] \quad [31] \quad [2^2] \\ S & \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: & \quad [1^4] \quad [21^2] \quad [2^2]. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Равновесная конфигурация молекулы в основном электронном состоянии плоская (рис. 8.6) и отвечает точечной группе  $D_{2h}$  [28], которую удобно записать в виде  $C_{2v} \times C_I$ . Будем считать, что молекула лежит в плоскости  $\bar{\sigma}_v$  группы  $C_{2v}$ . В этом случае из-за плоскостности молекулы в координатных мультиплетях группы  $D_{2h}$  разрешены только представления  $A_1$  и  $B_2$  группы  $C_{2v}$  (полезно сравнить с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , которая выбрана лежащей в плоскости  $\sigma_v$  группы  $C_{2v}$ ). Подчерк-

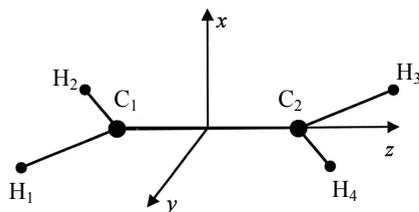


Рис. 8.6. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$  (молекула лежит в плоскости  $yz$ )

нем, что для молекулы этилена реализуется наиболее общий рецепт сшивки точечной группы с группой перестановок тождественных ядер. А именно: точечная группа гомоморфно отображается на подгруппу группы перестановок (корреляции между неприводимыми представлениями групп сим-

метрии различных моделей молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  даны в табл. 8.6). Вследствие такого отображения вырожденные координатные неприводимые представления группы  $\pi_4$  формально записываются в виде разложения по одномерным неприводимым представлениям группы  $D_{2h}$ . Например,

$$[21^2] \doteq A_{1u} + B_{2g} + B_{2u}. \quad (8.26)$$

Таблица 8.6

Таблицы корреляции для жесткой молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ 

$\pi_4$	$\{1^4\}$ $E, \sigma^{(yz)}$	$\{2^2\}$ $C_2^{(z)}, \sigma^{(xz)}$	$\{2^2\}$ $I, C_2^{(x)}$	$\{2^2\}$ $\sigma^{(xy)}, C_2^{(y)}$	$D_{2h} = C_{2v} \times C_I$
[4]	1	1	1	1	$A_{1g}$
[31]	3	-1	-1	-1	$A_{1u} + B_{2g} + B_{2u}$
$[2^2]$	2	2	2	2	$2A_{1g}$
$[21^2]$	3	-1	-1	-1	$A_{1u} + B_{2g} + B_{2u}$
$[1^4]$	1	1	1	1	$A_{1g}$

$D_2$	$D_{2h}$
$A$	$A_{1g}, A_{2u}$
$B_1$	$A_{1u}, A_{2g}$
$B_2$	$B_{1g}, B_{2u}$
$B_3$	$B_{1u}, B_{2g}$

$H_2 \times D_2$	$D_{2h} \times C_i$
$A_s$	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)}$
$A_a$	$A_{2u}^{(+)}, A_{1g}^{(-)}$
$B_{1s}$	$A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$
$B_{1a}$	$A_{1u}^{(+)}, A_{2g}^{(-)}$
$B_{2s}$	$B_{1g}^{(+)}, B_{2u}^{(-)}$
$B_{2a}$	$B_{2u}^{(+)}, B_{1g}^{(-)}$
$B_{3s}$	$B_{2g}^{(+)}, B_{1u}^{(-)}$
$B_{3a}$	$B_{1u}^{(+)}, B_{2g}^{(-)}$

Подобное разложение нельзя интерпретировать как расщепление уровня типа  $[21^2]$  на три подуровня из-за нарушения симметрии группы  $\pi_4$ . Естественно, что фундаментальная перестановочная симметрия не может нарушаться при переходе к приближенной модели. На самом деле разложение (8.26) должно использоваться в смысле теоремы Фробениуса (см. раздел 2.4). То есть при переходе от группы  $D_{2h}$  к группе  $\pi_4$  стационарное состояние симметрии  $A_{1u}$  может переходить в состояние симметрии  $[21^2]$  за счет свободы выбора в поведении по отношению к перестановкам, не имеющим аналога в группе  $D_{2h}$ . То же самое можно сказать о состояниях

симметрии  $B_{2g}$  и  $B_{2u}$ . При этом важно, что любое из этих трех представлений группы  $D_{2h}$  переходит в полное координатное представление  $[21^2]$  группы  $\pi_4$ , которое вместе с полным спиновым представлением [31] дает одно физически наблюдаемое спин-координатное состояние. Данная интерпретация сшивки неприводимых представлений групп  $\pi_4$  и  $D_{2h}$  приводит к следующим разрешенным координатным мультиплетам:

$$(5+1+1)A_{1g}, 3A_{1u}, 3B_{2g}, 3B_{2u}. \quad (8.27)$$

Заметим, что в (8.27) нет запрещенных в силу плоскостности молекулы  $C_2H_4$  неприводимых представлений  $A_2$  и  $B_1$  группы  $C_{2v}$ . Типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мультиплет}} \right)_{D_{2h} \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{D_{2h}} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{D_{2h}} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{D_{2h} \times C_i}, \quad (8.28)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $D_{2h} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_2$ . Здесь существенную роль играет тот факт, что группа  $D_{2h} \times C_i = C_{2v} \times C_i \times C_i$  содержит две разные операции инверсии. Инверсия  $i$  — это определяемая свойствами пространства внешняя операция симметрии полного гамильтониана внутренней динамики любой молекулы и, как следствие, внешняя операция симметрии чисто координатной части этого гамильтониана. В то же время инверсия  $I$  является внутренней операцией симметрии эффективного гамильтониана для заданного электронного состояния. Причем только для молекул с центром инверсии в этом состоянии. В итоге оказывается, что каждый элемент группы  $D_2$  имеет два аналога в группе  $D_{2h} \times C_i$ . Например, для элемента  $C_2^{(x)}$  имеются аналоги  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}i$  и  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}I$ . Естественное требование их совпадения приводит к необходимости выполнения следующего соответствия:

$$g \leftrightarrow +, u \leftrightarrow -. \quad (8.29)$$

Здесь индексы  $g, u$  относятся к вращательной части, а индексы  $\pm$  — к мультиплету. Из (8.29) следует, что для чисто вращательного движения операция  $Li$  эквивалентна тождественной операции  $E$ . Таким образом, для получения допустимых представлений  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  необходимо ее сшить с группой  $D_{2h}$  по их общей подгруппе  $D_2$  и добавить знаки  $\pm$  согласно отношению (8.29).

На рис. 8.7 показана классификация уровней энергии для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$ . Вследствие плоскостности молекулы инверсионных дублетов в спектре нет и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $H_2 \times D_2$  группы  $D_{2h} \times C_i$ . Для группы  $H_2 = (E, Ii)$  симметричное и антисимметричное неприводимые представления обозначаются  $s$  и  $a$ . Заметим, что для каждого вибронного состояния реализуется только одно из этих представлений ( $s$  — для вибронного состояния  $g$ -типа и  $a$  — для вибронного состояния  $u$ -типа).

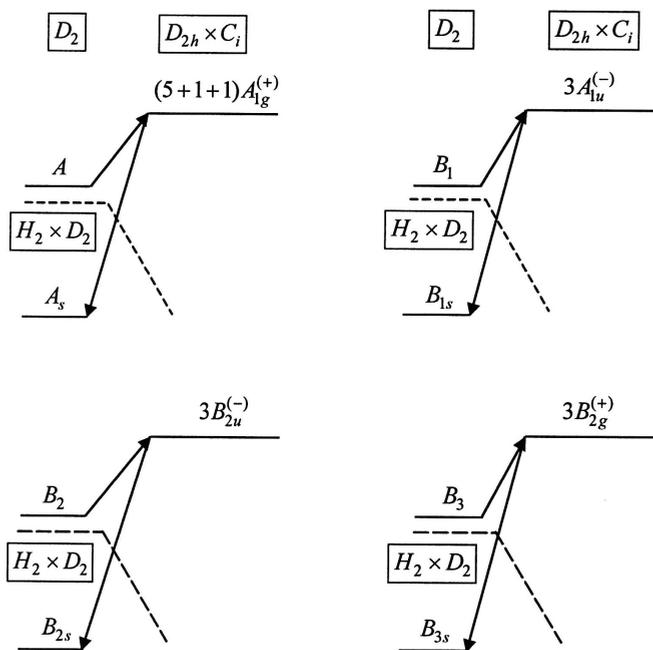


Рис. 8.7. Классификация вращательных уровней жесткой молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$

Все неприводимые представления группы  $D_{2h}$  одномерны. Поэтому эффективные операторы физических величин в любом вибронном состоянии являются чисто вращательными. Из цепочки групп симметрии следует, что для этих операторов в группе  $H_2 \times D_2$  реализуются представления  $A_s$  и  $A_a$ , принадлежащие соответственно к величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. Вращательный гамильтониан относится к представлению  $A_s$ . Так как для любых вращательных величин операция  $Ii$  эквивалентна тождественной операции  $E$ , то вращательный гамильтониан определяется выражением (8.7), полученным для молекулы воды. Совпадает со случаем молекулы воды и разбиение ортов вращательного пространства по неприводимым представлениям группы симметрии вращательного гамильтониана, так как все вращательные функции относятся к  $s$ -типу. Совершенно другая ситуация с эффективными вращательными операторами, причисляемыми к представлению  $A_a$ . Все они тождественно равны нулю. В частности, равен нулю и эффективный вращательный оператор электродипольного момента. Такой результат означает равенство нулю не только постоянной составляющей электродипольного момента, что ясно уже из простых геометрических соображений, но и всех вкладов в этот момент, обусловленных вращательным искажением молекулы. То есть в спектре молекулы этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  отсутствуют и запрещенные вращательные переходы. Сказанное подтверждается и электродипольными правилами отбора, имеющими вид

$$A_{1g}^{(+)} \leftrightarrow A_{1g}^{(-)}, A_{1u}^{(+)} \leftrightarrow A_{1u}^{(-)}, B_{2g}^{(+)} \leftrightarrow B_{2g}^{(-)}, B_{2u}^{(+)} \leftrightarrow B_{2u}^{(-)} \quad (8.30)$$

в терминах группы  $D_{2h} \times C_i$  и

$$A_g \leftrightarrow A_a, B_{1s} \leftrightarrow B_{1a}, B_{2s} \leftrightarrow B_{2a}, B_{3s} \leftrightarrow B_{3a} \quad (8.31)$$

в терминах группы  $H_2 \times D_2$ . Легко убедиться, что электродипольные переходы в пределах одного вибронного состояния невозможны. Это утверждение справедливо для всех жестких молекул с центром инверсии.

Перейдем к рассмотрению молекулы этана  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ . Аналогично молекуле этилена в группе перестановок тождественных ядер можно опустить группу  $\pi_2$  для ядер углерода. В группе  $\pi_6$  перестановок ядер H разрешены лишь четыре спиновые схемы Юнга из одиннадцати возможных:

$$\begin{array}{l} [\tilde{\lambda}_{\text{спин}}]: \quad [6] \quad [51] \quad [42] \quad [3^2] \\ \quad \quad \quad S \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ [\lambda_{\text{коорд}}]: \quad [1^6] \quad [21^4] \quad [2^21^2] \quad [2^3]. \end{array} \quad (8.32)$$

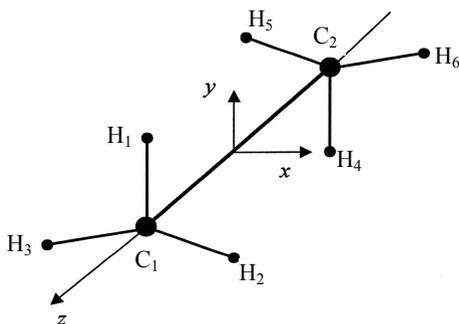


Рис. 8.8. Равновесная конфигурация молекулы этана  $\text{C}_2\text{H}_6$

Приведенная на рис. 8.8 равновесная конфигурация молекулы  $\text{C}_2\text{H}_6$  в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $D_{3d}$  [28], которую удобно записать в виде  $C_{3v} \times C_i$ . Вшивке точечной группы с группой перестановок тождественных ядер группа  $D_{3d}$  изоморфно отображается на подгруппу группы  $\pi_6$  (корреляции между неприводимыми представлениями групп симметрии различных моделей молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  даны в табл. 8.7). В результате получаем для разрешенных координатных мультиплетов

$$(5+1+1)A_{1g}, (7+3+3)A_{1u}, 3A_{2g}, 1A_{2u}, (5+3+1)E_g, (5+3+3)E_u. \quad (8.33)$$

Типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мульти}} \right)_{D_{3d} \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{D_{3d}} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{D_{3d}} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{D_{3d} \times C_i}, \quad (8.34)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка определяются из связи групп  $D_\infty$  и  $D_{3d}$  по их общей подгруппе  $D_3$  при дальнейшем учете соответствия (8.29). На рис. 8.9 приведена классификация уровней энергии в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$ . В данном случае все уровни являются нерасщепленными инверсионными дублетами. Реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $H_2 \times D_3$

группы  $D_{3d} \times C_i$ . Как и в молекуле этилена, для любого вибронного состояния реализуется лишь одно из представлений группы  $H_2$  ( $s$  — для вибронного состояния  $g$ -типа и  $a$  — для вибронного состояния  $u$ -типа).

Таблица 8.7

Таблицы корреляции для жесткой молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ 

$\pi_6$	$D_{3d}$
$[1^6]$	$A_{1u}$
$[21^4]$	$A_{1g} + E_g + E_u$
$[2^2 1^2]$	$A_{2g} + E_g + 2A_{1u} + 2E_u$
$[2^3]$	$2A_{1g} + E_g + A_{2u}$

$H_2 \times D_3$	$D_{3d} \times C_i$
$A_{1s}$	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)}$
$A_{1a}$	$A_{1g}^{(-)}, A_{2u}^{(+)}$
$A_{2s}$	$A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$
$A_{2a}$	$A_{2g}^{(-)}, A_{1u}^{(+)}$
$E_s$	$E_g^{(+)}, E_u^{(-)}$
$E_a$	$E_g^{(-)}, E_u^{(+)}$

$D_\infty$	$D_3$	$D_{3d}$
$A_1$	$A_1$	$A_{1g}, A_{2u}$
$A_2$	$A_2$	$A_{2g}, A_{1u}$
$E_1$	$E$	$E_g, E_u$
$E_2$	$E$	$E_g, E_u$
$E_3$	$A_1 + A_2$	$A_{1g}, A_{2u} + A_{2g}, A_{1u}$
...	.....	.....

Из цепочки групп симметрии следует, что для эффективных операторов физических величин в группе  $H_2 \times D_3$  реализуются представления  $A_{1s}$  и  $A_{1a}$ , причисляемые соответственно к величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_{1s}$ , а эффективный оператор электродипольного момента — к представлению  $A_{1a}$ . В невырожденных вибронных состояниях эти операторы являются чисто вращательными. Разбиение вращательных ортов в группе  $H_2 \times D_3$  совпадает с приведенным в табл. 8.4 разбиением в группе  $D_3$ , поскольку все вращательные орты относятся к  $s$ -типу. Вид эффективного вращательного гамильтониана частично отличается от полученного для молекулы аммиака, так как в этане одна из осей  $U_2^{(k)}$  группы  $D_3$  совпадает с осью  $x$ , а не  $y$ . В результате выражение (8.18) заменяется на

$$H_{\text{II}} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n+4}, \quad (8.35)$$

$$H_{2n+4} = \sum_{p,s,t} ic_{2p, 2s+1, 6t+3} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}).$$

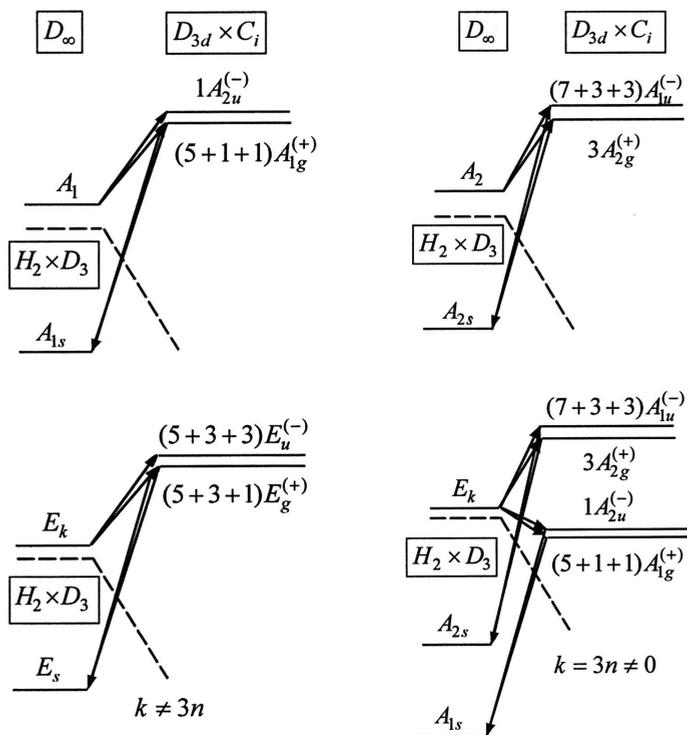


Рис. 8.9. Классификация вращательных уровней жесткой молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$

Так как невозможно построить вращательную величину  $a$ -типа, то эффективные вращательные операторы, относящиеся к представлению  $A_{1a}$ , тождественно равны нулю. В частности, таким является эффективный вращательный оператор электродипольного момента, что очень просто подтвердить электродипольными правилами отбора

$$A_{1s} \leftrightarrow A_{1a}, \quad A_{2s} \leftrightarrow A_{2a}, \quad E_s \leftrightarrow E_a. \quad (8.36)$$

### 8.3. Линейные молекулы

В молекулах этого типа в равновесной конфигурации все ядра расположены на одной прямой, что ведет к непрерывным точечным группам  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$ . В молекулах с точечной группой  $C_{\infty v}$  или нет тождественных ядер, или они расположены несимметрично относительно центра масс молекулы. В обоих случаях в заданном электронном состоянии всем преобразованиям точечной группы сопоставляется тождественная перестановка ядер, то есть возникает приведенное в табл. 8.8 гомоморфное отображение группы  $C_{\infty v}$  на  $\pi_1$ . Как следствие, для координатных мультиплетов разрешено лишь единичное представление  $A_1$ .

Таблица 8.8

**Гомоморфное отображение точечной группы  $C_{\infty v}$  на группу перестановок тождественных ядер  $\pi_1$**

Классы $C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}$	$\sigma_v$
Классы $\pi_1$	{1}	{1}	{1}

Неприводимые представления $C_{\infty v}$	$A_1$	$A_2$	$E_1$	...	$E_n$	...
Неприводимые представления $\pi_1$	[1]	-	-	...	-	...

Как и для нелинейных молекул, базисные электронные и колебательные функции линейной молекулы классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы. Более сложной для линейной молекулы является ситуация с группой симметрии вращательной задачи. Дело в том, что нулевому приближению здесь соответствует движение точки по поверхности сферы, которое параметризуется всего двумя полярными углами. Поэтому группа симметрии вращательного гамильтониана состоит только из внешней группы  $R_3$ , а внутренняя структура молекулы в этой модели полностью игнорируется.

Однако легко добавить неинвариантную внутреннюю группу  $R_3$  с учетом реализации для физической системы только  $J$ - $J$ -представлений (см. раздел 6.2). Эта неинвариантная группа просто задает полный базисный набор  $|J, k\rangle$  функционального вращательного пространства в ПСК. В итоге типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения следующим образом сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left(\Gamma_{\text{мульти}}\right)_{C_{\infty v} \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{C_{\infty v}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{C_{\infty v}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{C_{\infty v} \times C_i} \quad (8.37)$$

Здесь допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного представления внутренней группы  $R_3$  следуют из приведенной в табл. 8.9 связи групп  $R_3$  и  $C_{\infty v} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_{\infty}$ . Сшивка (8.37) с учетом допустимости лишь одного координатного мультиплета  $A_1$  позволяет построить классификацию уровней энергии в любом вибронном состоянии. На рис. 8.10 она показана для  $\Gamma_{\text{эл}} = A_1$ ,  $\Gamma_{\text{кол}} = E_1$  и  $\Gamma_{\text{эл}} = \Gamma_{\text{кол}} = E_1$ . Инверсионные дублеты отсутствуют, и реальная структура вращательно-вибронных (или *ровибронных*) уровней описывается группой  $D_{\infty}$ . Возникающий в классификации запрет части уровней с малыми значениями  $J$  объясняется тем хорошо известным фактом [4], что проекция углового момента на ось  $C_{\infty}$  линейной молекулы связана только с электронно-колебательным движением. Естественно, что угловой момент не может быть меньше этой своей проекции, которая отлична от нуля в вырожденных вибронных состояниях. Последнее учитывается типами симметрии в  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}}$ . Заметим также, что ядерные статистические веса всех уровней линейной молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  одинаковы.

Таблица корреляции групп  $R_3$  и  $C_{\infty v} \times C_i$ 

$R_3$	$D_\infty$	$C_{\infty v} \times C_i$
$J=0$	$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
1	$A_2 + E_1$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)} + E_1^{(\pm)}$
2	$A_1 + E_1 + E_2$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + E_1^{(\pm)} + E_2^{(\pm)}$
3	$A_2 + E_1 + E_2 + E_3$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)} + E_1^{(\pm)} + E_2^{(\pm)} + E_3^{(\pm)}$
.....	.....	.....

Рассмотрим построение эффективных операторов физических величин для  $\Gamma_{\text{эл}} = \Gamma_{\text{кол}} = E_1$ , то есть при наличии как электронного, так и колебательного вырождения. Будем считать, что оси  $x, y, z$  ПСК зафиксированы относительно эффективного ядерного потенциала (см. раздел 14.4), причем ось  $z$  совпадает с осью симметрии бесконечного порядка. В качестве базисных ортов электронного представления  $E_1$  выберем орты  $|\pm 1_e\rangle$ , относящиеся к следующей паре комплексно-сопряженных представлений группы  $C_\infty$ :

$$C_\varphi |\pm 1_e\rangle = \exp(\pm i\varphi) |\pm 1_e\rangle. \quad (8.38)$$

Здесь использовано поведение базисного орта при вращении на угол  $\varphi$  в ПСК, соответствующее (6.20). Дело в том, что описание электронного вырождения строится с помощью оператора координатного спина, компоненты которого в ПСК удовлетворяют коммутационным соотношениям (7.27), имеющим знак плюс в правой части. В группе  $C_{\infty v}$  вращательные операции  $C_\varphi$  и операции отражения  $\sigma_v$  не коммутируют между собой. Нетрудно показать, что

$$\sigma_v C_\varphi \sigma_v = C_{-\varphi} \in C_\infty. \quad (8.39)$$

Таким образом, группа  $C_\infty$  является инвариантной подгруппой группы  $C_{\infty v}$ . Поэтому последняя представима в виде полупрямого произведения (см. раздел 1.3):

$$C_{\infty v} = C_\infty \wedge C_S, \quad (8.40)$$

где  $C_S = (E, \sigma_v^{(xz)})$ .

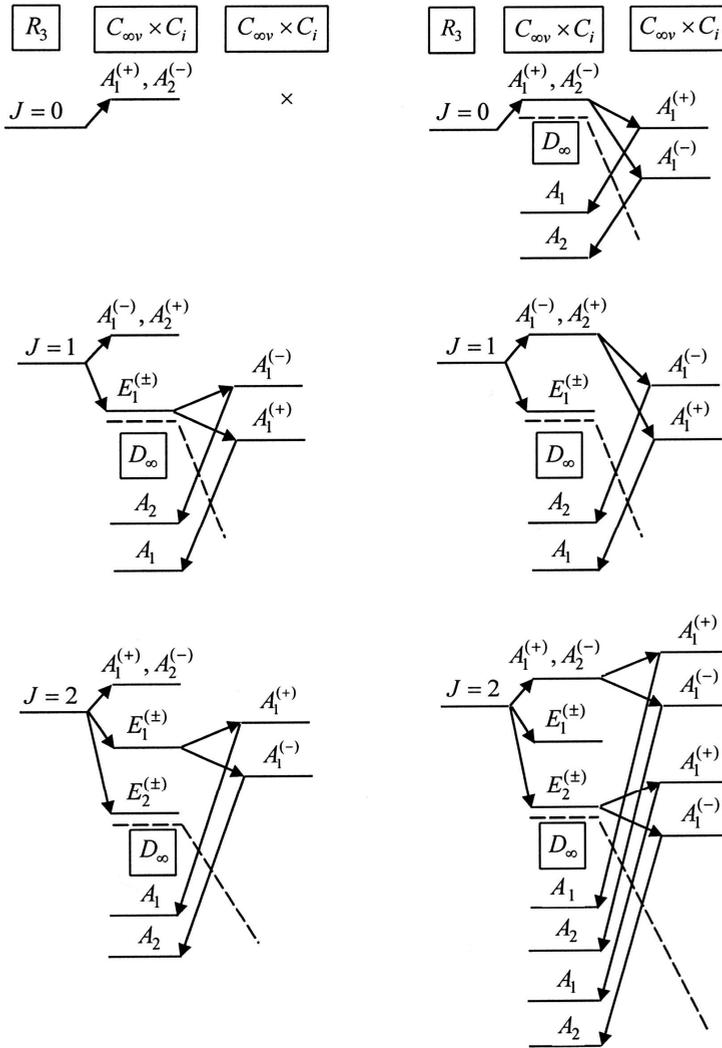
Используя соотношение (8.38), получаем

$$C_\varphi \sigma_v^{(xz)} |\pm 1_e\rangle = \sigma_v^{(xz)} C_{-\varphi} |\pm 1_e\rangle = \exp(\mp i\varphi) \sigma_v^{(xz)} |\pm 1_e\rangle,$$

откуда следует

$$\sigma_v^{(yz)} |1_e\rangle = a |-1_e\rangle, \quad (8.41)$$

где  $a^2 = 1$ . Всегда можно выбрать  $a = 1$ , так как в противном случае достаточно у одного из ортов сменить знак.



**Рис. 8.10.** Классификация энергетических уровней линейной молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  в вибронных состояниях  $\Gamma_{эл} = A_1, \Gamma_{кол} = E_1$  (слева) и  $\Gamma_{эл} = \Gamma_{кол} = E_1$  (справа). Для каждого мультиплета показана цепочка  $(\Gamma_{вр})R_3 \rightarrow (\Gamma_{вр-ин})C_{\infty v} \times C_i \rightarrow (\Gamma_{мульти})C_{\infty v} \times C_i \rightarrow (\Gamma)D_{\infty}$

Итак, орты  $|\pm 1_e\rangle$  реализуют двумерное представление  $E_1$  группы  $C_{\infty v}$ . Так как они преобразуются по паре комплексно-сопряженных представлений группы  $C_{\infty}$ , то оператор  $T$  обращения времени их смешивает (см. раздел 7.5):

$$T|1_e\rangle = b|-1_e\rangle, \tag{8.42}$$

где  $|b|^2 = 1$ . Квадрат модуля появляется из-за антилинейности оператора  $T$ , что позволяет положить  $b = 1$ , не меняя значения  $a$  в (8.41). Действительно, если  $b = e^{i\delta}$ , то, умножив оба орта на  $e^{-i\delta/2}$ , приходим к варианту с  $b = 1$  при сохранении значения  $a$ . Аналогичные свойства имеют и базисные орты  $|\pm 1_v\rangle$  колебательного представления  $E_1$ .

Группу  $D_\infty$  можно представить в виде  $C_\infty \wedge U_2$ , где  $U_2 = (E, U_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . Поэтому свойства симметрии вибронных величин в группе  $D_\infty$  совпадают с таковыми в группе  $C_{\infty v}$  при замене  $\sigma^{(xz)}$  на  $\sigma^{(xz)}i$ . Учитывая известное поведение вращательных функций во внутренней группе  $R_3$  [4], получаем следующий полный набор базисных ровибронных ортов типа  $A_1$  в группе  $D_\infty$ :

$$\begin{aligned} |s_0\rangle &= |J, 0\rangle(|-1_e\rangle|1_v\rangle + \omega|1_e\rangle|-1_v\rangle)/\sqrt{2}, \\ |s_2\rangle &= (|J, 2\rangle|1_e\rangle|1_v\rangle + \omega|J, -2\rangle|-1_e\rangle|-1_v\rangle)/\sqrt{2}, \end{aligned} \quad (8.43)$$

где  $\omega = (-1)^J$ . Здесь необходимо подчеркнуть, что при вращении на угол  $\phi$  относительно оси  $z$  в ПСК вращательные функции преобразуются согласно выражению (6.19), что отличается знаком в экспоненте по сравнению с выражением (8.38). Полный базисный набор ортов  $|a_o\rangle, |a_2\rangle$  типа  $A_2$  следует из (8.43) при замене  $\omega$  на  $-\omega$ . Важно, что ровибронные орты содержат лишь произведения  $|J, k\rangle|\Lambda_e\rangle|l_v\rangle$ , для которых  $k = \Lambda_e + l_v$ . То есть схема построения учитывает, что проекция углового момента на ось  $z$  обусловлена вибронным движением (все четыре базисных орта для заданного значения  $J$  имеются только при  $J \geq 2$ ).

Электронные части операторов физических величин строятся на основе оператора координатного спина  $\Lambda$  с равным единице квантовым числом оператора квадрата спина. При этом ортам  $|\pm 1_e\rangle$  сопоставляются собственные векторы оператора  $\Lambda_3$  с собственными значениями  $\pm 1$ . Так как собственный вектор с нулевым собственным значением исключается из рассмотрения, то из всех допустимых в трехмерном пространстве спиновых операторов независимыми являются только

$$I_e, \Lambda_3, \Lambda_+^2, \Lambda_-^2, \quad (8.44)$$

где  $I_e$  — единичный оператор, а  $\Lambda_\pm = \Lambda_1 \pm i\Lambda_2$  — повышающий и понижающий операторы. Следуя анализу в разделе 7.5, на основе свойств симметрии электронных базисных ортов при преобразованиях группы  $C_{\infty v}$  и для операции  $T$  нетрудно получить приведенные в табл. 8.10 свойства сим-

Таблица 8.10  
Свойства симметрии полного набора независимых спиновых операторов для описания электронного вырождения в линейной молекуле

$C_{\infty v}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I_e$	—
$A_2$	—	$\Lambda_3$
$E_2$	$E_{2,1} = \Lambda_+^2 + \Lambda_-^2$ $E_{2,2} = i(\Lambda_+^2 - \Lambda_-^2)$	—

Примечание. Две компоненты представления  $E_2$  определяются условиями  $\sigma^{(xz)}E_{2,1} = E_{2,1}$  и  $\sigma^{(xz)}E_{2,2} = -E_{2,2}$ .

метрии спиновых операторов (8.44). Подобным образом вводится и оператор координатного спина  $\mathbf{I}$  для построения колебательных частей операторов физических величин. Эффективный электронно-колебательно-вращательный (или *ровибронный*) гамильтониан относится к представлению  $A_1^{(+)}$  группы  $C_{\infty v} \times C_i$  и, как следствие, к представлению  $A_1$  группы  $D_{\infty}$ . Принимая во внимание, что гамильтониан  $t$ -четен, его общее выражение для состояния  $\Gamma_{\text{эл}} = \Gamma_{\text{кол}} = E_1$  можно записать в виде

$$H = h_1 + (\Lambda_3 + l_3)^2 h_2 + (\Lambda_+^2 l_-^2 + l_+^2 \Lambda_-^2) h_3 + (l_+^2 J_+^2 + J_-^2 l_-^2) h_4 + \\ + (\Lambda_+^2 J_+^2 + J_-^2 \Lambda_-^2) h_5 + (\Lambda_+^2 l_+^2 J_+^4 + J_-^4 l_-^2 \Lambda_-^2) h_6, \quad (8.45)$$

$$h_i = \sum_{p=0}^{\infty} a_p^{(i)} J^{2p}.$$

Здесь также учтено, что на пространстве разрешенных ровибронных функций оператора  $J_z$  эквивалентен оператору  $\Lambda_3 + l_3$ . Легко видеть, что действие гамильтониана на базисные орты не нарушает условия  $k = \Lambda_e + l_v$ . Для уровней с  $J \leq 1$  энергетические матрицы одномерны и

$$E(J) = h_1(J) \pm 4h_3(J), \quad (8.46)$$

где верхний и нижний знаки соответствуют состояниям  $|s_0\rangle$  и  $|a_0\rangle$ . При  $J \geq 2$  энергетические матрицы становятся двумерными. Из-за смешивания базисных ортов с  $|k| = 0, 2$  появляется неполимиальная зависимость энергии от  $J(J+1)$ , а величина  $k^2$  перестает быть хорошим квантовым числом. Область работы гамильтониана (8.45) определяется областью применимости геометрической группы  $C_{\infty v}$ . В построенном описании электронное и колебательное движения не разделяются даже приближенно, что и должно быть (см. раздел 14.2). Такие проявления в линейных молекулах носят название *эффекта Реннера* [2].

Для эффективного оператора электродипольного момента в группе  $D_{\infty}$  получаем представление  $A_2$ , что ведет к следующим правилам отбора в терминах этой группы:

$$A_1 \leftrightarrow A_2. \quad (8.47)$$

Нетрудно построить и сам оператор электродипольного момента.

Линейные молекулы с точечной группой  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$  полезно рассмотреть на весьма интересном примере молекулы кислорода  $^{16}\text{O}_2$ . Ее группой перестановок тождественных ядер является  $\pi_2$ . Как уже показывалось в разделе 7.1, поскольку  $s(^{16}\text{O}) = 0$ , разрешена лишь координатная схема Юнга [2] этой группы. В сшивке точечной группы с группой перестановок тождественных ядер группа  $D_{\infty h}$  гомоморфно отображается на группу  $\pi_2$  (корреляции между представлениями групп симметрии различных моделей молекулы  $^{16}\text{O}_2$  даны в табл. 8.11). В итоге получаем единственный разрешенный координатный мультиплет  $1A_{1g}$ .

Таблица 8.11

Таблицы корреляции для линейной молекулы с точечной группой  $D_{\infty h}$ 

Неприводимые представления $\pi_2$	[2]	[1 <sup>2</sup> ]	–	–	–	–	–	–	...
Неприводимые представления $D_{\infty h}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_{1g}$	$E_{1u}$	$E_{2g}$	$E_{2u}$	...

$D_{\infty}$	$D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$	$H_2 \times D_{\infty}$	$D_{\infty h} \times C_i$
$A_1$	$A_{1g}, A_{2u}$	$A_{1s}$	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)}$
$A_2$	$A_{1u}, A_{2g}$	$A_{1a}$	$A_{1g}^{(-)}, A_{2u}^{(+)}$
$E_1$	$E_{1g}, E_{1u}$	$A_{2s}$	$A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$
$E_2$	$E_{2g}, E_{2u}$	$A_{2a}$	$A_{2g}^{(-)}, A_{1u}^{(+)}$
...	.....	...	.....

Типы симметрии базисных функций отдельных видов внутреннего движения сшиваются с типом симметрии в данном случае единственного формируемого на их основе разрешенного мультиплета:

$$\left(\Gamma_{\text{мульти}}\right)_{D_{\infty h} \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{D_{\infty h}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{D_{\infty h}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{D_{\infty h} \times C_i}, \quad (8.48)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного представления внутренней группы  $R_3$  следуют из связи групп  $R_3$  и  $D_{\infty h}$  по их общей подгруппе  $D_{\infty}$  при дальнейшем учете соответствия (8.29), имеющего место для всех молекул с центром инверсии. В результате у нас есть классификация уровней энергии в произвольном вибронном состоянии.

Рассмотрим основное электронное состояние, которое в случае двухатомных молекул обычно принадлежит единичному представлению точечной группы. Но молекула  $O_2$  — одно из немногих исключений. Ее основное электронное состояние имеет тип симметрии  $\Sigma_g^-$  [4] (или  $A_{2g}$  в используемых здесь обозначениях). Понятно, что единственная колебательная мода этой молекулы относится к типу  $A_{1g}$ .

Поэтому вибронное состояние имеет тип  $A_{2g}$ . Полученная для такого состояния классификация энергетических уровней приведена на рис. 8.11. Инверсионных дублетов нет, и реальная структура уровней описывается группой  $H_2 \times D_{\infty}$ . Хорошо видно, что все уровни с четным значением квантового числа  $J$  запрещены. Это полностью соответствует результату в [4], полученному на основе метода, пригодного лишь для двухатомных молекул. Запрет половины уровней целиком обусловлен квантовой симметрией для перестановок тождественных частиц и является одним из

ярких ее проявлений. Как уже отмечалось в разделе 7.1, переход от системы тождественных частиц к системе, в которой эта тождественность хотя бы частично нарушается, не плавный, а сопровождается скачками в описании системы. В частности, запрет уровней появляется и снимается только скачком.

Для эффективного гамильтониана в группе  $H_2 \times D_\infty$  у нас есть представление  $A_{1s}$ , а для эффективного оператора электродипольного момента —  $A_{1a}$ . Поэтому электродипольные правила отбора имеют вид

$$A_{1s} \leftrightarrow A_{1a}. \quad (8.49)$$

Легко видеть, что в основном электронном состоянии молекулы  $^{16}\text{O}_2$  запрещены как вращательные, так и колебательно-вращательные электродипольные переходы.

#### 8.4. Описание квазивырожденных вибронных состояний

Для жестких молекул достаточно регулярной является задача описания целой совокупности «близко расположенных» в их энергетическом спектре вибронных состояний. Дело в том, что отдельное (или, как говорят, *изолированное*) рассмотрение каждого вибронного состояния из этой совокупности приводит к эффективному гамильтониану в виде ряда возмущений, в котором, как правило, отсутствует параметр малости. Это означает, что волновые функции изолированных состояний достаточно далеки от реальности. Иногда говорят, что между этими состояниями существуют «сильные взаимодействия», которые обычно называют *случайными резонансами*. Как следствие, возникает серьезная проблема суммирования ряда возмущений. Чтобы избежать подобных трудностей, такую совокупность состояний рассматривают совместно. Естественно, что совместное описание также легко проводится методами симметрии, что будет показано на примере первой триады колебательных состояний в основном электронном состоянии молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  уже рассматривалась в разделе 8.1. Для выбранной там привязки элементов точечной группы  $C_{2v}$  к равновесной конфигурации все колебательные возбуждения относятся к типам симметрии  $A_1$  и  $B_1$ . Первая триада включает колебательные уровни (100), (020) симметрии  $A_1$  и колебательный уровень (001) симметрии  $B_1$ , причем разница в энергиях между ними мала по сравнению со средней энергией триады. Поэтому можно полагать, хотя это и не обязательно для дальнейшего изложения, что наблюдаемое квазивырождение связано с наличием для некоторого главного вклада во внутреннюю динамику более широкой группы симметрии по сравнению с группой  $C_{2v}$ . То есть при учете только главного вклада триада стягивается в один вырожденный уровень. Для описания квазивырождения введем оператор координатного спина  $\mathbf{I}$ . Его компоненты реализуют трехмерное

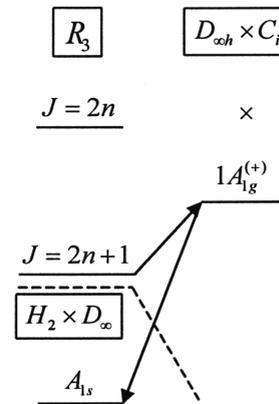


Рис. 8.11. Классификация энергетических уровней молекулы  $^{16}\text{O}_2$  в вибронном состоянии типа  $A_{2g}$

представление алгебры Ли (7.27) в базисе ортов  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$ . Будем считать, что  $l_3$  является в этом базисе диагональным оператором с собственными значениями  $0, \pm 1$ , а  $l_{\pm} = l_1 \pm il_2$  — повышающим и понижающим операторами. Прежде всего, необходимо уровням первой триады сопоставить базисные орты. По определению оператора  $l_+$  имеем

$$l_+|0\rangle = \sqrt{2}|1\rangle, \quad l_+|-1\rangle = \sqrt{2}|0\rangle. \quad (8.50)$$

Действуя слева на уравнения (8.50) произвольным преобразованием  $R$  группы  $C_{2v}$ , получаем

$$Rl_+RR|0\rangle = \sqrt{2}R|1\rangle, \quad Rl_+RR|-1\rangle = \sqrt{2}R|0\rangle, \quad (8.51)$$

где учтено, что  $R^2 = 1$ . Уравнения (8.51) совместны для триады в том случае, если орты  $|\pm 1\rangle$  относятся к  $A_1$ -типу, а орт  $|0\rangle$  — к  $B_1$ -типу. При этом  $l_+$  является оператором  $B_1$ -типа. Далее легко получаем, что  $l_-$  также является оператором  $B_1$ -типа, а  $l_3$  — оператором  $A_1$ -типа. Поскольку представления группы  $C_{2v}$  вещественны, то можно записать

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |1\rangle, \quad T|-1\rangle = |-1\rangle. \quad (8.52)$$

Понятно, что это пространство нестандартно, хотя и имеет нечетную размерность. Следуя анализу в разделе 7.5, на основе (8.52) получаем, что  $l_3, l_1$  — это  $t$ -четные операторы, а  $l_2$  —  $t$ -нечетный оператор. Эффективные операторы физических величин могут включать для триады самосопряженные колебательные операторы суммарной степени по компонентам  $\mathbf{l}$  не выше второй. Свойства симметрии полного набора этих операторов указаны в табл. 8.12.

Классификация вращательных уровней для обоих типов колебательного возбуждения в основном электронном состоянии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. 8.2. Реальная структура уровней энергии описывается группой  $D_2$ . Свойства симметрии колебательных величин в этой группе следуют из таковых в группе  $C_{2v}$  при замене

$$\sigma_v^{(xz)} \rightarrow \bar{\sigma}_v^{(xz)} i = C_2^{(y)}, \quad \bar{\sigma}_v^{(yz)} \rightarrow \bar{\sigma}_v^{(yz)} i = C_2^{(x)}. \quad (8.53)$$

Это приводит для колебательных величин к следующему соответствию между интересующими нас неприводимыми представлениями группы  $C_{2v}$  и изоморфной ей группы  $D_2$ :

$$A_1 \leftrightarrow A, \quad B_1 \leftrightarrow B_2. \quad (8.54)$$

Таблица 8.12

**Свойства симметрии полного набора самосопряженных колебательных операторов для первой триады молекулы  $\text{H}_2\text{O}$**

$C_{2v}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$l, l_3^2, l_3$ $l_+^2 + l_-^2$	$i(l_+^2 - l_-^2)$
$B_1$	$l_+ + l_-$ $[l_3, l_+ + l_-]_+$	$i(l_+ - l_-)$ $i[l_3, l_+ - l_-]_+$

Примечание.  $[\ , ]_+$  — антикоммутатор.

В частности, орты  $|\pm 1\rangle$  относятся к  $A$ -типу, а орт  $|0\rangle$  — к  $B_2$ -типу группы  $D_2$ . Разбиение базисных колебательно-вращательных функций по неприводимым представлениям этой группы дано в табл. 8.13.

Таблица 8.13

**Разбиение базисных колебательно-вращательных функций для первой триады молекулы  $H_2O$  по неприводимым представлениям группы  $D_2$**

$D_2$	Функции	$D_2$	Функции
$A$	$ \pm 1\rangle A$	$B_2$	$ \pm 1\rangle B_2$
	$ 0\rangle B_2$		$ 0\rangle A$
$B_1$	$ \pm 1\rangle B_1$	$B_3$	$ \pm 1\rangle B_3$
	$ 0\rangle B_3$		$ 0\rangle B_1$

Примечание. Вращательные части базисных функций обозначаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ .

Эффективный колебательно-вращательный гамильтониан триады преобразуется согласно представлению  $A$  группы  $D_2$ . Поэтому для него возможны следующие две колебательно-вращательные структуры:

$$(A)_{\text{кол}} \times (A)_{\text{вр}}, (B_2)_{\text{кол}} \times (B_2)_{\text{вр}}. \quad (8.55)$$

Выделяя комбинации компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  и  $B_2$  в группе  $D_2$ , а также учитывая, что эффективный гамильтониан  $t$ -четен, получаем для него следующее общее выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A)} + H_{2n+3}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+1}^{(B_2)} \right). \quad (8.56)$$

В правой части верхний индекс  $u$  вклада в гамильтониан определяет тип неприводимого представления группы  $D_2$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. Данные вклады имеют вид

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (8.57)$$

$$H_{2n+3}^{(A)} = \sum_{p,s,t} i \hat{d}_{2p,2s+1,2t+2} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2}), \quad (8.58)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{f}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (8.59)$$

$$H_{2n+1}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (8.60)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета колебательного квазивырождения параметры  $\hat{c}, \hat{f}$  и  $\hat{d}, \hat{g}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными спиновыми операторами:

$$\begin{aligned}\hat{c} &= c^{(1)}I + c^{(2)}l_3^2 + c^{(3)}l_3 + c^{(4)}(l_+^2 + l_-^2), \\ \hat{d} &= id^{(1)}(l_+^2 - l_-^2), \\ \hat{f} &= f^{(1)}(l_+ + l_-) + f^{(2)}[l_3, l_+ + l_-]_+, \\ \hat{g} &= ig^{(1)}(l_+ - l_-) + ig^{(2)}[l_3, l_+ - l_-]_+.\end{aligned}\tag{8.61}$$

Здесь  $c^{(k)}, d^{(k)}, f^{(k)}$  и  $g^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Подчеркнем, что гамильтониан (8.56) автоматически включает все типы резонансов в рассматриваемой триаде в произвольном порядке теории возмущений. Кроме того, важным достоинством является операторность формулировки и по вращательному и по колебательному типу движения. Напомним, что при стандартном подходе к описанию случайных резонансов гамильтониан записывается в матричном виде по колебательному типу движения [23], что существенно затрудняет работу с ним. В частности, речь идет о решении проблемы редукции гамильтониана.

Просто строится и эффективный оператор электродипольного момента, относящийся к представлению  $B_1$  группы  $D_2$ . Его компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i}(\hat{d}^{(i)} + \hat{d}_k^{(i)} J_k + \hat{d}_{kl}^{(i)} J_k J_l + \dots),\tag{8.62}$$

где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются колебательными операторами. Поэтому для электродипольного момента возможны две колебательно-вращательные структуры:

$$(A)_{\text{кол}} \times (B_1)_{\text{вр}}, \quad (B_2)_{\text{кол}} \times (B_3)_{\text{вр}}.\tag{8.63}$$

Как следствие, полное выражение для  $\mu_\alpha$  имеет вид

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \lambda_{\alpha z}[(A)_{\text{кол}} A + (B_2)_{\text{кол}} B_2] + \lambda_{\alpha y}[(A)_{\text{кол}} B_3 + (B_2)_{\text{кол}} B_1] + \\ &+ \lambda_{\alpha x}[(A)_{\text{кол}} B_2 + (B_2)_{\text{кол}} A].\end{aligned}\tag{8.64}$$

Такая запись означает, что пропорциональные  $\lambda_{\alpha i}$  члены эффективного электродипольного момента являются некоторыми комбинациями компонент углового момента в ПСК симметрии  $A, B_1, B_2$  или  $B_3$  в группе  $D_2$ , а параметры перед этими комбинациями линейно зависят от коррелирующих с ними по симметрии колебательными операторами. Расписывание выражения (8.64) не представляет трудности. Необходимо только учесть, что эффективный дипольный момент является  $t$ -четной величиной. Главный вклад дают члены, не зависящие от компонент углового момента. Удерживая только их, получаем

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z}[d_1 I + d_2 l_3^2 + d_3 l_3 + d_4 (l_+^2 + l_-^2)] + \lambda_{\alpha x}[d_5 (l_+ + l_-) + d_6 [l_3, l_+ + l_-]_+].\tag{8.65}$$

Как и должно быть, выражение (8.65) содержит шесть независимых констант. Эти константы определяют главный вклад для чисто вращательных переходов в трех колебательных состояниях и для трех ветвей колебательно-вращательных переходов внутри триады. Заметим также, что вклады нечетной суммарной степени по компонентам углового момента в (8.64) обусловлены наличием в триаде резонансных взаимодействий.

Естественно, что при качественном построении эффективных операторов для триады нигде не использовалось условие «близости» ее колебательных состояний. Когда случайные резонансы малы, с помощью унитарного преобразования гамильтониан (8.56) можно привести к диагональному виду по колебательным операторам. В результате каждое колебательное состояние триады будет описываться изолированно на основе гамильтониана вида (8.7). Формально такое преобразование можно сделать при любой величине случайных резонансов. Но, как уже указывалось в начале данного раздела, при этом возникают большие трудности в суммировании ряда возмущений для вращательного гамильтониана. Отметим также, что совместное описание иногда необходимо и для слабосвязанных вибронных состояний. Например, для построения эффективного оператора электродипольного момента, отвечающего за переходы между этими состояниями.

В главе 20 рассмотрен общий подход к построению алгебраических моделей (с алгебраической схемой расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними) для описания произвольной совокупности колебательных состояний. Наконец, подчеркнем, что анализ существенно усложняется, если необходимо совместно описывать состояния, относящиеся к разным изомерам молекулы. Этот вариант рассмотрен в главах 18 и 19.

### 8.5. Некоторые выводы

1. При качественном описании внутренней динамики жестких молекул используются две шивки при получении связанной цепочки групп симметрии различных моделей. Физически эти шивки совершенно единообразны для всего класса жестких молекул, хотя их техническая реализация, естественно, зависит от типа конкретной молекулы. Важно, что качественное описание является внутренне замкнутым, так как целиком строится исходя лишь из свойств симметрии. В значительной степени это возможно потому, что в подходе на основе цепочки групп не требуется явный вид базисных волновых функций (или волновых функций нулевого приближения). В то же время в подходе на основе CNPI-группы [6, 8] ситуация диаметрально противоположна. Эта группа определяется как прямое произведение группы перестановок тождественных ядер и группы инверсии пространственных координат всех частиц молекулы (всех ядер и электронов) относительно центра ее масс. Для упрощения рассмотрения, учитывая ограниченную точность экспериментальных данных, обычно из CNPI-группы выделяют только так называемые *возможные элементы* (соответствуют таким преобразованиям молекулы, которые отвечают нулевому или достаточно малому по сравнению с энергией диссоциации барьеру), образующие группу *молекулярной симметрии*, или MS-группу. Для жесткой молекулы MS-группа включает лишь преобразования, эквивалентные вращению молекулы как целого. Считается, что CNPI-группа (а в большинстве случаев MS-группа)

содержит все элементы симметрии, необходимые для характеристики задачи о дискретном спектре молекулы. Для построения классификации энергетических уровней необходимо сначала выписать в явном виде хотя бы приближенные волновые функции стационарных состояний при учете всех интересующих нас типов движения, затем задать действие элементов CNPI- или MS-группы на координаты конфигурационного пространства этих движений и, наконец, вычислить действие элементов группы на приближенные волновые функции. Таким образом, свойства симметрии в таком походе заведомо вторичны, так как их применение опирается на знание приближенных решений для волновых функций. При этом рассмотрение плоских и линейных молекул сталкивается с серьезными идеологическими трудностями, и их приходится выделять из общего класса жестких молекул. Для плоских молекул проблема связана с тем, что геометрический элемент симметрии, соответствующий отражению в плоскости молекулы, невозможно задать в виде перестановки ее тождественных ядер. Поэтому такое отражение задается с помощью операции пространственной инверсии, так как другого варианта просто нет. Но пространственная инверсия является внешней операцией симметрии, связанной со свойствами пространства, и никакого отношения к внутренней симметрии молекулы не имеет. Еще более серьезна ситуация с линейными молекулами. Например, для линейной молекулы без тождественных ядер CNPI-группа есть  $\pi_1 \times C_i$ . Но она даже формально не может описать очень широкую геометрическую симметрию, определяемую непрерывной точечной группой  $C_{\infty v}$ . Поэтому вводится чрезвычайно искусственная так называемая *расширенная CNPI-группа*  $\pi_1^\epsilon \times C_i$ , где  $\pi_1^\epsilon$  — группа перестановок из одного элемента, непрерывная по некоторому параметру  $\epsilon$  (?!). Подобные физически некорректные способы анализа дают результат только тогда, когда заранее известно, какие качественные свойства приближенных волновых функций необходимо получить (см. также раздел 14.7).

2. Любой электронно-колебательно-вращательный уровень жесткой молекулы, отвечающий вырожденному неприводимому представлению ее точечной группы, соответствует лишь одному физически наблюдаемому состоянию. Это, на первый взгляд, весьма странное и поэтому часто игнорируемое утверждение имеет простое, хотя и чисто квантовое обоснование. Все дело в том, что каждому преобразованию точечной группы отвечает перестановка тождественных ядер и, как следствие, спин-координатная волновая функция должна удовлетворять фундаментальным требованиям симметрии для перестановок этих ядер. Поэтому, как объяснялось в разделе 8.2, различные волновые функции, принадлежащие вырожденному координатному мультиплету, входят в одну правильную спин-координатную функцию. Несколько особняком в этом смысле стоят линейные молекулы, для которых вырожденные координатные мультиплеты вообще невозможны из-за имеющегося гомоморфизма точечной группы на группу перестановок тождественных ядер. Из факта, что вырожденному мультиплету соответствует одно физически наблюдаемое состояние, вытекает весьма важное следствие. Перед тем как его сформулировать, рассмотрим чисто модельную задачу об изменениях в спектре жесткой молекулы, из-за искажения ее внутренней динамики происходящих с разрушением симметрии (например, точечная группа понижается от  $T_d$  до  $C_{3v}$ ). При этом искажение будем полагать настолько слабым, что можно считать положение уровней в спектре

практически неизменным. Однако и слабое искажение ведет к частичному разрушению координатных вырождений. На месте, скажем, трехкратно вырожденного уровня группы  $T_d$  появляются практически совпадающие по энергии один двукратно вырожденный и один невырожденный уровни группы  $C_{3v}$ . Поэтому скачком меняется число различных физически наблюдаемых состояний. Можно сказать, что с понижением симметрии растёт эффективность использования координатных волновых функций для образования физически наблюдаемых состояний. В результате скачком меняется и целый ряд характеристик внутренней динамики молекулы (в том числе такая интегральная характеристика, как статистическая сумма [5]). *Следствие:* переход между описаниями с разными точечными группами не является непрерывным. Поэтому, вообще говоря, ошибочно получение описания с более высокой симметрией из имеющегося описания с более низкой симметрией путем наложения в последнем некоторых связей на параметры системы. Другими словами, описание с более низкой симметрией не включает описания с более высокой симметрией в качестве частного случая. Непрерывный переход имеет место лишь для плавно меняющихся характеристик. К ним относится положение энергетических уровней (за исключением случаев возникновения при этом сингулярностей, что происходит, например, при переходе от нелинейной молекулы к линейной), но интенсивности переходов между уровнями уже меняются скачком.

3. Движения, отвечающие несобственным преобразованиям, не реализуются в жесткой молекуле. Поэтому реальная структура спектра любой жесткой молекулы описывается вращательной подгруппой группы  $G_{\text{точ}} \times C_i$ .

4. Большинство рассмотренных в этой главе нелинейных молекул фактически являются типичными нежесткими молекулами. Это значит, что в заданном электронном состоянии уже при возбуждениях, значительно меньше энергии диссоциации, необходимо учитывать так называемые *нежесткие переходы*, то есть переходы между различными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер. Поэтому проведенный их качественный анализ заведомо имеет достаточно узкую область применимости. Для ее расширения необходимо добавить в цепочку групп еще один тип внутренней геометрической группы, включающей не только элементы, характеризующие различные равновесные конфигурации молекулы, но также и элементы, определяющие нежесткие переходы. Подобные группы будем называть *расширенными точечными группами*. Вообще говоря, они содержат не только преобразования молекулы как целого и поэтому не являются подгруппами группы ортогональных преобразований  $O_3$  трехмерного пространства (то есть не удовлетворяют математическому определению точечной группы, приведенному в разделе 4.2). В то же время преобразования расширенных точечных групп также сохраняют положение хотя бы одной точки трехмерного пространства, а именно — точки центра масс молекулы. При этом важно понимать, что расширенные точечные группы уже не определяются преобразованиями симметрии как целого равновесных конфигураций нежестких молекул и их нахождение может быть весьма нетривиальной задачей. Кроме того, они часто не относятся к числу табулированных групп.

5. Изотропия пространства описывается внешней группой симметрии  $R_3$ . Как следствие, хорошими квантовыми числами являются квантовое число  $J$  квадрата

полного углового момента внутреннего движения квантовой системы и квантовое число  $M$  проекции этого момента на одну из осей НСК. Состояния с заданным значением числа  $J$  преобразуются по представлению  $D^{(J)}$  внешней группы  $R_3$ .

Поскольку электродипольный момент относится к представлению  $D^{(1)}$  этой группы, получаем следующие дополнительные электродипольные правила отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Понятно, что эти правила одинаковы для всех изолированных квантовых систем.

6. Эффективные операторы физических величин записываются в книге в виде бесконечного ряда Тейлора по вращательному искажению. Однако надо иметь в виду, что у подавляющего числа молекул в связанных электронных состояниях конечное число уровней. Поэтому независимыми в этих рядах является только некоторое конечное число первых членов. Отметим также, что можно использовать и другие типы разложений по вращательному искажению.

## Глава 9

### МОЛЕКУЛЫ С ТОРСИОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ОБМЕННОГО ТИПА

#### 9.1. Расширенные точечные группы, промежуточная конфигурация

В этой и четырех следующих главах будут рассматриваться молекулы, в выбранном электронном состоянии которых необходимо учитывать нежесткие переходы между несколькими энергетически эквивалентными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер. Ясно, что равновесные конфигурации в таких минимумах относятся к одной и той же точечной группе  $G_0$ . Как уже отмечалось в разделе 8.5, при переходе от анализа жесткой молекулы, локализованной в одном из таких минимумов, к анализу нежесткой молекулы необходимо дополнительно ввести в цепочку внутреннюю расширенную точечную группу  $G$ , характеризующую как локальные движения в минимумах, так и нежесткие переходы между ними. Отсюда сразу следует, что группа  $G$  включает  $G_0$  в качестве подгруппы.

Элементы, расширяющие группу  $G_0$  до группы  $G$ , с качественной точки зрения разделим на *обменный* и *необменный* типы. При действии элементов обменного типа эффективный потенциал взаимодействия ядер переходит сам в себя, и пространственное положение равновесной конфигурации при этом не меняется. Поэтому каждому такому элементу можно поставить в соответствие перестановку тождественных ядер в инвариантном по отношению к нему силовом поле. В этом смысле ситуация полностью аналогична случаю точечной группы жесткой молекулы. Если все элементы расширения относятся к обменному типу, то группа  $G$  есть динамическая инвариантная группа симметрии строгой модели координатного движения в нежесткой молекуле. Элементы необменного типа характеризуются именно тем, что не являются преобразованиями симметрии силового поля ядер и поэтому изменяют пространственное положение равновесной конфигурации. Естественно, что ни одному из этих элементов нельзя поставить в соответствие перестановку тождественных ядер. Это значит, что из принадлежности гамильтониана полного координатного движения к полносимметричной координатной схеме Юнга группы перестановок тождественных ядер следует его инвариантность лишь по отношению к элементам обменного типа группы  $G$ , образующим ее некоторую подгруппу  $G_H$ . Понятно, что  $G_H$  включает  $G_0$  как подгруппу, а сама группа  $G$  становится динамической неинвариантной группой. В этой главе анализируются нежесткие молекулы с торсионными переходами обменного типа.

Роль расширенной точечной группы внутренней динамики нежесткой молекулы аналогична роли точечной группы жесткой молекулы, так как обе они характеризуют геометрическую структуризацию полного координатного движения для связанных состояний. Но их практическое значение несравнимо, так как для нежестких молекул чаще всего априори неизвестны свойства симметрии базисных ор-

тов функционального пространства внутренних движений и заданных в этом пространстве эффективных операторов физических величин (включая эффективный гамильтониан). Однако эти свойства принципиальны для корректного описания методами теории возмущений. Так как внутренняя геометрическая группа нежесткой молекулы уже не определяется преобразованиями как целого равновесных конфигураций, то ее построение может быть весьма нетривиальной задачей. Обычно дополнительно при этом используется информация о геометрии нежестких переходов, которую удобно задавать в терминах симметрии так называемой *промежуточной конфигурации*. Рассмотрим это понятие на конкретных примерах построения расширенной точечной группы.

Хорошо известно, что в молекуле этана  $C_2H_6$ , равновесная конфигурация которой показана на рис. 8.8, имеется внутреннее вращение двух тождественных волчков  $CH_3$  вокруг химической связи атомов  $C$ , проходящее через низкий потенциальный барьер [29]. При вращении каждого внутреннего волчка из равновесного положения на углы  $2\pi/3$  и  $4\pi/3$  мы снова попадаем в эквивалентное равновесное положение. Все эти равновесные положения учитывает группа  $c_{3v} \times c_{3v}$ , где две группы  $c_{3v}$  определяются симметрией двух волчков  $CH_3$ . Но в группе  $c_{3v} \times c_{3v}$  отсутствуют элементы, учитывающие тождественность волчков. Именно по этой причине она не включает точечную группу  $D_{3d} = C_{3v} \times C_2$  молекулы этана в качестве подгруппы и не может предлагаться как расширенная точечная группа, учитывающая внутреннее вращение. Необходимо добавить в нее операцию  $I$ , которая не коммутирует с произвольным элементом  $p \times q$  группы  $c_{3v} \times c_{3v}$ . Точнее,

$$(p \times q)I = I(q \times p). \quad (9.1)$$

Естественно, что это соотношение удовлетворяет требованию коммутации операции  $I$  со всеми преобразованиями молекулы как целого в группе  $c_{3v} \times c_{3v}$ , то есть с преобразованиями вида  $p \times p$ . Из (9.1) следует, что  $c_{3v} \times c_{3v}$  — это инвариантная подгруппа группы  $G_{72}$ , получаемой расширением группы  $c_{3v} \times c_{3v}$  с помощью элемента  $I$ . Поэтому

$$G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I. \quad (9.2)$$

Расширенная точечная группа (9.2) не является табулированной группой. Полученные для нее разбиение элементов по классам и таблица характеров приведены в табл. 9.1. Все элементы этой группы заданы в терминах равновесной конфигурации. То есть в данном случае промежуточная конфигурация совпадает с равновесной, а расширенная точечная группа отличается от точечной тем, что включает не только преобразования молекулы как целого. Характерным признаком совпадения этих двух конфигураций является то, что участвующие в нежестком движении тождественные ядра расположены в равновесной конфигурации геометрически эквивалентно. Поскольку промежуточная конфигурация вводится для задания геометрии нежесткого движения, то она не обязана отвечать вершине барьера для этого движения. Однако, как будет видно в дальнейшем, в определенных ситуациях такое соответствие имеет место. Понятно, что элементы группы  $G_{72}$  не меняют пространственного положения равновесной конфигурации и относятся к обменному типу.

Таблица 9.1

**Разбиение элементов по классам и таблица характеров расширенной точечной группы  $G_{72}$  молекулы этана**

$\{1^6\}$	$E \times E$	$\{2^3\}$	$(E \times E)I$ $(c_3 \times c_3^2)I, (c_3^2 \times c_3)I$
$\{1^3 3\}$	$E \times c_3^k, c_3^k \times E$		$(\sigma_v^{(p)} \times \sigma_v^{(p)})I$
$\{3^2\}$	$c_3^k \times c_3^l$	$\{6\}$	$(E \times c_3^k)I, (c_3^k \times E)I$ $(c_3^k \times c_3^k)I$
$\{1^4 2\}$	$E \times \sigma_v^{(p)}, \sigma_v^{(p)} \times E$		$(\sigma_v^{(p)} \times \sigma_v^{(t)})I, p \neq t$
$\{1^2 2^2\}$	$\sigma_v^{(p)} \times \sigma_v^{(t)}$	$\{24\}$	$(E \times \sigma_v^{(p)})I, (\sigma_v^{(p)} \times E)I$
$\{123\}$	$c_3^k \times \sigma_v^{(p)}, \sigma_v^{(p)} \times c_3^k$		$(c_3^k \times \sigma_v^{(p)})I, (\sigma_v^{(p)} \times c_3^k)I$

$G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I$	$\{1^6\}$	$\{1^3 3\}$	$\{3^2\}$	$\{1^4 2\}$	$\{1^2 2^2\}$	$\{123\}$	$\{2^3\}$	$\{6\}$	$\{24\}$
Порядок класса	1	4	4	6	9	12	6	12	18
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$A_3$	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$A_4$	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
$E$	2	2	2	0	-2	0	0	0	0
$T_1$	4	1	-2	-2	0	1	0	0	0
$T_2$	4	1	-2	2	0	-1	0	0	0
$T_3$	4	-2	1	0	0	0	-2	1	0
$T_4$	4	-2	1	0	0	0	2	-1	0

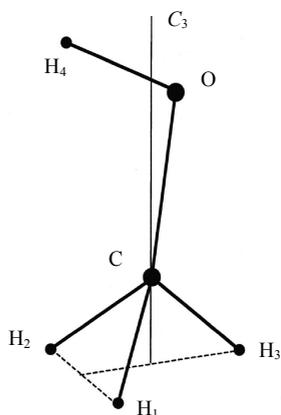
Примечание. Индексы  $k, l = 1, 2$  и  $p, t = 1, 2, 3$ , а обозначения классов аналогичны группе  $\pi_6$ .

В качестве следующего примера рассмотрим молекулу метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в которой имеется ярко выраженное торсионное движение метильного волчка  $\text{CH}_3$ . Наличие этого движения целиком связано с искажением приведенной на рис. 9.1 равновесной конфигурации молекулы от максимально симметричной, с точечной группой  $C_{3v}$ , до реально наблюдаемой, с точечной группой  $C_S$  [26]. Как следствие, возникают три энергетически эквивалентные конфигурации, связанные поворотами волчка  $\text{CH}_3$  через низкий потенциальный барьер [29]. Данные переходы относятся к обменному типу, а расширенная точечная группа имеет вид

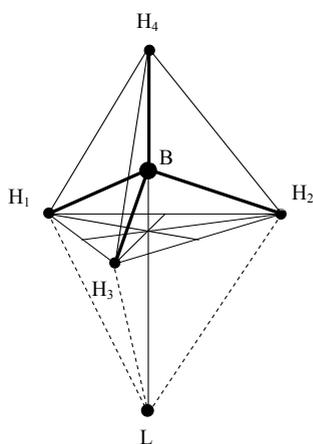
$$G_{12} = c_{3v} \times c_S, \quad (9.3)$$

где группы  $c_{3v}$  и  $c_S$  характеризуют структуры  $\text{CH}_3$  и  $\text{CON}$ . Торсионное движение определяется поворотами на углы  $2\pi/3$  и  $4\pi/3$  относительно оси  $c_3$ . Однако обменивающиеся местами три ядра Н не занимают эквивалентных положений в равновесной конфигурации. Точнее, положение ядра Н в плоскости симметрии молекулы не эквивалентно положению ядер Н вне этой плоскости, что указывает на небольшое

искажение правильной пирамидальной структуры волчка  $\text{CH}_3$ . Поэтому группа  $c_{3v}$  относится к некоторой промежуточной нестабильной конфигурации, через которую задается симметрия задачи при учете всех трех минимумов. Данная промежуточная конфигурация учитывает их эквивалентность. Тем самым она может иметь более высокую геометрическую симметрию по сравнению с равновесной конфигурацией, которая учитывает только один минимум. То есть промежуточная конфигурация характеризуется тем, что участвующие в не жестком движении тождественные ядра располагаются в ней эквивалентно по отношению к геометрическим операциям, меняющим их места. Если равновесная конфигурация не удовлетворяет данному условию, то промежуточная конфигурация не совпадает с ней и обладает более высокой геометрической симметрией.



**Рис. 9.1.** Равновесная конфигурация молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  (ядра  $\text{H}_3$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_4$  и ось  $C_3$  метильной группы лежат в плоскости симметрии точечной группы  $C_s$ )

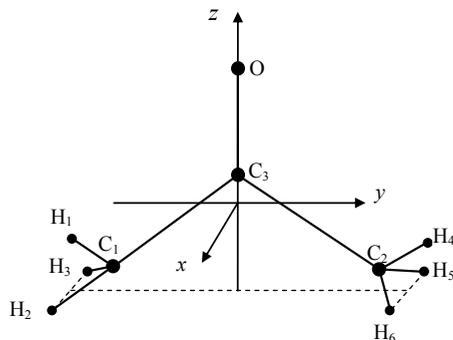


**Рис. 9.2.** Равновесная конфигурация молекулы  $\text{LBH}_4$  [30]

Интересным примером являются молекулы комплексных гидридов легких щелочных металлов  $\text{LBH}_4$  ( $L = \text{Li}, \text{Na}$ ), в которых катион  $L^+$  легко меняет свое положение относительно аниона  $\text{BH}_4^-$ . В показанной на рис. 9.2 равновесной конфигурации молекулы  $\text{LBH}_4$  катион  $L^+$  находится над серединой грани деформированного им тетраэдрического аниона  $\text{BH}_4^-$ . Так как положение катиона  $L^+$  координировано тремя атомами  $\text{H}$ , то такая конфигурация, относящаяся к точечной группе  $C_{3v}$ , называется *тридентатной* (или *t-конфигурацией*). Имеются четыре независимые энергетически эквивалентные равновесные *t*-конфигурации, соответствующие положениям катиона над каждой из четырех тетраэдрических граней. Анализ экспериментальных данных показывает, что катион переходит между этими положениями, мигрируя вокруг всего пространства аниона. Из расчетов методами квантовой химии следует [30], что переходы идут двумя каналами. В одном канале вершине

барьера соответствует *бидентатная*, или *b*-конфигурация симметрии  $C_{2v}$  (катион  $L^+$  находится над серединой ребра тетраэдрического аниона  $BH_4^-$ , где его положение координируется двумя атомами Н), а в другом — *монодентатная*, или *m*-конфигурация симметрии  $C_{3v}$  (катион  $L^+$  находится над вершиной тетраэдрического аниона  $BH_4^-$ , где его положение координируется одним атомом Н). Доминирующим является канал  $t \rightarrow b \rightarrow t$ , причем высота барьера мала (4 ккал/моль для  $LiBH_4$  и 2 ккал/моль для  $NaBH_4$ ). Естественно, переходы нельзя представлять как миграцию катиона по неподвижному аниону, так как при этом меняется положение центра масс молекулы. Реально таким движениям соответствуют вращения аниона вокруг его центра масс при неподвижном катионе, что приводит к расширенной точечной группе вида  $c_{3v} \times T_d$ , где группы  $c_{3v}$  и  $T_d$  характеризуют катион и анион соответственно. Здесь группа  $c_{3v}$  необходима только затем, чтобы расширенная точечная группа включала точечную группу  $C_{3v}$  в качестве подгруппы. Кроме того, анион в равновесной конфигурации деформирован катионом и группа  $T_d$  относится к промежуточной нестабильной конфигурации молекулы с геометрически эквивалентным расположением ядер Н в анионе. Высокая симметрия такой конфигурации означает, что связанные перегруппировками (и операциями в группе  $T_d$ ) равновесные конфигурации являются эквивалентными.

В качестве последнего примера рассмотрим молекулы диметилового эфира  $(CH_3)_2O$  и ацетона  $(CH_3)_2CO$ . В основном электронном состоянии их равновесные конфигурации однотипны (на рис. 9.3 показана молекула ацетона) и относятся к точечной группе  $C_{2v} = (E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz})$  [26, 28]. В обеих молекулах имеется торсионное движение двух тождественных метильных волчков, оси которых не совпадают. Высота барьера этого движения ниже для молекулы ацетона ( $\sim 250 \text{ см}^{-1}$  [31]). Торсионные переходы между девятью минимумами эффективного потенциала учитываются группой  $Q_r = c_{3v} \times c_s \times c_{3v}$ , где две группы  $c_{3v}$  относятся к двум структурам  $CH_3$ , а группа  $c_s$  — к структуре О для молекулы диметилового эфира



**Рис. 9.3.** Равновесная конфигурация молекулы ацетона  $(CH_3)_2CO$   
(ядра  $H_1, C_1, O, C_3, C_2$  и  $H_4$  лежат в плоскости  $yz$ )

и СО для молекулы ацетона. Группа  $c_S$  введена только затем, чтобы группа  $Q_r$  включала преобразование  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  молекулы как целого. Поскольку преобразования группы  $c_S$  отвечает тождественная перестановка ядер (О или С и О), то без ущерба для общности рассмотрения эту группу можно опустить и считать, что группа  $Q_r$  включает преобразование  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  в виде  $\sigma_v^{(yz)} \times \sigma_v^{(yz)}$ . Нетрудно показать, что

$$C_2^{(z)}(p \times q) = (q \times p)C_2^{(z)}, \quad (9.4)$$

где  $p \times q$  — произвольный элемент группы  $c_{3v} \times c_{3v}$ . Из (9.4) сразу следует, что  $Q_r$  является инвариантной подгруппой группы  $Q_{72}$ , получаемой присоединением элемента  $C_2^{(z)}$  к элементам группы  $Q_r$ . В результате

$$Q_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_2, \quad (9.5)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(z)})$ . Так как группа  $Q_{72}$  включает точечную группу  $C_{2v}$  в качестве подгруппы, то она является расширенной точечной группой в данной задаче. Нетрудно показать, что группа  $Q_{72}$  изоморфна определяемой выражением (9.2) группе  $G_{72}$  молекулы этана (разбиение элементов группы  $Q_{72}$  по классам следует из табл. 9.1 при замене  $I$  на  $C_2^{(z)}$ ). Отметим, что в отличие от молекулы этана теперь в каждом метильном волчке ядра Н в равновесной конфигурации занимают неэквивалентные положения. Точнее, положение ядра в плоскости  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  не эквивалентно положению ядер вне этой плоскости, что указывает на небольшое искажение правильной пирамидальной структуры волчка  $\text{CH}_3$ . Поэтому группы  $c_{3v}$  относятся к некоей нестабильной конфигурации, с помощью которой задается симметрия задачи при учете всех минимумов, связанных торсионным движением. Данная промежуточная конфигурация учитывает, что эти минимумы эквивалентны, и тем самым имеет более высокую геометрическую симметрию, чем равновесная конфигурация, характеризующая только один минимум. Подчеркнем, что хотя промежуточные конфигурации молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{LBH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  отличаются от равновесной конфигурации, они не соответствуют вершине барьера для нежесткого движения.

В заключение раздела заметим, что торсионные движения обменного типа, пожалуй, наиболее распространены в молекулах и их комплексах. В главе 23 на классическом примере молекулы триметилборана  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  продемонстрированы возможности излагаемых методов в такой широкой области, как анализ молекулярных систем с числом тождественных торсионных волчков более двух.

## 9.2. Молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$

В качестве группы перестановок тождественных ядер Н молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  достаточно использовать  $\pi_3 \times \pi_1$ , где  $\pi_3$  задает перестановочную симметрию метильного волчка. В шивке группы  $\pi_3 \times \pi_1$  с точечной группой  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$  изображен-

ной на рис. 9.1 равновесной конфигурации этой молекулы возникает изоморфное отображение точечной группы на подгруппу группы перестановок (корреляции между неприводимыми представлениями групп симметрии различных моделей даны в табл. 9.2).

Таблица 9.2

Таблицы корреляции для молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ 

$\pi_3 \times \pi_1$	$C_S$
$[3] \times [1]$	$A'$
$[21] \times [1]$	$A' + A''$
$[1^3] \times [1]$	$A''$

$D_2$	$C_S \times C_i$
$A, B_3$	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$
$B_1, B_2$	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$

$C_S$	$c_{3v} \times c_S$
$A'$	$A_1 \times A', E \times A'$
$A''$	$A_2 \times A', E \times A'$

$\pi_3$	$c_{3v}$
$[3]$	$A_1$
$[21]$	$E$
$[1^3]$	$A_2$

$H_6$	$G_{12} \times C_i$
$A_1$	$(A_1 \times A')^{(+)}, (A_2 \times A')^{(-)}$
$A_2$	$(A_1 \times A')^{(-)}, (A_2 \times A')^{(+)}$
$E$	$(E \times A')^{(\pm)}$

$C_2$	$H_6$
$A$	$A_1, E$
$B$	$A_2, E$

Примечание. Неприводимые представления группы  $H_6$  обозначаются аналогично изоморфной ей группе  $D_3$ .

Для разрешенных координатных мультиплетов получаем

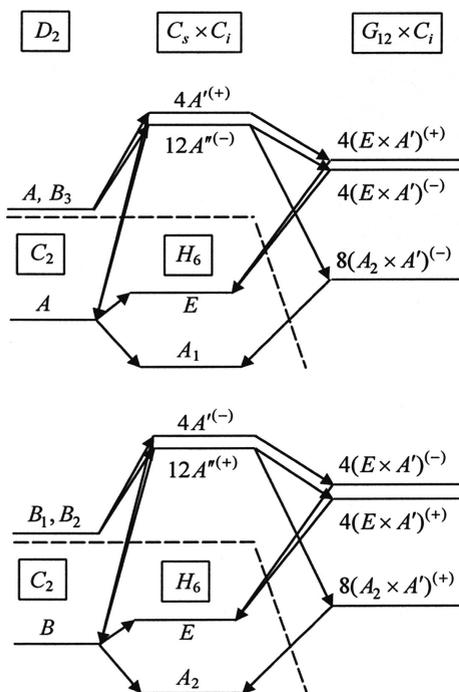
$$4A', (8+4)A'', \quad (9.6)$$

где ядерный статистический вес учитывает спины только ядер H. Типы симметрии волновых функций нулевого приближения для жесткой молекулы сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мультиплет}} \right)_{C_S \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{C_S} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{C_S} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{C_S \times C_i}, \quad (9.7)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по их общей подгруппе  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}_i)$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии жесткой молекулы метанола в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в первых двух колонках рис. 9.4. Поскольку инверсионные дублеты не расщеплены, то реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2$  группы  $C_S \times C_i$ .

Для нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  в цепочку между группами  $\pi_3 \times \pi_1$  и  $C_S$  требуется ввести расширенную точечную группу, учитывающую торсионное движение метильного волчка  $\text{CH}_3$ . Согласно (9.3) эта группа имеет вид  $G_{12} = c_{3v} \times c_S$ . Сшивая ее с группой  $\pi_3 \times \pi_1$ , получаем допустимые неприводимые представления геометрической группы для полной координатной волновой функции с учетом торсионного движения,



**Рис. 9.4.** Классификация торсионно-вращательных уровней молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  в вибраторном состоянии типа  $A'$

ные преобразования  $c_3^1 \times E$  и  $c_3^2 \times E$  в группе  $G_{12}$ , то внутренними движениями реализуются только вращательные операции в группе  $G_{12} \times C_i$ , формирующие ее полную вращательную подгруппу  $H_6$ . Поэтому именно эта подгруппа описывает реальную структуру уровней молекулы. То есть инверсионные дублеты остаются нерасщепленными. Отметим, что для одномерных состояний нежесткой молекулы один из уровней инверсионного дублета отсутствует из-за запрета мультиплета  $A_1 \times A'$ .

Изоморфную группе  $D_3$  вращательную группу  $H_6$  можно представить в виде

$$H_6 = H_3 \wedge C_2, \quad (9.9)$$

где группа  $H_3 = (E \times E, c_3^1 \times E, c_3^2 \times E)$  включает операции торсионного движения, а группа  $C_2$  — вращения молекулы как целого. Действительно, группа  $H_3$  является инвариантной подгруппой группы  $H_6$ , так как

$$C_2^{(x)}(c_3^1 \times E)C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i(c_3^1 \times E)\sigma^{(yz)}i = (c_3^2 \times E). \quad (9.10)$$

Полный базисный набор торсионных ортов  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$  определяется тремя неприводимыми представлениями группы  $H_3$ , изоморфной группе  $C_3$ , причем

$$(c_3^1 \times E)|0\rangle = |0\rangle, \quad (c_3^1 \times E)|1\rangle = \varepsilon|1\rangle, \quad (c_3^1 \times E)|-1\rangle = \varepsilon^2|-1\rangle, \quad (9.11)$$

или, другими словами, разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы. Сшивка разбивается на изоморфное отображение  $c_{3v}$  на  $\pi_3$  и гомоморфное отображение  $c_3$  на  $\pi_1$ . В результате искомые разрешенные координатные мультиплеты можно записать как

$$8(A_2 \times A'), \quad 4(E \times A'). \quad (9.8)$$

Заметим, что мультиплет  $A_1 \times A'$  имеет нулевой ядерный статистический вес вследствие запрета спиновой схемы Юнга [1<sup>3</sup>] группы  $\pi_3$ , а представления  $\Gamma \times A''$  не реализуются в виде мультиплетов из-за плоскостности структуры СОН. Операция  $i$  по-прежнему коммутирует со всеми внутренними геометрическими элементами симметрии, и каждый мультиплет в (9.8) характеризуется знаками  $(\pm)$ . Сшивая теперь геометрические группы  $G_{12}$  и  $C_3$ , получаем картину расщеплений уровней жесткой молекулы при учете торсионного движения, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  на рис. 9.4. Поскольку торсионному движению соответствуют вращатель-

где  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . Используя соотношение (9.10), легко показать, что

$$\begin{aligned} (c_3^1 \times E)C_2^{(x)}|0\rangle &= C_2^{(x)}|0\rangle, & (c_3^1 \times E)C_2^{(x)}|1\rangle &= \varepsilon^2 C_2^{(x)}|1\rangle, \\ (c_3^1 \times E)C_2^{(x)}|-1\rangle &= \varepsilon C_2^{(x)}|-1\rangle. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Из сравнения (9.12) с (9.11) получаем

$$C_2^{(x)}|0\rangle = a|0\rangle, \quad C_2^{(x)}|1\rangle = b|-1\rangle, \quad (9.13)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . То есть в силу свойств полупрямого произведения действие элементов фактор-группы задано и в пространстве базисных ортов инвариантной подгруппы. Из классификации следует, что для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  надо выбрать  $a = 1$ , что будет ясно после построения базисных торсионно-вращательных функций. Значение  $b$  всегда можно положить равным 1, так как в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов  $|\pm 1\rangle$ . Поскольку орты  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  относятся соответственно к вещественному и паре комплексно-сопряженных представлений группы  $H_3$ , то при обращении знака времени (см. раздел 7.5)

$$T|0\rangle = c|0\rangle, \quad T|1\rangle = d|-1\rangle, \quad (9.14)$$

где  $|c|^2 = |d|^2 = 1$ . Квадраты модулей появляются из-за антилинейности оператора  $T$ , что дает возможность положить  $c = d = 1$  при выбранных значениях  $a$  и  $b$  в выражении (9.13). Из преобразований (9.11) и (9.13) имеем, что орт  $|0\rangle$  реализует представление  $A_1$  группы  $H_6$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — представление  $E$  (представления группы  $H_6$  обозначаются аналогично группе  $D_3$ ). Что касается вращательных функций, то на них в группе  $H_6$  действуют лишь преобразования вращения молекулы как целого из подгруппы  $C_2$ . Поэтому вращательные функции, принадлежащие представлениям  $A$  и  $B$  группы  $C_2$ , преобразуются соответственно по представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_6$ . Далее нетрудно получить приведенное в табл. 9.3 разбиение базисных торсионно-вращательных функций по неприводимым представлениям группы  $H_6$ . В этом разбиении функция  $|0\rangle|0, 0\rangle$  принадлежит представлению  $A_1$ , что согласуется с классификацией для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  (при  $a = -1$  эта функция принадлежит представлению  $A_2$ , что соответствует классификации для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A''$ ).

Торсионные части операторов физических величин строятся на основе оператора координатного спина  $\mathbf{e}$  с равным единице квантовым числом оператора квадрата спина. При этом ортам  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  соответствуют собственные векторы оператора  $e_3$  с собственными значениями 0 и  $\pm 1$ . Используя свойства симметрии торсионных ортов при преобразованиях группы  $H_6$  и операции  $T$ , получаем, что  $e_3$  — это  $t$ -нечетный оператор, преобразующийся по представлению  $A_2$  группы  $H_6$ , а  $e_1, e_2$  —  $t$ -четные операторы, преобразующиеся по представлению  $E$ .

Таблица 9.3

Разбиение базисных торсионно-вращательных функций для вибронного состояния  $\Gamma_{3л} \times \Gamma_{кол} = A'$  молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  по неприводимым представлениям группы  $H_6$

$H_6$	Базисные функции
$A_1$	$ 0\rangle  J, 0\rangle, \quad J — \text{четное}$ $ 0\rangle ( J, k\rangle + \omega  J, -k\rangle)/\sqrt{2}$
$A_2$	$ 0\rangle  J, 0\rangle, \quad J — \text{нечетное}$ $ 0\rangle ( J, k\rangle - \omega  J, -k\rangle)/\sqrt{2}$
$E$	$E_1 =  J, 0\rangle ( 1\rangle + \omega  -1\rangle)/\sqrt{2}$ $E_2 = -i  J, 0\rangle ( 1\rangle - \omega  -1\rangle)/\sqrt{2}$ $E_1 = ( 1\rangle  J, k\rangle + \omega  -1\rangle  J, -k\rangle)/\sqrt{2}$ $E_2 = -i ( 1\rangle  J, k\rangle - \omega  -1\rangle  J, -k\rangle)/\sqrt{2}$ $E_1 = ( 1\rangle  J, -k\rangle + \omega  -1\rangle  J, k\rangle)/\sqrt{2}$ $E_2 = -i ( 1\rangle  J, -k\rangle - \omega  -1\rangle  J, k\rangle)/\sqrt{2}$

Примечание.  $\omega = (-1)^J$ , а компоненты представления  $E$  задаются условиями  $C_2^{(x)} E_1 = E_1$  и  $C_2^{(x)} E_2 = -E_2$ .

Полный набор независимых самосопряженных операторов в трехмерном торсионном пространстве включает произведения компонент  $e$  суммарной степени не выше второй. Свойства симметрии такого набора операторов указаны в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Полный набор спиновых операторов для описания торсионного движения в молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$

$H_6$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2$	—
$A_2$	—	$e_3$
$E$	$E_1 = e_+ + e_-$ $E_2 = -i(e_+ - e_-)$ $E_1 = e_+^2 + e_-^2$ $E_2 = i(e_+^2 - e_-^2)$	$E_1 = i[e_3, e_+ - e_-]_+$ $E_2 = [e_3, e_+ + e_-]_+$

Примечание. Компоненты представления  $E$  задаются условиями  $C_2^{(x)} E_1 = E_1$  и  $C_2^{(x)} E_2 = -E_2$ ;  $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$  — повышающий/понижающий операторы,  $[\ , ]_+$  — антикоммутиатор.

Очевидно, что эффективный оператор любой физической величины, характеризующей внутреннее координатное движение в молекуле метанола, принадлежит координатной схеме Юнга [3]  $\times$  [1] группы  $\pi_3 \times \pi_1$ . Сшивка групп  $\pi_3 \times \pi_1$  и  $G_{12}$  показывает, что такой оператор инвариантен относительно преобразований группы  $G_{12}$ . Сшивая далее группы  $G_{12} \times C_i$  и  $H_6$ , получаем в рамках последней представления  $A_1$  и  $A_2$ , являющиеся соответственно физическими величинами, инвариантными по отношению к операции пространственной инверсии  $i$  и меняющими знак при ее действии. В частности, для торсионно-вращательного гамильтониана имеем представление  $A_1$ , а для торсионно-вращательного оператора электродипольного момента — представление  $A_2$ . Данные эффективные операторы определены в пространстве базисных торсионно-вращательных функций, приведенных в табл. 9.3.

Так как вращательные операторы реализуют лишь представления  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_6$ , то для эффективного гамильтониана возможны только две торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, \quad (9.15)$$

что позволяет написать для него полное выражение в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2) \times (A, B_3) + (e_3) \times (B_1, B_2). \quad (9.16)$$

Каждый член гамильтониана является определенной комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A, B_3$  или  $B_1, B_2$  в группе  $D_2$  (соответственно симметрии  $A$  и  $B$  в группе  $C_2$ ), а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов. Гамильтониан  $t$ -четен, и поэтому вращательные комбинации типа  $A, B_3$  должны быть  $t$ -четными, а типа  $B_1, B_2$  —  $t$ -нечетными. Расписывая выражение (9.16), получаем

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_3)} + H_{2n+1}^{(B_1)} + H_{2n+1}^{(B_2)} \right). \quad (9.17)$$

Верхний индекс  $u$  вклада в гамильтониан определяет тип неприводимого представления группы  $D_2$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. Данные вклады имеют вид

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (9.18)$$

$$H_{2n+2}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} i \hat{c}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (9.19)$$

$$H_{2n+1}^{(B_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,2t} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (9.20)$$

$$H_{2n+1}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{d}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (9.21)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета торсионного движения параметры  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными спиновыми операторами:

$$\hat{c} = c^{(1)} I + c^{(2)} e_3^2, \quad \hat{d} = d e_3, \quad (9.22)$$

где  $c^{(k)}$  и  $d$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Гамильтониан (9.17)—(9.22), представленный в виде ряда возмущений по вращательному искажению, включает все торсионно-вращательные взаимодействия. Важным достоинством является операторность его формулировки и по вращательному и по торсионному типу движения. При этом гамильтониан не содержит в явном виде операторов по углу внутреннего вращения метильного волчка, что радикально упрощает его структуру. Основу этого упрощения определяет тот факт, что в отличие от обычных элементарных торсионных операторов элементарные операторы координатного спина вводятся с учетом требуемого числа независимых равновесных конфигураций и правильных свойств симметрии для переходов между ними. Следовательно, элементарные спиновые операторы являются интегральными в том смысле, что сразу учитывают движение большой амплитуды во всей его области. Энергетическая матрица для каждого значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, соответствующих различным неприводимым представлениям группы  $H_6$ .

Область работы полученного описания определяется областью применимости геометрической группы  $G_{12}$ , в принципе относящейся к строгой координатной динамике. Но здесь необходимо сделать два замечания. Во-первых, могут возникнуть трудности с суммированием ряда возмущений для эффективного гамильтониана. Если это происходит из-за наличия случайных резонансов (см. раздел 8.4), то можно распространить описание на всю совокупность связанных этими резонансами вибронных состояний. Общий подход к решению проблемы рассмотрен в главе 20. В частности, там получена алгебраическая модель для описания полного спектра нежесткой молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном электронном состоянии. Во-вторых, с возрастанием энергии возбуждения может понадобиться учет и других нежестких переходов. Например, существует еще одна промежуточная конфигурация для нежесткого движения, соответствующая максимально возможной точечной группе  $C_{3v}$ , играющей в этом случае роль расширенной точечной группы. Барьер для такого движения целиком обусловлен искажением равновесной конфигурации по сравнению с промежуточной и составляет величину порядка 30 ккал/моль. Это значительно больше величины барьера в рассмотренном уже варианте, равной всего лишь 1,07 ккал/моль.

Правила отбора для электродипольных переходов в нежесткой молекуле метанола имеют в терминах группы  $H_6$  следующий простой вид:

$$A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E. \quad (9.23)$$

Учитывая, что для эффективного оператора электродипольного момента возможны лишь такие две торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (9.24)$$

нетрудно построить и этот оператор (см. раздел 20.2).

### 9.3. Молекула этана $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$

Молекула этана  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  в жестком приближении была рассмотрена в разделе 8.2. Для учета имеющегося в ней торсионного движения двух тождественных метильных волчков относительно химической связи атомов углерода требуется в цепочку между

группами  $\pi_6$  и  $D_{3d}$  ввести построенную в разделе 9.1 расширенную точечную группу  $G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I$ . Сшивка групп  $\pi_6$  и  $G_{72}$  (корреляции, дополнительно необходимые для описания торсионного движения, приведены в табл. 9.5) дает следующие разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы:

$$(5+1)A_3, (7+3)A_4, (5+3)T_1, 3T_3, 1T_4. \quad (9.25)$$

Таблица 9.5

Дополнительные таблицы корреляции  
для нежесткой молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$

$\pi_6$	$G_{72}$	$H_2$	$B_6$	$B_6 \times D_3$	$G_{72} \times C_i$
$[1^6]$	$A_4$	$s$	$A_1, E$	$A_1 \times A_1$	$A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E^{(-)}$
$[2^3]$	$A_3 + T_4$	$a$	$A_2, E$	$A_1 \times A_2$	$A_2^{(-)}, A_4^{(-)}, E^{(+)}$
$[21^4]$	$A_3 + T_1$			$A_1 \times E$	$T_3^{(-)}, T_4^{(+)}$
$[2^2 1^2]$	$A_4 + T_1 + T_3$			$A_2 \times A_1$	$A_1^{(-)}, A_3^{(-)}, E^{(+)}$
				$A_2 \times A_2$	$A_2^{(+)}, A_4^{(+)}, E^{(-)}$
				$A_2 \times E$	$T_3^{(+)}, T_4^{(-)}$
				$E \times A_1$	$T_4^{(\pm)}$
				$E \times A_2$	$T_3^{(\pm)}$
				$E \times E$	$T_1^{(\pm)}, T_2^{(\pm)}$
$D_{3d}$	$G_{72}$				
$A_{1g}$	$A_1, A_3, T_4$				
$A_{2g}$	$E, T_3$				
$A_{1u}$	$A_2, A_4, T_3$				
$A_{2u}$	$E, T_4$				
$E_g$	$T_1, T_2, T_4$				
$E_u$	$T_1, T_2, T_3$				

Операция пространственной инверсии  $i$  коммутирует со всеми внутренними геометрическими элементами симметрии, и каждый мультиплет в (9.25) характеризуется знаками  $(\pm)$ . В данном случае наглядно видно, что элементы  $i$  и  $I$  входят в группу  $G_{72} \times C_i$  несимметрично. Здесь нет ничего удивительного, так как они относятся соответственно к внешней и внутренней симметрии задачи. Сшивая теперь геометрические группы  $G_{72}$  и  $D_{3d}$ , получаем полную картину расщеплений мультиплетов жесткой молекулы при учете внутреннего вращения, приведенную на рис. 9.5 для ряда вращательных уровней в вибронном состоянии  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_{1g}$ .

Так как торсионное движение задается вращательными преобразованиями волчков в группе  $G_{72}$ , то внутренними движениями реализуются только вращательные операции в группе  $G_{12} \times C_i$ , формирующие ее полную вращательную подгруппу. Поэтому именно эта подгруппа описывает реальную структуру уровней, причем записывается в виде следующего прямого произведения:

$$H_{36} = B_6 \times D_3. \quad (9.26)$$

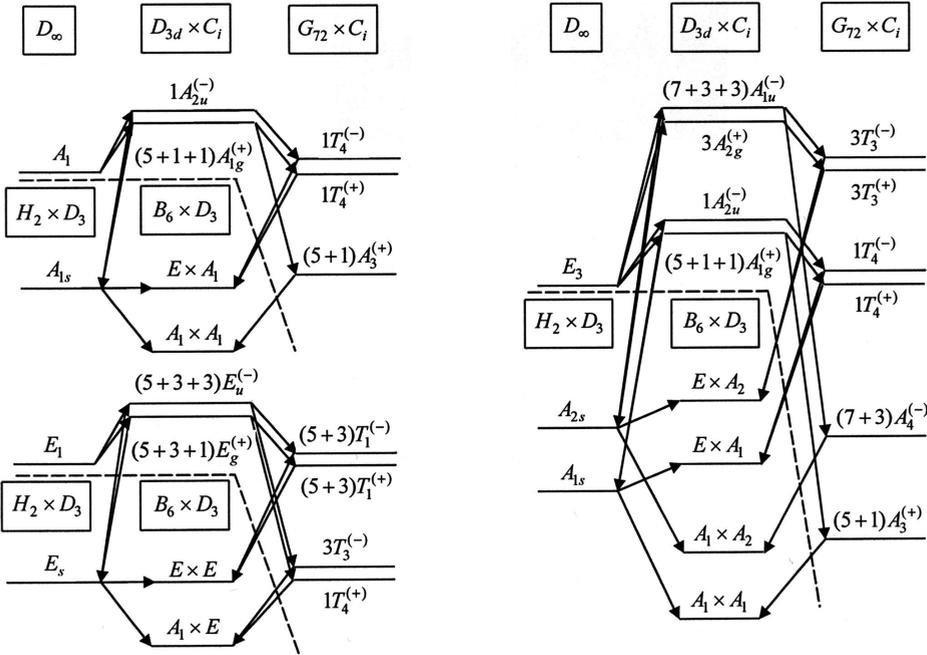


Рис. 9.5. Классификация торсионно-вращательных уровней молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  в вибронном состоянии типа  $A_{1g}$

Группу  $B_6$  можно представить как  $B_3 \wedge H_2$ , где  $B_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^2, c_3^2 \times c_3^1)$  и  $H_2 = (E, I_i)$ . В основе (9.26) лежит соотношение (9.1). Неприводимые представления группы  $B_6$  обозначаются аналогично изоморфной ей группе  $D_3$ . Мультиплеты группы  $G_{72}$ , соответствующие одному торсионно-вращательному уровню, образуют нерасщепленные блоки. Это связано с тем, что торсионные движения смешивают лишь часть независимых конфигураций. Ядерный статистический вес торсионно-вращательного уровня равен сумме весов уровней этого блока. Все описываемые группой  $B_6 \times D_3$  расщепления вращательных уровней обусловлены эффектом  $k$ -удвоения, существующим уже в модели жесткой молекулы, и эффектом внутреннего вращения.

В молекуле этана, как и вообще в молекулах с линейным остовом и двумя тождественными волчками, при работе с CNPI-группой возникают серьезные идеологические проблемы с разделением торсионного и вращательного движений [8]. Дело в том, что торсионные движения позволяют делать поворот молекулы как целого вокруг линейного остова (детально этот вопрос изложен в разделе 14.8). Выражение (9.26) дает возможность реализовать очень изящный вариант разделения для молекулы этана, в котором группы  $B_6$  и  $D_3$  независимо описывают соответственно торсионное движение и вращение молекулы как целого. При этом полное торсионно-вращательное движение однозначно раскладывается на торсионное движение, определяемое элементами группы  $B_3$ , и вращение молекулы как целого, определяемое элементами группы  $D_3$ .

Полный базисный набор торсионных ортов  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$  определяется тремя неприводимыми представлениями группы  $B_3$ , изоморфной группе  $C_3$ , причем

$$(c_3^1 \times c_3^2)|0\rangle = |0\rangle, \quad (c_3^1 \times c_3^2)|1\rangle = \varepsilon|1\rangle, \quad (c_3^1 \times c_3^2)|-1\rangle = \varepsilon^2|-1\rangle, \quad (9.27)$$

где  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . Аналогично (9.13), (9.14) нетрудно получить, что

$$Ii|0\rangle = |0\rangle, \quad Ii|1\rangle = |-1\rangle, \quad (9.28)$$

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |-1\rangle. \quad (9.29)$$

Выбор знака в преобразовании орта  $|0\rangle$  в (9.28) соответствует вибронному состоянию  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$ . В результате орт  $|0\rangle$  принадлежит представлению  $A_1$  группы  $B_6$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — представлению  $E$ :

$$E_1 = |s\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}, \quad E_2 = |a\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}i, \quad (9.30)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  преобразуются по представлениям  $s$  и  $a$  группы  $H_2$ . Классификация вращательных функций в группе  $D_3$  дана в табл. 8.4. В итоге имеем показанное в табл. 9.6 разбиение базисных торсионно-вращательных функций по неприводимым представлениям группы  $B_6 \times D_3$  для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$ . При этом важно, что функция  $|0\rangle|0, 0\rangle$  принадлежит представлению  $A_1 \times A_1$ , что согласуется с классификацией для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$  (изменение знака при преобразовании орта  $|0\rangle$  в (9.28) соответствует вибронным состояниям  $u$ -типа).

Таблица 9.6

**Разбиение базисных торсионно-вращательных функций для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$  молекулы  $C_2H_6$  по неприводимым представлениям группы  $B_6 \times D_3$**

$B_6 \times D_3$	$A_1 \times A_1$	$A_1 \times A_2$	$A_1 \times E$	$E \times A_1$	$E \times A_2$	$E \times E$
Базисные функции	$ 0\rangle A_1$	$ 0\rangle A_2$	$ 0\rangle E_1$	$ s\rangle A_1$	$ s\rangle A_2$	$ s\rangle E_1$
			$ 0\rangle E_2$	$ a\rangle A_1$	$ a\rangle A_2$	$ s\rangle E_2$
						$ a\rangle E_1$
						$ a\rangle E_2$

Примечание. Вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы  $D_3$ .

Торсионные части операторов физических величин строятся на основе оператора координатного спина  $\mathbf{e}$  с равным единице квантовым числом оператора квадрата спина. При этом ортам  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  соответствуют собственные векторы оператора  $e_3$  с собственными значениями 0 и  $\pm 1$ . Используя свойства симметрии торсион-

ных ортов при преобразованиях группы  $B_6$  и операции  $T$ , получаем, что  $e_3$  — это  $t$ -нечетный оператор, преобразующийся по представлению  $A_2$  группы  $B_6$ , а  $e_1, e_2$  —  $t$ -четные операторы, преобразующиеся по представлению  $E$ . Полный набор независимых самосопряженных операторов в трехмерном пространстве включает произведения компонент  $\mathbf{e}$  суммарной степени не выше второй. Свойства симметрии такого набора операторов аналогичны показанным в табл. 9.4 с точностью до замены группы  $H_6$  на группу  $B_6$ .

Из цепочки групп симметрии следует, что для эффективных операторов физических величин в группе  $B_6 \times D_3$  реализуются представления  $A_1 \times A_1$  и  $A_2 \times A_1$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. В результате полное выражение для торсионно-вращательного гамильтониана можно записать в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2) \times A_1. \quad (9.31)$$

Поскольку гамильтониан  $t$ -четен, то вращательные комбинации компонент углового момента типа  $A_1$  в группе  $D_3$  должны быть  $t$ -четными. Поэтому выражение для торсионно-вращательного гамильтониана по своей вращательной структуре полностью соответствует вращательному гамильтониану жесткой молекулы, полученному в разделе 8.2. Только параметры  $c$  вследствие учета торсионного движения становятся спиновыми операторами  $\hat{c}$  вида

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2, \quad (9.32)$$

где  $c^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Выражение (9.31) расписано в разделе 11.3. Энергетическая матрица для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, задаваемых шестью представлениями группы  $B_6 \times D_3$  для базисных торсионно-вращательных ортов из табл. 9.6.

Так как эффективный оператор электродипольного момента преобразуется по неприводимому представлению  $A_2 \times A_1$  группы  $B_6 \times D_3$ , то в терминах этой группы электродипольные правила отбора имеют вид

$$A_1 \times \Gamma \leftrightarrow A_2 \times \Gamma, \quad E \times \Gamma \leftrightarrow E \times \Gamma, \quad (9.33)$$

где неприводимое представление  $\Gamma$  группы  $D_3$  в процессе перехода не меняется. Первое правило отбора в (9.33) не приводит к переходам в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$ , а второе правило ведет к возникновению запрещенных переходов. Название связано с тем, что такие электродипольные переходы запрещены в приближении жесткой молекулы этана. Для построения торсионно-вращательного оператора электродипольного момента заметим, что его компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} (\hat{d}_k^{(i)} J_k + \hat{d}_{klm}^{(i)} J_k J_l J_m + \dots). \quad (9.34)$$

Здесь учтено, что параметры  $\hat{d}$  выражаются через спиновые операторы  $A_2$ -типа в группе  $B_6$ , а единственный оператор такого типа  $e_3$  является  $t$ -нечетным. Но так как электродипольный момент  $t$ -четен, то в выражение (9.34) могут входить только

$t$ -нечетные комбинации компонент углового момента. Компоненты на оси ПСК орта  $\lambda_{\alpha}$  разбиваются по неприводимым представлениям группы  $D_3$  как

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow E_2, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow E_1. \quad (9.35)$$

Принимая во внимание, что электродипольный момент принадлежит представлению  $A_1$  группы  $D_3$ , можно переписать выражение (9.34) в виде

$$\mu_{\alpha} = \lambda_{\alpha z} \times A_2 + (\lambda_{\alpha y} \times E_2 + \lambda_{\alpha x} \times E_1), \quad (9.36)$$

где комбинации компонент углового момента обозначаются типами симметрии группы  $D_3$ , по которым они должны преобразовываться. Параметры перед каждой такой допустимой комбинацией в (9.36) линейно зависят от спинового оператора  $e_3$ .

#### 9.4. Молекулы комплексных гидридов $\text{LiBH}_4$ и $\text{NaBH}_4$

Для молекул комплексных гидридов легких щелочных металлов  $\text{LBH}_4$  ( $L = \text{Li, Na}$ ) группой перестановок тождественных ядер является  $\pi_4$ . Сшивая ее с точечной группой  $C_{3v}$ , изображенной на рис. 9.2 равновесной конфигурации (необходимые корреляции даны в табл. 9.7), получаем для жесткой молекулы следующие разрешенные координатные мультиплеты:

$$(5+3)A_2, \quad (3+1)E, \quad (9.37)$$

где ядерный статистический вес учитывает только спины ядер H. Мультиплет  $A_1$  имеет нулевой ядерный статистический вес из-за запрета спиновых схем Юнга  $[2^2]$  и  $[1^4]$ . Типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мульти}} \right)_{C_{3v} \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{C_{3v}} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{C_{3v}} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{C_{3v} \times C_i}, \quad (9.38)$$

Таблица 9.7

Таблицы корреляции для молекулы  $\text{LBH}_4$ 

$\pi_4$	$C_{3v}$
[4]	$A_1$
[31]	$A_1 + E$
$[2^2]$	$E$
$[21^2]$	$A_2 + E$
$[1^4]$	$A_2$

$\pi_4$	$T_d$
[4]	$A_1$
[31]	$F_2$
$[2^2]$	$E$
$[21^2]$	$F_1$
$[1^4]$	$A_2$

$D_{\infty}$	$D_3$
$A_1$	$A_1$
$A_2$	$A_2$
$E_1$	$E$
$E_2$	$E$
$E_3$	$A_1 + A_2$
...	.....

$O$	$T_d \times C_i$
$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
$A_2$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$
$E$	$E^{(\pm)}$
$F_1$	$F_1^{(+)}, F_2^{(-)}$
$F_2$	$F_1^{(-)}, F_2^{(+)}$

$D_3$	$C_{3v} \times C_i$
$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
$A_2$	$A_2^{(+)}, A_1^{(-)}$
$E$	$E^{(\pm)}$

$C_{3v}$	$T_d$
$A_1$	$A_1, F_2$
$A_2$	$A_2, F_1$
$E$	$E, F_1, F_2$

$D_3$	$O$
$A_1$	$A_1, F_2$
$A_2$	$A_2, F_1$
$E$	$E, F_1, F_2$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка определяются из связи групп  $D_\infty$  и  $C_{3v} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_3$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  в первых двух колонках на рис. 9.6. Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $D_3$ .

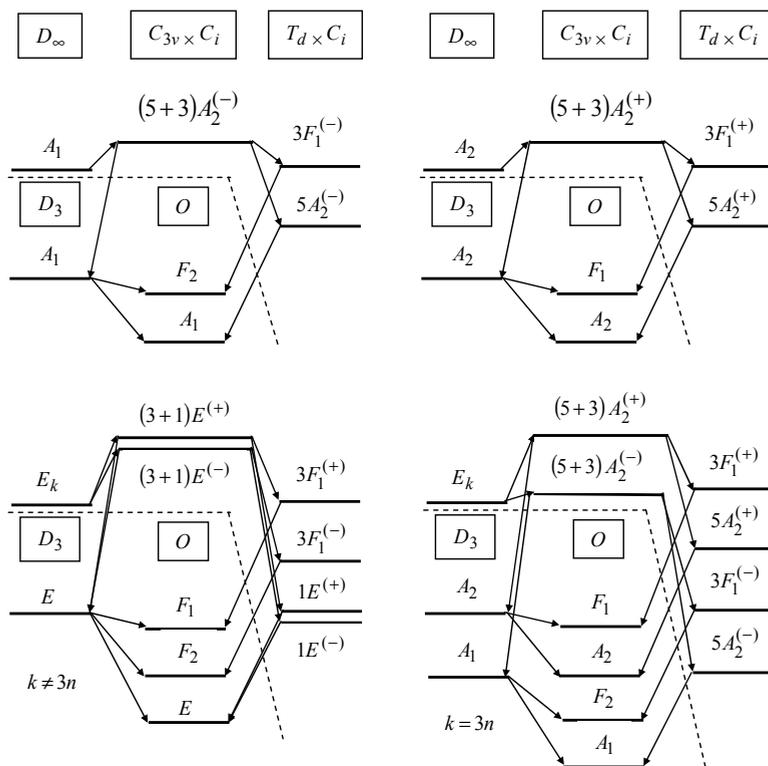


Рис. 9.6. Классификация уровней энергии молекулы  $\text{LBH}_4$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Для описания нежесткой молекулы  $\text{LBH}_4$  необходимо ввести расширенную точечную группу, учитывающую торсионное движение катиона  $\text{BH}_4^-$ . Согласно разделу 9.1 она имеет вид  $c_{3v} \times T_d$ . Естественно, сшивка группы  $c_{3v}$  с группой перестановок  $\pi_1$  катиона приводит к его единственно возможному тривиальному вкладу вида  $A_1$  в мультиплет нежесткой молекулы. Эту часть поведения мультиплета можно опустить и в дальнейшем работать с группой  $T_d$  (см. разделы 16.2 и 16.4). Но надо помнить, что в ней преобразованиями молекулы как целого являются лишь

преобразования группы  $C_{3v}$ . Из сшивки групп  $\pi_4$  и  $T_d$  находим для разрешенных мультиплетов нежесткой молекулы

$$5A_2, 1E, 3F_1, \quad (9.39)$$

причем мультиплеты  $A_1$  и  $F_2$  имеют нулевой ядерный статистический вес из-за запрета спиновых схем Юнга  $[1^4]$  и  $[21^2]$ . Сшивая далее группы  $T_d$  и  $C_{3v}$ , получаем картину расщеплений мультиплетов точечной группы вследствие торсионного движения, приведенную для полносимметричного вибронного состояния в третьей колонке на рис. 9.6. Вполне очевидно, что указанным в разделе 9.1 каналам перегруппировок соответствуют вращательные преобразования группы  $T_d$ . Поэтому нежесткие движения относятся к торсионному типу и, как следствие, инверсионные дублеты остаются нерасщепленными. В результате реальная структура уровней определяется вращательной подгруппой  $O$  группы  $T_d \times C_i$ . На рис. 9.6 хорошо видно, что при переходе от группы  $D_3$  к группе  $O$  (соответствует переходу от жесткой молекулы к нежесткой) размерность функционального пространства увеличивается в четыре раза. Именно так и должно быть при наличии четырех независимых равновесных конфигураций.

Операции изоморфных групп  $T_d$  и  $O$  удобно определять на основе рис. 9.7, на котором тетраэдр вписан в куб. Для дальнейшего важно, что группу  $O$  можно представить в виде

$$O = D_2 \wedge D_3, \quad (9.40)$$

где  $D_2 = (E, C_2^{(3)}, C_2^{(2)}, C_2^{(1)})$ , причем элементы  $C_2^{(k)}$  образуют класс  $3C_2$  группы  $O$ . По определению класса имеем

$$QC_2^{(k)}Q^{-1} \in 3C_2 \quad (9.41)$$

для любого  $Q \in O$ . Из (9.41) сразу следует, что  $D_2$  является инвариантной подгруппой группы  $O$ . Это необходимо и достаточно для справедливости представления (9.40).

Таким образом, все элементы группы  $O$  записываются в виде произведения преобразований вращения молекулы как целого (группа  $D_3$ ) и торсионного движения аниона (группа  $D_2$ ). Поэтому любое торсионно-вращательное движение однозначно раскладывается на определяемые таким образом независимые торсионное и вращательное движения. Полный базисный набор ортов  $|A\rangle, |B_1\rangle, |B_2\rangle, |B_3\rangle$  торсионного пространства задается четырьмя неприводимыми представлениями группы

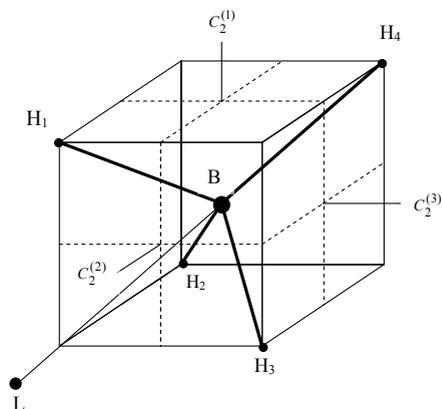


Рис. 9.7. Операции групп симметрии  $T_d$  и  $O$  для молекулы  $LBNH_4$

$D_2$ . Естественно, что число ортов совпадает с числом независимых равновесных конфигураций молекулы. Для определения действия элементов группы  $D_3$  в торсионном пространстве необходимы перестановочные соотношения между элементами групп  $D_3$  и  $D_2$ , которые согласно (9.41) должны иметь вид

$$QC_2^{(k)} = C_2^{(m)}Q, \quad (9.42)$$

где индекс  $m$  зависит как от индекса  $k$ , так и от принадлежащего группе  $D_3$  элемента  $Q$ . В частности, нетрудно показать, что

$$C_3C_2^{(1)} = C_2^{(2)}C_3, \quad C_3C_2^{(2)} = C_2^{(3)}C_3, \quad C_3C_2^{(3)} = C_2^{(1)}C_3, \quad (9.43)$$

$$U_2^{(1)}C_2^{(1)} = U_2^{(1)}C_2^{(1)}, \quad U_2^{(1)}C_2^{(2)} = C_2^{(3)}U_2^{(1)}, \quad U_2^{(1)}C_2^{(3)} = C_2^{(2)}U_2^{(1)}, \quad (9.44)$$

где ось  $U_2^{(1)} = \sigma_v^{(xz)}i$  совпадает с осью  $y$  ПСК.

С помощью соотношений (9.43), (9.44) получаем действие элементов  $C_3$  и  $U_2^{(1)}$  (и тем самым действие элементов всей группы  $D_3$ ) на орт  $|A\rangle$ :

$$C_3|A\rangle = |A\rangle, \quad U_2^{(1)}|A\rangle = a|A\rangle, \quad (9.45)$$

где  $a^2 = 1$ . Аналогично для ортов  $|B_1\rangle$ ,  $|B_2\rangle$ ,  $|B_3\rangle$  имеем

$$C_3|B_1\rangle = b_1|B_2\rangle, \quad C_3|B_2\rangle = b_2|B_3\rangle, \quad C_3|B_3\rangle = b_3|B_1\rangle, \quad (9.46)$$

$$U_2^{(1)}|B_1\rangle = c_1|B_2\rangle, \quad U_2^{(1)}|B_2\rangle = c_2|B_1\rangle, \quad U_2^{(1)}|B_3\rangle = c_3|B_3\rangle, \quad (9.47)$$

где  $b_1b_2b_3 = 1$ ,  $c_1c_2 = 1$  и  $c_3^2 = 1$ . При  $a = 1$  в выражении (9.45) орт  $|A\rangle$  относится к представлению  $A_1$  в группе  $O$ , а при  $a = -1$  — к представлению  $A_2$ . Орты  $|B_1\rangle$ ,  $|B_2\rangle$ ,  $|B_3\rangle$  при  $c_3 = 1$  в выражении (9.47) относятся к представлению  $F_2$ , а при  $c_3 = -1$  — к представлению  $F_1$ . Для полносимметричного вибронного состояния надо выбрать  $a = c_3 = 1$ , что будет ясно после построения базисных торсионно-вращательных функций.

На вращательные функции в группе  $O$  действуют лишь преобразования вращения молекулы как целого из подгруппы  $D_3$ . Для этих функций имеем

$$(A_1)_{D_3} \rightarrow (A_1)_O, \quad (A_2)_{D_3} \rightarrow (A_2)_O, \quad (E)_{D_3} \rightarrow (E)_O. \quad (9.48)$$

В результате получаем приведенное в табл. 9.8 разбиение базисных торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $O$ . В этом разбиении для каждого вращательного состояния существуют четыре независимых торсионно-вращательных орта, как и должно быть. В выражениях (9.45) и (9.47) выбиралось  $a = c_3 = 1$ , чтобы орты  $|A\rangle|0, 0\rangle$  и  $|F_2\rangle|0, 0\rangle$  относились соответственно к представлениям  $A_1$  и  $F_2$ , что согласуется с классификацией на рис. 9.6.

Таблица 9.8

**Разбиение торсионно-вращательных базисных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $O$**

$O$	Базисные функции	
$A_1$	$ A\rangle A_1$	
$A_2$	$ A\rangle A_2$	
$E$	$ A\rangle E$	
$F_1$	$ B_1\rangle A_2$	$ B_1\rangle (\sqrt{3}E_1 - E_2)/2$
	$ B_2\rangle A_2$	$ B_2\rangle (-\sqrt{3}E_1 - E_2)/2$
	$ B_3\rangle A_2$	$ B_3\rangle E_2$
$F_2$	$ B_1\rangle A_1$	$ B_1\rangle (E_1 + \sqrt{3}E_2)/2$
	$ B_2\rangle A_1$	$ B_2\rangle (E_1 - \sqrt{3}E_2)/2$
	$ B_3\rangle A_1$	$- B_3\rangle E_1$

Примечание. Вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D_3$ , где компоненты представления  $E$  определены условиями  $U_2^{(1)}E_1 = E_1$  и  $U_2^{(1)}E_2 = -E_2$ .

Для построения полного набора операторов в торсионном пространстве группы  $D_2$  запишем эту группу в виде  $C_2 \times C_2'$ , где  $C_2 = (E, C_2^{(1)})$  и  $C_2' = (E, C_2^{(2)})$ . Симметричное и антисимметричное неприводимые представления группы  $C_2$  будем обозначать  $a_1$  и  $b_1$ , а группы  $C_2'$  — как  $a_2$  и  $b_2$ . Как следствие, торсионное пространство представляется в виде прямого произведения двух двумерных пространств:

$$|A\rangle = |a_1\rangle|a_2\rangle, \quad |B_1\rangle = |b_1\rangle|b_2\rangle, \quad |B_2\rangle = |b_1\rangle|a_2\rangle, \quad |B_3\rangle = |a_1\rangle|b_2\rangle. \quad (9.49)$$

Будем считать, что в пространстве ортов  $|a_1\rangle, |b_1\rangle$  задан оператор координатного спина  $e^{(1)}$ , а в пространстве  $|a_2\rangle, |b_2\rangle$  — оператор  $e^{(2)}$ . Двумерное представление алгебры Ли (7.27) записывается в виде (7.29). Используя свойства симметрии ортов  $|a_1\rangle, |b_1\rangle$  относительно преобразований группы  $C_2$  и операции  $T$  обращения знака времени

$$T|a_1\rangle = |a_1\rangle, \quad T|b_1\rangle = |b_1\rangle, \quad (9.50)$$

легко показать, что  $e_3^{(1)}$  — это  $t$ -четный оператор типа  $a_1$  группы  $C_2$ , а  $e_1^{(1)}$  и  $e_2^{(1)}$  — соответственно  $t$ -четный и  $t$ -нечетный операторы типа  $b_1$ . Аналогичными свойствами симметрии (с учетом замены группы  $C_2$  на  $C_2'$ ) обладают и компоненты оператора  $e^{(2)}$ .

Ясно, что эффективные торсионно-вращательные операторы физических величин принадлежат координатной схеме Юнга [4] группы  $\pi_4$  и, как следствие, представлению  $A_1$  группы  $T_d$ . Переходя к группе  $O$ , получаем представления  $A_1$  и  $A_2$  соответственно для величин, инвариантных по отношению к операции инверсии  $i$  и меняющих знак при ее действии. Согласно (9.48) имеются ограничения на типы представлений в группе  $O$  для вращательных операторов. Поэтому для операторов физических величин в группе  $O$  возможны следующие торсионно-вращательные структуры:

$$(A_k)_{\text{торс}} \times (A_m)_{\text{вр}} \quad (k, m = 1, 2), \quad (E)_{\text{торс}} \times (E)_{\text{вр}}. \quad (9.51)$$

То есть надо выделить торсионные операторы типов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $E$  в группе  $O$ . Нетрудно показать, что в группе  $D_2$  такие операторы могут относиться только к типу  $A$ . Следовательно, имеется четыре независимых торсионных оператора:

$$I_1 I_2, \quad I_1 e_3^{(2)}, \quad e_3^{(1)} I_2, \quad e_3^{(1)} e_3^{(2)}, \quad (9.52)$$

и все они  $t$ -четные. Ясно, что оператор  $I_1 I_2$  принадлежит к типу  $A_1$  в группе  $O$ . Кроме того, из анализа табл. 9.8 нетрудно сделать вывод, что комбинации трех остальных операторов могут принадлежать лишь представлениям  $A_1$  и  $E$  группы  $O$ . Действие оператора типа  $A_1$  на компоненты состояния  $|F_2\rangle$  должно сводиться к умножению каждой компоненты на одну и ту же константу. Это требование позволяет сразу конкретизировать его выражение:

$$\hat{R} = 2e_3^{(1)} e_3^{(2)} + I_1 e_3^{(2)} + e_3^{(1)} I_2. \quad (9.53)$$

Относящиеся к представлению  $E$  два других оператора вида

$$d_1 e_3^{(1)} e_3^{(2)} + d_2 I_1 e_3^{(2)} + d_3 e_3^{(1)} I_2 \quad (9.54)$$

при действии на орт  $|A\rangle$  должны давать нуль, так как иначе мы получим орт типа  $|E\rangle$ , который отсутствует в торсионном пространстве. Поэтому на константы в (9.54) накладывается условие  $d_1 + 2d_2 + 2d_3 = 0$ . Далее потребуем, чтобы при преобразованиях  $C_3$  и  $U_2^{(1)}$  компоненты  $E_1$  и  $E_2$  вели себя таким образом:

$$\begin{aligned} C_3 E_1 C_3^2 &= -1/2 E_1 - \sqrt{3}/2 E_2, & U_2^{(1)} E_1 U_2^{(1)} &= E_1, \\ C_3 E_2 C_3^2 &= \sqrt{3}/2 E_1 - 1/2 E_2, & U_2^{(1)} E_2 U_2^{(1)} &= -E_2. \end{aligned} \quad (9.55)$$

Нетрудно убедиться, что все эти условия для констант  $d_1, d_2, d_3$  совместны и приводят к следующему окончательному результату:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2e_3^{(1)} e_3^{(2)} + I_1 e_3^{(2)} - 2e_3^{(1)} I_2 = \hat{P}, \\ E_2 &= \sqrt{3}(2e_3^{(1)} e_3^{(2)} - I_1 e_3^{(2)}) = \hat{Q}. \end{aligned} \quad (9.56)$$

При этом для операций  $C_3$  и  $U_2^{(1)}$  использовались матрицы преобразования, отвечающие выбору  $b_1 = b_2 = b_3 = 1$  в (9.46) и  $c_1 = c_2 = 1$  в (9.47).

Эффективные операторы координатных физических величин в невырожденном вибронном состоянии являются торсионно-вращательными. Эффективный гамильтониан принадлежит представлению  $A_1$  группы  $O$ , и для него возможны только две торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (E)_{\text{торс}} \times (E)_{\text{вр}}. \quad (9.57)$$

Поэтому полное выражение для гамильтониана записывается в следующем виде:

$$H = (I_1 I_2, \hat{R}) \times A_1 + (\hat{P} \times E_1 + \hat{Q} \times E_2), \quad (9.58)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — определенные условиями  $U_2^{(1)} E_1 = E_1$  и  $U_2^{(1)} E_2 = -E_2$  две компоненты представления  $E$ . При расписывании выражения (9.58) учтем, что гамильтониан является  $t$ -четным. В результате

$$H = H^{(A_1)} + H^{(E)}. \quad (9.59)$$

Первое слагаемое включает комбинации компонент углового момента в ПСК типа  $A_1$  в группе  $D_3$ :

$$H^{(A_1)} = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(1)} + H_{2n+4}^{(2)}), \quad (9.60)$$

где нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам:

$$H_{2n}^{(1)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,6t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (9.61)$$

$$H_{2n+4}^{(2)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s+1,6t+3} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}). \quad (9.62)$$

Здесь  $p + s + 3t = n$  для заданного  $n$ . Параметры  $\hat{c}$  являются торсионными операторами вида

$$\hat{c} = c^{(1)} I_1 I_2 + c^{(2)} \hat{R}, \quad (9.63)$$

где  $c^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Второе слагаемое в (9.59) включает комбинации компонент углового момента типа  $E$  в группе  $D_3$  и имеет более сложную структуру:

$$H^{(E)} = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n+2}^{(1)} + H_{2n+4}^{(2)} + H_{2n+2}^{(3)} + H_{2n+6}^{(4)}). \quad (9.64)$$

Здесь

$$H_{2n+2}^{(1)} = \sum_{p,s,t} b_{2p,2s+1,6t+1}^{(1)} J_z^{2p} J_z^{2s+1} [(J_+^{6t+1} + J_-^{6t+1}) \hat{P} + i(J_+^{6t+1} - J_-^{6t+1}) \hat{Q}], \quad (9.65)$$

$$H_{2n+4}^{(2)} = \sum_{p,s,t} b_{2p,2s,6t+4}^{(2)} J_z^{2p} J_z^{2s} [(J_+^{6t+4} + J_-^{6t+4}) \hat{P} + i(J_+^{6t+4} - J_-^{6t+4}) \hat{Q}], \quad (9.66)$$

$$H_{2n+2}^{(3)} = \sum_{p,s,t} b_{2p,2s,6t+2}^{(3)} J_z^{2p} J_z^{2s} [(J_+^{6t+2} + J_-^{6t+2}) \hat{P} - i(J_+^{6t+2} - J_-^{6t+2}) \hat{Q}], \quad (9.67)$$

$$H_{2n+6}^{(4)} = \sum_{p,s,t} b_{2p,2s+1,6t+5}^{(4)} J_z^{2p} J_z^{2s+1} [(J_+^{6t+5} + J_-^{6t+5}) \hat{P} - i(J_+^{6t+5} - J_-^{6t+5}) \hat{Q}], \quad (9.68)$$

где  $b^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы. Гамильтониан (9.58) автоматически включает все торсионно-вращательные взаимодействия. Важным достоинством является операторность формулировки и по вращательному, и по торсионному типу движения. Энергетическая матрица разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих разным неприводимым представлениям группы  $O$ . Для чисто торсионного эффективного гамильтониана из (9.59) имеем

$$H_{\text{торс}} = c_{000}^{(1)} I_1 I_2 + c_{000}^{(2)} \hat{R}. \quad (9.69)$$

Взаимное расположение торсионных уровней задается одной спектроскопической константой  $c_{000}^{(2)}$ . Именно одну константу и можно определить из информации о взаимном положении двух торсионных уровней, один из которых является невырожденным, а другой — трехкратно вырожденным. Заметим, что чисто торсионные унитарные преобразования гамильтониана отсутствуют, так как все торсионные операторы  $t$ -четные.

Оператор электродипольного момента в группе  $O$  относится к неприводимому представлению  $A_2$ , что дает правила отбора:

$$A_1 \leftrightarrow A_2, \quad E \leftrightarrow E, \quad F_1 \leftrightarrow F_2. \quad (9.70)$$

Нетрудно построить и сам оператор электродипольного момента.

### 9.5. Молекулы диметилового эфира $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Для основных изотопов ядер углерода  $^{12}\text{C}$  и кислорода  $^{16}\text{O}$  спин равен нулю. В этом случае группу перестановок тождественных ядер достаточно записать в виде группы перестановок  $\pi_6$  ядер H. Сшивая ее с точечной группой  $C_{2v}$  (необходимые корреляции даны в табл. 9.9), получаем следующие разрешенные координатные мультиплеты жесткой молекулы:

$$16A_1, 12A_2, 12B_1, 24B_2. \quad (9.71)$$

Далее аналогично (8.4) связываем типы симметрии мультиплетов и используемых для их построения волновых функций нулевого приближения. В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  в двух левых колонках на рис. 9.8. Поскольку расщепления инверсионных дублетов в жесткой молекуле нет, то реальная структура уровней задается вращательной подгруппой  $D_2$  группы  $C_{2v} \times C_i$ .

Эффективный оператор любой координатной физической величины, характеризующей внутреннее движение молекулы, преобразуется по полносимметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_6$ . При переходе к группе  $C_{2v}$  получаем для такого оператора представление  $A_1$ . Наконец, из сшивки групп  $C_{2v} \times C_i$  и  $D_2$  имеем представления  $A$  и  $B_1$  группы  $D_2$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан имеет тип  $A$ , а оператор электродипольного момента — тип  $B_1$ . Поэтому электродипольные правила отбора принимают вид (8.13). Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента в произвольном вибронном состоянии по оси  $\alpha$  НСК представляется в виде (8.8). Главный вклад в это выражение дает член (8.11), как и должно быть.

Таблица 9.9

Таблицы корреляции молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 

$\pi_6$	$C_{2v}$
$[1^6]$	$B_2$
$[21^4]$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
$[2^2 1^2]$	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 4B_2$
$[2^3]$	$3A_1 + A_2 + B_1$

$C_{2v} \times C_i$	$D_2$
$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A$
$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$B_1$
$B_1^{(+)}, B_2^{(-)}$	$B_2$
$B_1^{(-)}, B_2^{(+)}$	$B_3$

$\pi_6$	$Q_{72}$	$C_{2v}$	$Q_{72}$	$D_2$	$B_6 \times A_6$
$[1^6]$	$A_4$	$A_1$	$A_1, A_3, T_1, T_2, 2T_4$	$A$	$A_1 \times A_1, A_1 \times E, E \times A_1, E \times E$
$[21^4]$	$A_3 + T_1$	$A_2$	$E, T_1, T_2, T_3, T_4$	$B_1$	$A_1 \times A_2, A_1 \times E, E \times A_2, E \times E$
$[2^2 1^2]$	$A_4 + T_1 + T_3$	$B_1$	$E, T_1, T_2, T_3, T_4$	$B_2$	$A_2 \times A_1, A_2 \times E, E \times A_1, E \times E$
$[2^3]$	$A_3 + T_4$	$B_2$	$A_2, A_4, T_1, T_2, 2T_3$	$B_3$	$A_2 \times A_2, A_2 \times E, E \times A_2, E \times E$

$B_6 \times A_6$	$Q_{72} \times C_i$
$A_1 \times A_1$	$A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E^{(-)}$
$A_1 \times A_2$	$A_1^{(-)}, A_3^{(-)}, E^{(+)}$
$A_2 \times A_1$	$A_2^{(-)}, A_4^{(-)}, E^{(+)}$
$A_2 \times A_2$	$A_2^{(+)}, A_4^{(+)}, E^{(-)}$

$B_6 \times A_6$	$Q_{72} \times C_i$
$A_1 \times E$	$T_4^{(+)}, T_4^{(-)}$
$A_2 \times E$	$T_3^{(+)}, T_3^{(-)}$
$E \times A_1$	$T_3^{(-)}, T_4^{(+)}$
$E \times A_2$	$T_3^{(+)}, T_4^{(-)}$
$E \times E$	$T_1^{(\pm)}, T_2^{(\pm)}$

Чтобы учесть торсионное движение двух тождественных метильных волчков, введем в цепочку между группами  $\pi_6$  и  $C_{2v}$  расширенную точечную группу  $Q_{72}$  из раздела 9.1. Сшивая ее с группой  $\pi_6$ , получаем для нежесткой молекулы следующие разрешенные мультиплеты:

$$6A_3, 10A_4, 8T_1, 3T_3, 1T_4. \quad (9.72)$$

Сшивая далее геометрические группы  $Q_{72}$  и  $C_{2v}$ , имеем картину расщеплений уровней жесткой молекулы в произвольном вибронном состоянии вследствие нежестких движений, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  на рис. 9.8. Так как эти движения задаются вращательными преобразованиями в группе  $Q_{72}$ , то инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой группы  $Q_{72} \times C_i$ . Для дальнейшего важно, что эта подгруппа аналогично группе  $H_{36}$  молекулы этана в (9.26) может быть записана в виде прямого произведения двух групп

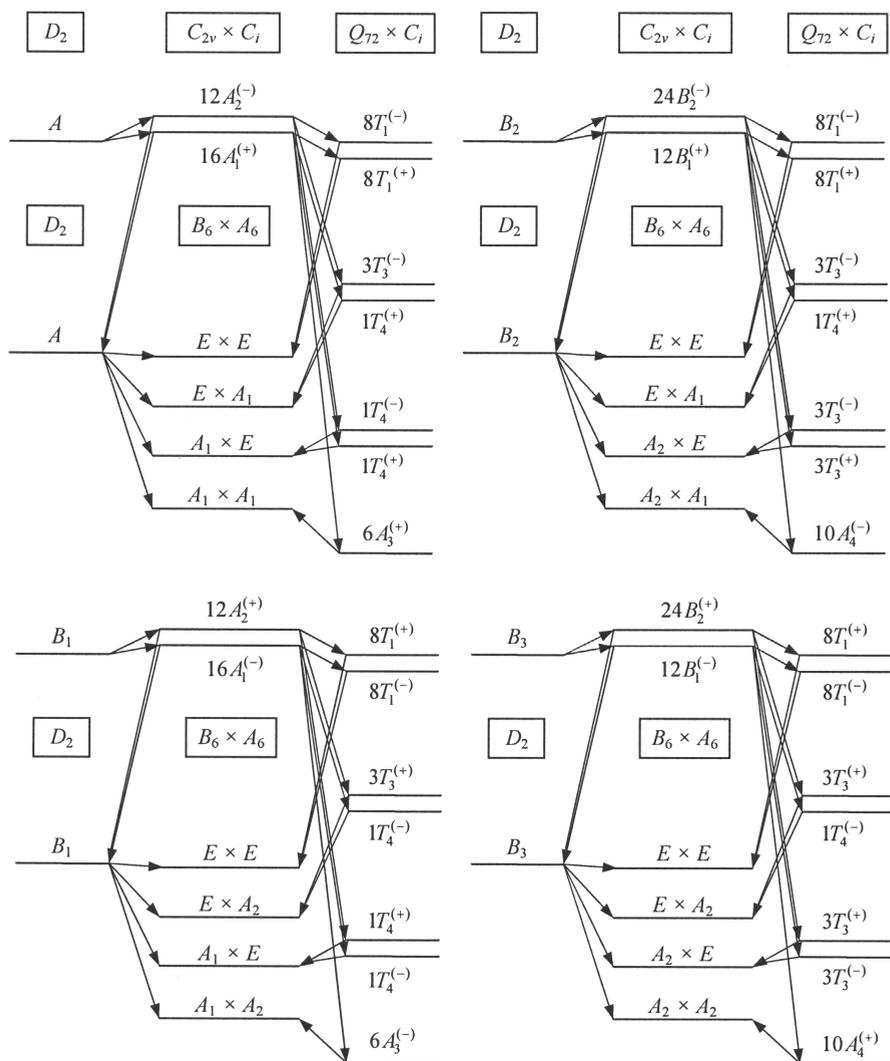
$$B_6 \times A_6, \quad (9.73)$$

где изоморфные группе  $D_3$  группы  $A_6$  и  $B_6$  имеют вид

$$A_6 = A_3 \wedge U_2, \quad B_6 = B_3 \wedge C_2. \quad (9.74)$$

Здесь  $A_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^1, c_3^2 \times c_3^2)$  и  $B_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^2, c_3^2 \times c_3^1)$  включают торсионные операции, а  $U_2 = (E, U_2^{(y)} = \sigma_v^{(xz)}i)$  и  $C_2$  — вращения молекулы как целого. То есть геометрия движений изменилась по сравнению с молекулой этана.

На рис. 9.8 видно, что переход от группы  $D_2$  (жесткая молекула) к группе  $B_6 \times A_6$  (нежесткая молекула) ведет к увеличению размерности функционального пространства в девять раз. Так и должно быть, поскольку торсионное движение связывает девять независимых положений равновесия.



**Рис. 9.8.** Классификация энергетических уровней молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  в полностью симметричном вибронном состоянии

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к представлению  $A_1$  группы  $Q_{72}$ . Переходя к группе  $B_6 \times A_6$ , получаем представления  $A_1 \times A_1$  и  $A_1 \times A_2$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть гамильтониан нежесткой молекулы имеет тип  $A_1 \times A_1$ , а оператор электродипольного момента — тип  $A_1 \times A_2$ . Как следствие, получаем для электродипольных правил отбора

$$\Gamma \times A_1 \leftrightarrow \Gamma \times A_2, \quad \Gamma \times E \leftrightarrow \Gamma \times E, \quad (9.75)$$

где неприводимое представление  $\Gamma$  группы  $B_6$  сохраняется при электродипольном переходе.

Базисные орты функционального пространства в любом вибронном состоянии классифицируются по неприводимым представлениям группы  $B_6 \times A_6$  и строятся из ортов торсионного и вращательного подпространств. Полный набор ортов в торсионном пространстве образуют произведения ортов, заданных неприводимыми представлениями изоморфных группе  $C_3$  групп  $A_3$  и  $B_3$ . Рассмотрим далее основное вибронное состояние, для которого  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ .

Набор торсионных ортов, заданных тремя неприводимыми представлениями группы  $A_3$ , обозначим как  $|0_a\rangle$ ,  $|\pm 1_a\rangle$ . В силу свойств полупрямого произведения действие элементов фактор-группы  $U_2$  задано и в пространстве ортов инвариантной подгруппы:

$$U_2^{(y)} |0_a\rangle = c |0_a\rangle, \quad U_2^{(y)} |\pm 1_a\rangle = d |-\pm 1_a\rangle, \quad (9.76)$$

где  $c^2 = d^2 = 1$ . Как будет ясно в дальнейшем, для основного вибронного состояния  $c = 1$ . Значение  $d$  всегда можно выбрать равным 1, так как в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов  $|\pm 1_a\rangle$ . Тогда орт  $|0_a\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $A_6$ , а орты  $|\pm 1_a\rangle$  — к представлению  $E$ :

$$E_1 = (|1_a\rangle + |-1_a\rangle) / \sqrt{2} = |s_a\rangle, \quad E_2 = -i(|1_a\rangle - |-1_a\rangle) / \sqrt{2} = |a_a\rangle, \quad (9.77)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  определяются соотношениями

$$U_2^{(y)} E_1 = E_1, \quad U_2^{(y)} E_2 = -E_2. \quad (9.78)$$

Переходя к группе  $B_6$ , вводим торсионные орты  $|0_b\rangle$ ,  $|s_b\rangle$ ,  $|a_b\rangle$ , также относящиеся к неприводимым представлениям  $A_1$  и  $E$ .

Что касается вращательных функций, то на них в группе  $B_6 \times A_6$  действуют только операции группы  $D_2$ . Поэтому для этих функций

$$A \rightarrow A_1 \times A_1, \quad B_1 \rightarrow A_1 \times A_2, \quad B_2 \rightarrow A_2 \times A_1, \quad B_3 \rightarrow A_2 \times A_2, \quad (9.79)$$

где слева стоят представления группы  $D_2$ , а справа их аналоги в группе  $B_6 \times A_6$ . Перемножая теперь орты отдельных движений, получаем приведенное в табл. 9.10 разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $B_6 \times A_6$ . Благодаря выбору  $c = 1$  в (9.76) орт  $|0_b\rangle |0_a\rangle A$  принадлежит представлению  $A_1 \times A_1$ , что согласуется с классификацией.

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $B_6 \times A_6$**

$B_6 \times A_6$	Орты
$A_1 \times A_1$	$ 0_b\rangle 0_a\rangle A$
$A_1 \times A_2$	$ 0_b\rangle 0_a\rangle B_1$
$A_2 \times A_1$	$ 0_b\rangle 0_a\rangle B_2$
$A_2 \times A_2$	$ 0_b\rangle 0_a\rangle B_3$

$B_6 \times A_6$	Орты			
$E \times E$	$ s_b\rangle s_a\rangle A$	$ s_b\rangle a_a\rangle B_1$	$ a_b\rangle s_a\rangle B_2$	$ a_b\rangle a_a\rangle B_3$
	$ s_b\rangle a_a\rangle A$	$ s_b\rangle s_a\rangle B_1$	$ a_b\rangle a_a\rangle B_2$	$ a_b\rangle s_a\rangle B_3$
	$ a_b\rangle s_a\rangle A$	$ a_b\rangle a_a\rangle B_1$	$ s_b\rangle s_a\rangle B_2$	$ s_b\rangle a_a\rangle B_3$
	$ a_b\rangle a_a\rangle A$	$ a_b\rangle s_a\rangle B_1$	$ s_b\rangle a_a\rangle B_2$	$ s_b\rangle s_a\rangle B_3$

$B_6 \times A_6$	Орты	
$A_1 \times E$	$ 0_b\rangle s_a\rangle A$	$ 0_b\rangle a_a\rangle B_1$
	$ 0_b\rangle a_a\rangle A$	$ 0_b\rangle s_a\rangle B_1$
$E \times A_1$	$ s_b\rangle 0_a\rangle A$	$ a_b\rangle 0_a\rangle B_2$
	$ a_b\rangle 0_a\rangle A$	$ s_b\rangle 0_a\rangle B_2$

$B_6 \times A_6$	Орты	
$A_2 \times E$	$ 0_b\rangle s_a\rangle B_2$	$ 0_b\rangle a_a\rangle B_3$
	$ 0_b\rangle a_a\rangle B_2$	$ 0_b\rangle s_a\rangle B_3$
$E \times A_2$	$ s_b\rangle 0_a\rangle B_1$	$ a_b\rangle 0_a\rangle B_3$
	$ a_b\rangle 0_a\rangle B_1$	$ s_b\rangle 0_a\rangle B_3$

Примечание. Вращательные части ортов задаются с помощью представлений группы  $D_2$ .

Отметим, что совпадающая с (9.73) геометрическая группа была построена в [32] как группа симметрии модельного гамильтониана, учитывающего лишь торсионные движения и вращение молекулы как целого. Потенциальная энергия выбиралась в виде конечного отрезка двумерного разложения Фурье по двум углам внутреннего вращения. При построении пришлось потребовать, чтобы действие операций группы  $D_2$  на углы Эйлера сопровождалось некоторым изменением углов внутреннего вращения. Это объяснялось наличием взаимодействия между торсионным движением и вращением молекулы как целого. Но, как следует из (9.76), действие операций группы  $D_2$  в торсионном пространстве определяется некоммутативностью торсионных операций с операциями вращения молекулы как целого и поэтому связано только с геометрией задачи.

Будем считать, что в пространстве ортов  $|0_a\rangle, |\pm 1_a\rangle$  задан оператор координатного спина  $\mathbf{a}$ , причем этим ортам соответствуют собственные векторы оператора  $a_3$  с собственными значениями  $0, \pm 1$  соответственно. Используя свойства

симметрии ортов относительно преобразований группы  $A_6$  и операции  $T$  обращения знака времени

$$T|0_a\rangle = |0_a\rangle, \quad T|1_a\rangle = |-1_a\rangle, \quad (9.80)$$

легко показать, что оператор  $a_3$  имеет тип  $A_2$  в группе  $A_6$  и  $t$ -нечетен, а операторы  $a_1, a_2$  имеют тип  $E$  и  $t$ -четны. Полный набор независимых самосопряженных операторов в трехмерном пространстве, суммарной степени по компонентам  $\mathbf{a}$  не выше второй, приведен в табл. 9.11. Аналогичный набор с помощью оператора координатного спина  $\mathbf{b}$  вводится в пространстве векторов  $|0_b\rangle, |\pm 1_b\rangle$ .

Таблица 9.11

**Свойства симметрии полного набора торсионных операторов в  $a$ -пространстве**

$A_6$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I_a, a_3^2$	—
$A_2$	—	$a_3$
$E$	$E_1 = a_+ + a_-$ $E_2 = -i(a_+ - a_-)$ $E_1 = a_+^2 + a_-^2$ $E_2 = i(a_+^2 - a_-^2)$	$E_1 = i[a_3, a_+ - a_-]_+$ $E_2 = [a_3, a_+ + a_-]_+$

Примечание.  $I_a$  — единичный оператор.

Эффективные операторы координатных физических величин в группе  $B_6 \times A_6$  принадлежат представлениям  $A_1 \times A_1$  и  $A_1 \times A_2$ , а вращательные операторы ограничены представлениями (9.79). То есть в торсионно-вращательные величины входят лишь торсионные операторы, относящиеся к одномерным представлениям групп  $A_6$  и  $B_6$ . В эффективный гамильтониан дают вклады торсионно-вращательные структуры

$$\begin{aligned} &(A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_1 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_2)_{\text{вр}}, \\ &(A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_2 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (9.81)$$

Поэтому полное выражение для гамильтониана записывается в виде

$$\begin{aligned} H = &(I_b I_a, I_b a_3^2, b_3^2 I_a, b_3^2 a_3^2) \times A + (I_b a_3, b_3^2 a_3) \times B_1 + \\ &+ (b_3 I_a, b_3 a_3^2) \times B_2 + (b_3 a_3) \times B_3. \end{aligned} \quad (9.82)$$

Каждый член гамильтониана является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к одному из представлений группы  $D_2$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов. Так как гамильтониан  $t$ -четен, то комбинации типа  $A$  и  $B_3$  являются  $t$ -четными, а комбинации типа  $B_1$  и  $B_2$  —  $t$ -нечетными. Гамильтониан (9.82) включает в явном виде все взаимодействия торсионного и вращательного движения, а неявно (через вклады в феноменологические константы) учитывает влияние остальных типов внутренних движений. При этом его корректность

ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики. Достоинством является и операторность формулировки по обоим типам движения. Энергетическая матрица разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих девяти типам неприводимых представлений группы  $B_6 \times A_6$ . Вычисление матричных элементов является элементарным.

Для рассматриваемых здесь молекул построение эффективного торсионно-вращательного гамильтониана традиционными методами — сложная задача. Он был построен в [33] в матричном виде и за исходный взят модельный гамильтониан, учитывающий лишь торсионные движения и вращения молекулы как целого. Потенциальная энергия выбиралась в виде двумерного разложения Фурье по двум углам внутреннего вращения. Полученные матричные элементы имеют очень громоздкий вид, а главное, трудно оценить область применимости сделанных при построении приближений. Например, в эффективном гамильтониане вообще нет членов с комбинациями компонент углового момента нечетной суммарной степени.

В эффективный оператор электродипольного момента дают вклады торсионно-вращательные структуры

$$\begin{aligned} & (A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_2)_{\text{вр}}, \quad (A_1 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ & (A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{вр}}, \quad (A_2 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (9.83)$$

Его компонента  $\mu_\alpha$  записывается в виде (8.62), где теперь параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются торсионными операторами. Неприводимые представления в группе  $B_6 \times A_6$  для величин  $\lambda_{\alpha i}$  легко найти из выражений (8.9) и (9.79). Наиболее интересны главные вклады в выражение (8.62), получаемые при пренебрежении слабым вращательным искажением молекулы:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} (d_1^{(z)} I_b I_a + d_2^{(z)} I_b a_3^2 + d_3^{(z)} b_3^2 I_a + d_4^{(z)} b_3^2 a_3^2) + \lambda_{\alpha y} d^{(y)} b_3 a_3, \quad (9.84)$$

где  $d_k^{(z)}$  и  $d^{(y)}$  — вещественные феноменологические константы. Таким образом, активны  $z$ - и  $y$ -компоненты. Первая ведет в каждом из четырех торсионных состояний к обычным вращательным переходам, подчиняющимся правилам отбора (8.13).

Константа  $d_1^{(z)}$  — постоянная составляющая электродипольного момента вдоль оси  $z$  для невозбужденного торсионного состояния, а остальные три  $z$ -константы являются поправками в эту составляющую для трех возбужденных торсионных состояний. Вторая компонента ведет к переходам, подчиняющимся вращательным правилам отбора

$$A \leftrightarrow B_2, \quad B_1 \leftrightarrow B_3, \quad (9.85)$$

причем они происходят только между состояниями типа  $E \times E$  и целиком обусловлены торсионным искажением молекулы. Отметим, что правила отбора для электродипольных переходов были получены в [32] исходя из предположения, что электродипольный момент направлен вдоль оси  $z$  (оси  $x$  в обозначениях [32]). Но последнее справедливо только для неискаженной конфигурации, и, хотя эти правила отбора совпадают формально с (9.75), они не включают переходы, обусловленные  $y$ -компонентой.

### 9.6. Некоторые выводы

1. При рассмотрении нежесткой молекулы в цепочке групп дополнительно появляется расширенная точечная группа  $G$ , характеризующая как локальные движения в минимумах, так и переходы между ними. Поэтому группа  $G$  включает точечную группу  $G_0$  в качестве подгруппы. Для нежестких переходов обменного типа каждому элементу группы  $G$  ставится в соответствие перестановка тождественных ядер в инвариантном по отношению к нему силовом поле. В этом плане ситуация аналогична случаю точечной группы жесткой молекулы. Но простой рецепт определения геометрической симметрии внутренней динамики по симметрии равновесной конфигурации уже не работает, и возникает, вообще говоря, нетривиальная задача поиска группы  $G$ . Обычно используется информация о геометрии нежестких переходов. Нередко такая группа не относится к числу табулированных. В частности, в этой главе — для молекул этана, диметилового эфира и ацетона.

2. Для описания внутренней динамики получаются простые алгебраические модели (с алгебраической схемой расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними), а их корректность ограничивается лишь правильностью выбора симметрии. Фактически эти модели автоматически учитывают все разрешенные симметрией внутримолекулярные взаимодействия, в том числе и слабые (например, релятивистские). В главе 20 будет рассмотрено построение подобных моделей для описания полного энергетического спектра нежестких молекул в невырожденном электронном состоянии. Пожалуй, такой подход в настоящее время единственно возможен для корректного решения сколько-нибудь серьезных задач внутренней динамики нежестких молекул.

3. Важным достоинством получаемых в излагаемом подходе эффективных операторов физических величин является операторность их формулировки по всем рассматриваемым типам внутреннего движения. Отсутствие в явном виде при построении описания набора внутренних координат приводит к радикальному упрощению структуры этих операторов. Основу упрощения определяет тот факт, что в отличие от обычных элементарных операторов по внутренним координатам нежестких движений элементарные операторы координатного спина вводятся с учетом необходимого числа независимых равновесных конфигураций и правильных свойств симметрии для переходов между ними. То есть элементарные спиновые операторы являются интегральными в том смысле, что сразу учитывают движение большой амплитуды во всей его области.

4. Реальную структуру уровней энергии молекулы в заданном электронном состоянии в группе  $G \times C_i$  определяет подгруппа, все элементы которой могут быть реализованы с помощью учитываемых внутренних движений. Для молекул в этой главе такой стала полная вращательная подгруппа группы  $G \times C_i$ . В дальнейшем будут также рассмотрены молекулы, для которых возникают другие варианты выделения данной подгруппы. В частности, она может совпадать с полной группой  $G \times C_i$ .

## Глава 10

### МОЛЕКУЛЫ С ВРАЩЕНИЯМИ ОБМЕННОГО ТИПА ДВУХ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛЧКОВ

#### 10.1. Расширенные точечные группы

В этой главе методами цепочки групп рассматривается внутреннее вращение двух тождественных плоских волчков  $\text{CH}_2$  вокруг линейного остова в основном электронном состоянии молекул этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  и аллена  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Как уже указывалось в разделе 9.3, для молекул, имеющих линейный остов и два тождественных волчка, при работе с CNPI-группой возникают серьезные идеологические проблемы с разделением торсионного и вращательного движений [8]. В итоге отдельные чисто координатные движения описываются двузначными волновыми функциями. Но согласно принципам квантовой механики [4] любым координатным движениям должны отвечать однозначные волновые функции, в то время как двузначные функции отвечают спиновым движениям систем с полуцелым спином. Дополнительные трудности возникают из-за плоскостности волчков. Также интересно сравнение результатов этих молекул, так как этилен с точечной группой  $D_{2h}$  [28] относится к типу асимметричного волчка, тогда как аллен с точечной группой  $D_{2d}$  [26] — к типу симметричного волчка. Изложение в главе строится на работах [34, 35].

Жесткая молекула этилена рассматривалась в разделе 8.2. Расширенная точечная группа, учитывающая внутреннее вращение плоских волчков, имеет вид

$$G_{32} = (c_{2v} \times c_{2v}) \wedge C_I. \quad (10.1)$$

Прямое произведение двух групп  $c_{2v} = (E, c_2^{(z)}, \sigma_1 = \sigma^{(xz)}, \sigma_2 = \sigma^{(yz)})$  описывает симметрию двух волчков  $\text{CH}_2$ . Полупрямое произведение возникает из-за некоммутативности учитывающего тождественность волчков элемента  $I$  с элементами группы  $c_{2v} \times c_{2v}$ . Точнее,

$$(p \times q)I = I(q \times p), \quad (10.2)$$

где  $p \times q$  — произвольный элемент группы  $c_{2v} \times c_{2v}$ . Заметим, что соотношение (10.2) удовлетворяет требованию коммутации операции  $I$  со всеми преобразованиями молекулы как целого в группе  $c_{2v} \times c_{2v}$ , то есть с преобразованиями вида  $p \times p$ . Разбиение элементов группы  $G_{32}$  по классам и таблица характеров даны в табл. 10.1.

Равновесная конфигурация молекулы аллена в основном электронном состоянии приведена на рис. 10.1, включая связанную с этой конфигурацией ПСК.

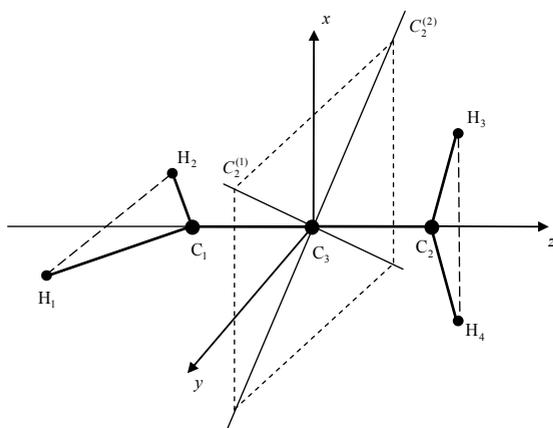
Таблица 10.1

**Разбиение элементов по классам  
и таблица характеров расширенной точечной группы  $G_{32}$   
молекулы гидразина**

$E$	$E \times E$	$L_1$	$E \times c_2$	$L_4$	$c_2 \times \sigma_1$	$M_1$	$I$	$M_3$	$(E \times \sigma_1)I$
$c_2$	$c_2 \times c_2$		$c_2 \times E$		$\sigma_1 \times c_2$		$(c_2 \times c_2)I$		$(\sigma_1 \times E)I$
$\sigma_1$	$\sigma_1 \times \sigma_1$	$L_2$	$E \times \sigma_1$	$L_5$	$c_2 \times \sigma_2$		$(\sigma_1 \times \sigma_1)I$		$(c_2 \times \sigma_2)I$
$\sigma_2$	$\sigma_2 \times \sigma_2$		$\sigma_1 \times E$		$\sigma_2 \times c_2$		$(\sigma_2 \times \sigma_2)I$		$(\sigma_2 \times c_2)I$
		$L_3$	$E \times \sigma_2$	$L_6$	$\sigma_1 \times \sigma_2$	$M_2$	$(E \times c_2)I$	$M_4$	$(E \times \sigma_2)I$
			$\sigma_2 \times E$		$\sigma_2 \times \sigma_1$		$(c_2 \times E)I$		$(\sigma_2 \times E)I$
				$(\sigma_1 \times \sigma_2)I$	$(c_2 \times \sigma_1)I$				
				$(\sigma_2 \times \sigma_1)I$	$(\sigma_1 \times c_2)I$				

Примечание.  $c_2 \equiv c_2^{(\pm)}$ .

$F_{32}$	$E$	$c_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	$L_6$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$A_3$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$A_4$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
$A_5$	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$A_6$	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$A_7$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$A_8$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
$E_1$	2	2	-2	-2	2	0	0	0	0	-2	0	0	0	0
$E_2$	2	2	-2	-2	-2	0	0	0	0	2	0	0	0	0
$E_3$	2	-2	2	-2	0	2	0	0	-2	0	0	0	0	0
$E_4$	2	-2	2	-2	0	-2	0	0	2	0	0	0	0	0
$E_5$	2	-2	-2	2	0	0	2	-2	0	0	0	0	0	0
$E_6$	2	-2	-2	2	0	0	-2	2	0	0	0	0	0	0



**Рис. 10.1.** Равновесная конфигурация молекулы  $C_3H_4$  (волчки  $C_1H_1H_2$  и  $C_2H_3H_4$  лежат соответственно в плоскостях  $yz$  и  $xz$ )

Симметрия внутренней динамики нежесткой молекулы характеризуется расширенной точечной группой

$$D_{32} = (c_{2v} \times c_{2v}) \wedge C_2. \quad (10.3)$$

Прямое произведение групп  $c_{2v} = (E, c_2^{(z)}, \sigma_1, \sigma_2)$  описывает симметрию двух плоских волчков  $CH_2$ , где  $\sigma_1$  — отражение в плоскости, ортогональной плоскости волчка, а  $\sigma_2$  — отражение в плоскости волчка (для левого волчка  $\sigma_1 = \sigma^{(xz)}$  и  $\sigma_2 = \sigma^{(yz)}$ , а для правого волчка  $\sigma_1 = \sigma^{(yz)}$  и  $\sigma_2 = \sigma^{(xz)}$ ). Группа  $C_2 = (E, C_2^{(1)})$  учитывает тождественность двух волчков. Полупрямое произведение возникает из-за некоммутативности учитывающего тождественность волчков элемента  $C_2^{(1)}$  с элементами группы  $c_{2v} \times c_{2v}$ . А именно

$$(p \times q)C_2^{(1)} = C_2^{(1)}(q \times p), \quad (10.4)$$

где  $p \times q$  — произвольный элемент группы  $c_{2v} \times c_{2v}$ . Группа  $D_{32}$  должна включать точечную группу  $D_{2d}$  как подгруппу. Из (10.3) имеем для преобразований молекулы как целого выражение  $C_{2v} \wedge C_2$ . Легко показать, что  $C_{2v}$  — инвариантная подгруппа группы  $D_{2d}$ . Поэтому полученное выражение является корректной записью для группы  $D_{2d}$ . Расширенная точечная группа  $D_{32}$  изоморфна группе  $G_{32}$  (элементы группы  $D_{32}$  получаются из элементов группы  $G_{32}$  путем замены  $I \rightarrow C_2^{(1)}$ ).

## 10.2. Молекула этилена $C_2H_4$

Для основной изотопической комбинации  $^{12}C_2H_4$  молекулы этилена группу перестановок тождественных ядер достаточно записать в виде группы  $\pi_4$  перестановок ядер H. Сшивая группы  $\pi_4$  и  $G_{32}$  (необходимые корреляции приведены в табл. 10.2), получаем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткой молекулы

$$1A_1, 6A_7, 3A_8, 3E_5. \quad (10.5)$$

Таблица 10.2

## Корреляции для нежесткой молекулы этилена

$\pi_4$	$G_{32}$
[4]	$A_1$
[31]	$A_2 + E_5$
[2 <sup>2</sup> ]	$A_1 + A_7$
[21 <sup>2</sup> ]	$A_8 + E_5$
[1 <sup>4</sup> ]	$A_7$

$D_{2h}$	$G_{32}$
$A_{1g}$	$A_1, A_3, A_5, A_7$
$A_{1u}$	$A_2, A_4, A_6, A_8$
$A_{2g}$	$E_1, E_2$
$A_{2u}$	$E_1, E_2$
$B_{1g}$	$E_3, E_4$
$B_{1u}$	$E_3, E_4$
$B_{2g}$	$E_5, E_6$
$B_{2u}$	$E_5, E_6$

$H_2 \times D_2$	$U_2 \times H_8$
$A_g$	$A_{1a}, A_{3a}$
$A_u$	$A_{1b}, A_{3b}$
$B_{1s}$	$A_{2b}, A_{4b}$
$B_{1a}$	$A_{2a}, A_{4a}$
$B_{2s}$	$E_b$
$B_{2a}$	$E_a$
$B_{3s}$	$E_a$
$B_{3a}$	$E_b$

$U_2 \times H_8$	$A_{1a}$	$A_{1b}$	$A_{2a}$	$A_{2b}$	$A_{3a}$	$A_{3b}$	$A_{4a}$	$A_{4b}$	$E_a$	$E_b$
$G_{32} \times C_i$	$A_1^{(+)}$	$A_1^{(-)}$	$A_2^{(+)}$	$A_2^{(-)}$	$A_5^{(+)}$	$A_5^{(-)}$	$A_6^{(+)}$	$A_6^{(-)}$	$E_3^{(-)}$	$E_3^{(+)}$
	$A_3^{(+)}$	$A_3^{(-)}$	$A_4^{(+)}$	$A_4^{(-)}$	$A_7^{(+)}$	$A_7^{(-)}$	$A_8^{(+)}$	$A_8^{(-)}$	$E_4^{(-)}$	$E_4^{(+)}$
	$E_1^{(-)}$	$E_1^{(+)}$	$E_1^{(-)}$	$E_1^{(+)}$	$E_2^{(-)}$	$E_2^{(+)}$	$E_2^{(-)}$	$E_2^{(+)}$	$E_5^{(+)}$	$E_5^{(-)}$
									$E_6^{(+)}$	$E_6^{(-)}$

Примечание. Для группы перестановок указаны координатные схемы Юнга.

Заметим, что в качестве мультиплетов реализуется всего 4 неприводимых представления группы  $G_{32}$  из 14 возможных (представлению  $A_2$  отвечает нулевой ядерный статистический вес, а остальные 9 отсутствуют из-за плоскостности равновесной конфигурации молекулы). Далее, сшивая группу  $G_{32}$  с точечной группой  $D_{2h}$ , получаем полную картину расщеплений мультиплетов точечной группы при учете внутреннего вращения, показанную на рис. 10.2 для вибронного состояния  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_{1g}$ . Из-за плоскостности равновесной конфигурации в спектре как жесткой, так и нежесткой молекулы отсутствуют инверсионные дублеты. Так как торсионному движению соответствуют вращательные преобразования  $c_2^1 \times E$  и  $E \times c_2^1$ , то реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $H_{16}$  группы  $G_{32} \times C_i$ :

$$H_{16} = U_2 \times [(c_2 \times c_2) \wedge C_2] = U_2 \times H_8, \quad (10.6)$$

$U_2 = (E, U_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i)$ ,  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}I)$ . Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_8$  даны в табл. 10.3. Справедливость ее записи через

полупрямое произведение следует из соотношения (10.2), так как  $C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}I$ , где операция  $\sigma^{(yz)}$  коммутирует с операциями группы  $c_2 \times c_2$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $U_2$  обозначаются индексами  $a, b$ .

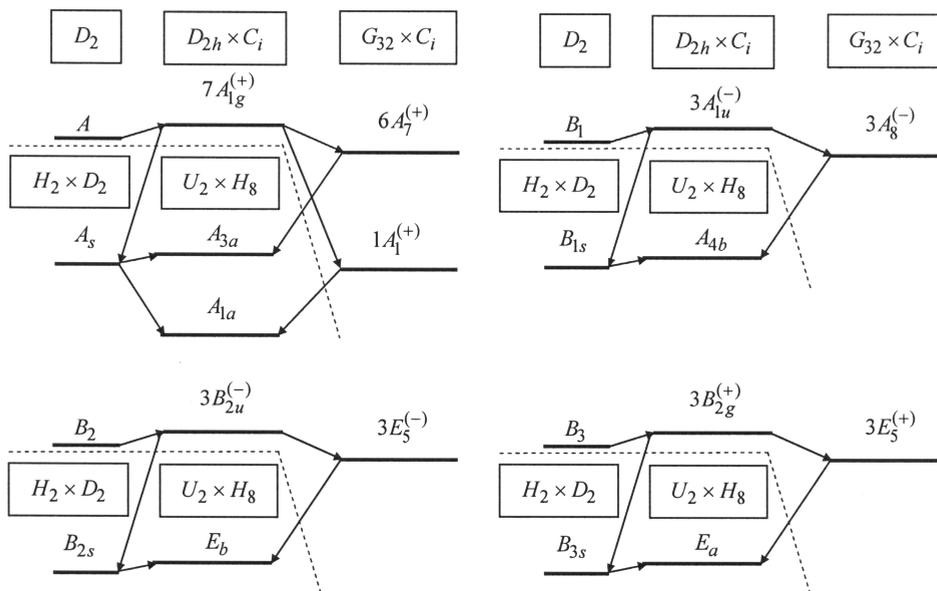


Рис. 10.2. Классификация уровней энергии молекулы этилена в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии

Таблица 10.3

### Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы $H_8$

$E$	$E \times E$						
$C_2$	$c_2 \times c_2 = C_2^{(z)}$	$H_8$	$E$	$C_2$	$R_1$	$R_2$	$R_3$
$R_1$	$E \times c_2$ $c_2 \times E$	$A_1$	1	1	1	1	1
$R_2$	$(\sigma_1 \times \sigma_1)I = C_2^{(y)}$ $(\sigma_2 \times \sigma_2)I = C_2^{(x)}$	$A_2$	1	1	1	-1	-1
$R_3$	$(E \times c_2)C_2^{(x)}$ $(c_2 \times E)C_2^{(x)}$	$A_3$	1	1	-1	1	-1
		$A_4$	1	1	-1	-1	1
		$E$	2	-2	0	0	0

Из классификации на рис. 10.2 легко видеть, что из-за торсионного движения вращательные уровни жесткого асимметричного волчка типа  $A$  и  $B_1$  расщепляются на два подуровня (для уровня  $B_1$  одна из компонент расщепления отсутствует из-за равенства нулю ядерного статистического веса мультиплета  $A_2$ ), в то время

как вращательные уровни типа  $B_2$  и  $B_3$  становятся двукратно вырожденными. Увеличение размерности функционального пространства энергетических уровней в два раза согласуется с тем очевидным фактом, что торсионное движение в молекуле этилена смешивает лишь две независимые равновесные конфигурации. Отметим, что MS-группа  $G_{16}$  [8], включающая по определению всю информацию для анализа свойств симметрии нежесткой молекулы этилена в рамках концепции CNPI-группы, изоморфна группе  $H_{16}$ , хотя идеологии их использования принципиально отличаются. Из-за возникновения двузначных волновых функций группа  $G_{16}$  заменяется ее двойной группой  $G_{16}(EM)$ .

Эффективный оператор любой физической величины, характеризующей координатное движение в молекуле  $^{12}C_2H_4$ , относится к координатной схеме Юнга [4] группы  $\pi_4$ . Из сшивки групп  $\pi_4$  и  $G_{32}$  следует, что этот оператор принадлежит представлению  $A_1$  группы  $G_{32}$ . Далее из сшивки групп  $G_{32} \times C_i$  и  $U_2 \times H_8$  получаем для последней представления  $A_{1a}$  и  $A_{1b}$ , относящиеся соответственно к физическим величинам, инвариантным по отношению к операции пространственной инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. В частности, эффективный гамильтониан принадлежит представлению  $A_{1a}$ , а эффективный оператор электродипольного момента — представлению  $A_{1b}$ . Поэтому для электродипольных правил отбора имеем

$$\Gamma_a \leftrightarrow \Gamma_b, \quad (10.7)$$

где  $\Gamma = A_1, A_2, A_3, A_4, E$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $H_8$ . Отметим, что в полносимметричном вибронном состоянии электродипольные переходы возможны только между состояниями типа  $E$ .

Торсионные движения левого и правого волчков задаются соответственно элементами  $c_2^1 \times E$  и  $E \times c_2^1$ , входящими в группу  $H_8$ . Вдобавок произведение этих элементов

$$(c_2^1 \times E) \times (E \times c_2^1) = c_2^1 \times c_2^1 = C_2^{(z)} \quad (10.8)$$

является также вращением молекулы как целого на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$ . Поэтому описывающую торсионно-вращательное движение в молекуле этилена группу  $H_{16}$  нельзя представить в виде прямого произведения групп, отвечающих за разные типы движения. В этом случае для разделения торсионного и вращательного движений необходимо потребовать, чтобы операция  $c_2^1 \times c_2^1$  была определена только в пространстве вращения молекулы как целого. Дело в том, что данная операция не переводит молекулу из одного минимума эффективного потенциала взаимодействия ядер в другой (первая операция  $c_2^1$  действительно переводит молекулу в другой минимум, однако вторая операция возвращает ее в исходный минимум). Поэтому операция  $c_2^1 \times c_2^1$  не связывает независимые локальные минимумы и, как следствие, описывает обычное вращение молекулы как целого без барьера.

Полный набор торсионных ортов  $|p_1\rangle, |q_1\rangle$  левого волчка определяется симметричным ( $p_1$ ) и антисимметричным ( $q_1$ ) представлениями группы  $c_2 \times E$ , а набор  $|p_2\rangle, |q_2\rangle$  второго волчка определяется неприводимыми представлениями  $p_2, q_2$  группы  $E \times c_2$ . Из свойств полупрямого произведения следует

$$\begin{aligned} C_2^{(x)}|p_1\rangle|p_2\rangle &= a|p_1\rangle|p_2\rangle, \\ C_2^{(x)}|q_1\rangle|q_2\rangle &= b|q_1\rangle|q_2\rangle, \\ C_2^{(x)}|p_1\rangle|q_2\rangle &= c|q_1\rangle|p_2\rangle, \end{aligned} \quad (10.9)$$

где  $a^2 = b^2 = c^2 = 1$ . Выберем  $a = b = c = 1$ , причина чего будет ясна в дальнейшем. Тогда эти орты следующим образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $H_8$ :

$$|p_1\rangle|p_2\rangle \rightarrow A_1, |q_1\rangle|q_2\rangle \rightarrow A_3, (|p_1\rangle|q_2\rangle, |q_1\rangle|p_2\rangle) \rightarrow E. \quad (10.10)$$

Понятно, что все торсионные орты относятся к представлению  $a$  группы  $U_2$ .

Хорошо известно [4] поведение вращательных ортов для преобразований группы  $D_2 = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)})$ . В итоге имеем (табл. 10.4) разбиение торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $U_2 \times H_8$  (вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ ). Здесь учтено, что поведение торсионного орта по отношению к операции  $c_2^1 \times c_2^1$  на самом деле определяет поведение вращательного орта относительно операции  $C_2^{(z)}$ . Поэтому в торсионно-вращательных ортах существует жесткая корреляция между торсионной и вращательной частями:

$$(|p_1\rangle|p_2\rangle, |q_1\rangle|q_2\rangle) \leftrightarrow A, B_1, (|p_1\rangle|q_2\rangle, |q_1\rangle|p_2\rangle) \leftrightarrow B_2, B_3. \quad (10.11)$$

Кроме того, поведение вращательного орта относительно операции  $U_2^{(x)}$  совпадает с его поведением относительно операции  $C_2^{(x)}$ . Подчеркнем, что разбиение торсионно-вращательных ортов полностью согласуется с классификацией энергетических уровней для полносимметричного вибронного состояния. Требованием такого согласования и обусловлен выбор  $a = b = 1$ .

Торсионные части операторов физических величин будут строиться на основе операторов координатного спина  $\mathbf{e}^{(1)}$  и  $\mathbf{e}^{(2)}$ , определенных соответственно в пространствах торсионных ортов  $|p_1\rangle, |q_1\rangle$  и  $|p_2\rangle, |q_2\rangle$ . Двумерное представление для координатного спина  $\mathbf{e}^{(1)}$  записывается в виде (7.29) через матрицы Паули. Легко показать, что оператор  $e_3^{(1)}$  относится к представлению  $p_1$ , а операторы  $e_2^{(1)}, e_1^{(1)}$  — к представлению  $q_1$ . Поскольку эти представления вещественны, то при обращении знака времени можно выбрать

$$T|p_1\rangle = |p_1\rangle, T|q_1\rangle = |q_1\rangle. \quad (10.12)$$

В этом случае операторы  $e_3^{(1)}, e_1^{(1)}$  —  $t$ -четны, а оператор  $e_2^{(1)}$  —  $t$ -нечетный. Свойства операторов  $e_i^{(2)}$  аналогичны операторам  $e_i^{(1)}$  с точностью до замены группы  $c_2 \times E$  на группу  $E \times c_2$ . В двумерном пространстве в полный набор самосопряженных операторов кроме компонент  $e_i$  входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Таблица 10.4

**Разбиение полного набора базисных торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $U_2 \times H_8$**

Торсионно-вращательные орты	$H_8$	$U_2 \times H_8$
$ p_1\rangle p_2\rangle \times A$	$A_1$	$A_{1a}$
$ p_1\rangle p_2\rangle \times B_1$	$A_2$	$A_{2b}$
$ q_1\rangle q_2\rangle \times A$	$A_3$	$A_{3a}$
$ q_1\rangle q_2\rangle \times B_1$	$A_4$	$A_{4b}$
$E_1 = [( p_1\rangle q_2\rangle +  q_1\rangle p_2\rangle) / \sqrt{2}] \times B_3$	$E$	$E_a$
$E_2 = [( p_1\rangle q_2\rangle -  q_1\rangle p_2\rangle) / \sqrt{2}] \times B_3$		
$E_1 = [( p_1\rangle q_2\rangle -  q_1\rangle p_2\rangle) / \sqrt{2}] \times B_2$	$E$	$E_b$
$E_2 = [( p_1\rangle q_2\rangle +  q_1\rangle p_2\rangle) / \sqrt{2}] \times B_2$		

Примечание. Компоненты двумерных представлений задаются условиями  $C_2^{(x)}E_1 = E_1$ ,  $C_2^{(x)}E_2 = -E_2$ .

Используя соотношения (10.9), найдем разбиение полного набора торсионных операторов по неприводимым представлениям группы  $H_8$ . При этом нас будут интересовать только операторы типов  $A_1$  и  $A_2$ , так как лишь они дают вклады в торсионно-вращательные операторы типа  $A_1$ . Всего имеется четыре таких оператора:

$$I^{(1)}I^{(2)}, e_3^{(1)}e_3^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}, \quad (10.13)$$

причем первые три относятся к типу  $A_1$ , а последний — к типу  $A_2$ . Понятно, что все они относятся к представлению  $a$  группы  $U_2$ .

Эффективный гамильтониан принадлежит представлению  $A_{1a}$  группы  $U_2 \times H_8$ . Учитывая, что поведение торсионной части торсионно-вращательного оператора относительно операции  $c_2^1 \times c_2^1$  на самом деле определяет поведение вращательной части этого оператора относительно операции  $C_2^{(\varepsilon)}$ , получаем для эффективного гамильтониана полное выражение вида

$$H = (I^{(1)}I^{(2)}, e_3^{(1)}e_3^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}) \times A. \quad (10.14)$$

Здесь каждый член гамильтониана является определенной комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  в группе  $D_2$ , параметры перед которой линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов

$I^{(1)}I^{(2)}$ ,  $e_3^{(1)}e_3^{(2)}$ ,  $I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}$ . Поскольку гамильтониан и торсионные операторы  $t$ -четны, то вращательные комбинации также должны быть  $t$ -четными. Расписывая выражение (10.14), нетрудно получить

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (10.15)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . С учетом торсионного движения параметры  $\hat{c}$  являются торсионными операторами вида

$$\hat{c} = c^{(1)}I^{(1)}I^{(2)} + c^{(2)}e_3^{(1)}e_3^{(2)} + c^{(3)}(I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}), \quad (10.16)$$

где  $c^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Гамильтониан (10.15), представленный в виде ряда возмущений по вращательному искажению, автоматически включает все торсионно-вращательные взаимодействия, допускаемые симметрией внутренней динамики молекулы, и его корректность ограничивается только правильностью выбора этой симметрии. При этом гамильтониан не включает в явном виде операторы по углу внутреннего вращения, что радикально упрощает его структуру. Достоинством гамильтониана является также операторность его формулировки не только по вращательному, но и по торсионному движению. Для чисто торсионного гамильтониана имеем

$$H_{\text{торс}} = c_{000}^{(1)}I^{(1)}I^{(2)} + c_{000}^{(2)}e_3^{(1)}e_3^{(2)} + c_{000}^{(3)}(I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}). \quad (10.17)$$

Легко увидеть, что спектроскопическая константа  $c_{000}^{(2)}$  определяет торсионный сдвиг двукратно вырожденных уровней относительно невырожденных, а константа  $c_{000}^{(3)}$  — расщепление в торсионных дублетах.

Эффективный оператор электродипольного момента относится к представлению  $A_{1b}$  группы  $U_2 \times H_8$ . Из требований симметрии для такого торсионно-вращательного оператора получаем следующее общее выражение:

$$(I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}) \times B_1. \quad (10.18)$$

Каждый член в (10.18) является определенной вращательной комбинацией симметрии  $B_1$  в группе  $D_2$ , параметры перед которой линейно зависят от коррелирующего с ней по симметрии торсионного оператора  $I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}$ . В результате компоненту электродипольного момента по оси  $\alpha$  НСК можно записать в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} (\hat{d}^{(i)} + \hat{d}_{kl}^{(i)} J_k J_l + \dots), \quad (10.19)$$

где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  линейно зависят от торсионного оператора  $I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}$ . Так как электродипольный момент, направляющие косинусы и торсионный оператор  $t$ -четны, то в выражение (10.19) входят только  $t$ -четные комбинации компонент углового момента в ПСК. Вращательные комбинации направляющих косинусов и компонент углового момента в (10.19) относятся к представлению  $B_1$ . Разбивая направляющие косинусы по представлениям группы  $D_2$

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow B_1, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow B_2, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow B_3,$$

получаем вместо (10.18) следующее общее выражение:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & \lambda_{\alpha z}(I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}) \times A + \lambda_{\alpha y}(I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}) \times B_3 + \\ & + \lambda_{\alpha x}(I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}) \times B_2. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Неприводимыми представлениями группы  $D_2$  задаются здесь уже только комбинации компонент углового момента в ПСК. Следует подчеркнуть, что матричные элементы оператора  $I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}$  отличны от нуля лишь в пространстве двукратно вырожденных состояний, и поэтому электродипольные переходы возможны только между этими состояниями. Естественно, что данный вывод согласуется с классификацией стационарных состояний на рис. 10.2. Нетрудно расписать выражение (10.20) в виде ряда по компонентам углового момента. В частности, главный вклад имеет следующий простой вид:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} d^{(\varepsilon)}(I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}),$$

где  $d^{(\varepsilon)}$  — вещественная спектроскопическая константа.

### 10.3. Молекула аллена $C_3H_4$

Для основной изотопической комбинации  $^{12}C_3H_4$  группу перестановок тождественных ядер достаточно записать в виде группы  $\pi_4$  перестановок ядер H. Разрешенные координатные мультиплеты жесткой молекулы (необходимые корреляции даны в табл. 10.5) следуют из сшивки групп  $\pi_4$  и  $D_{2d}$ :

$$1A_1, 3A_2, 6B_1, 3E. \quad (10.21)$$

Типы симметрии мультиплетов формируются из типов симметрии волновых функций нулевого приближения на основе сшивки:

$$\left(\Gamma_{\text{мультиплет}}\right)_{D_{2d} \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{D_{2d}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{D_{2d}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{D_{2d} \times C_i}. \quad (10.22)$$

Представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка определяются из связи групп  $D_\infty$  и  $D_{2d} \times C_i$  по их общей вращательной подгруппе  $D_4$ . Для однозначной привязки элементов группы  $D_4$  укажем, что оси  $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}$  группы  $D_{2d}$  относятся к классу  $2U_2$  группы  $D_4$ . В итоге получаем классификацию уровней энергии в произвольном электронно-колебательном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  в первых двух колонках на рис. 10.3. Инверсионные дублеты жесткой молекулы не расщеплены, и реальная структура энергетических уровней описывается вращательной подгруппой  $D_4$  группы  $D_{2d} \times C_i$ .

Разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы (дополнительные корреляции даны в табл. 10.6) следуют из сшивки групп  $\pi_4$  и  $D_{32}$ :

$$1A_1, 6A_7, 3A_8, 3E_5. \quad (10.23)$$

Корреляции для жесткой молекулы  $C_3H_4$

$\pi_4$	$D_{2d}$	$D_\infty$	$D_4$	$D_{2d} \times C_i$
$[1^4]$	$B_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1^{(+)}, B_1^{(-)}$
$[21^2]$	$A_2 + E$	$A_2$	$A_2$	$A_2^{(+)}, B_2^{(-)}$
$[2^2]$	$A_1 + B_1$	$E_1$	$E$	$E^{(\pm)}$
$[31]$	$B_2 + E$	$E_2$	$B_2 + B_1$	$A_1^{(-)}, B_1^{(+)} + A_2^{(-)}, B_2^{(+)}$
$[4]$	$A_1$	$E_3$	$E$	$E^{(\pm)}$
		$E_4$	$A_1 + A_2$	$A_1^{(+)}, B_1^{(-)} + A_2^{(+)}, B_2^{(-)}$
		...	...	.....

Примечание. Для группы  $\pi_4$  указываются координатные схемы Юнга.

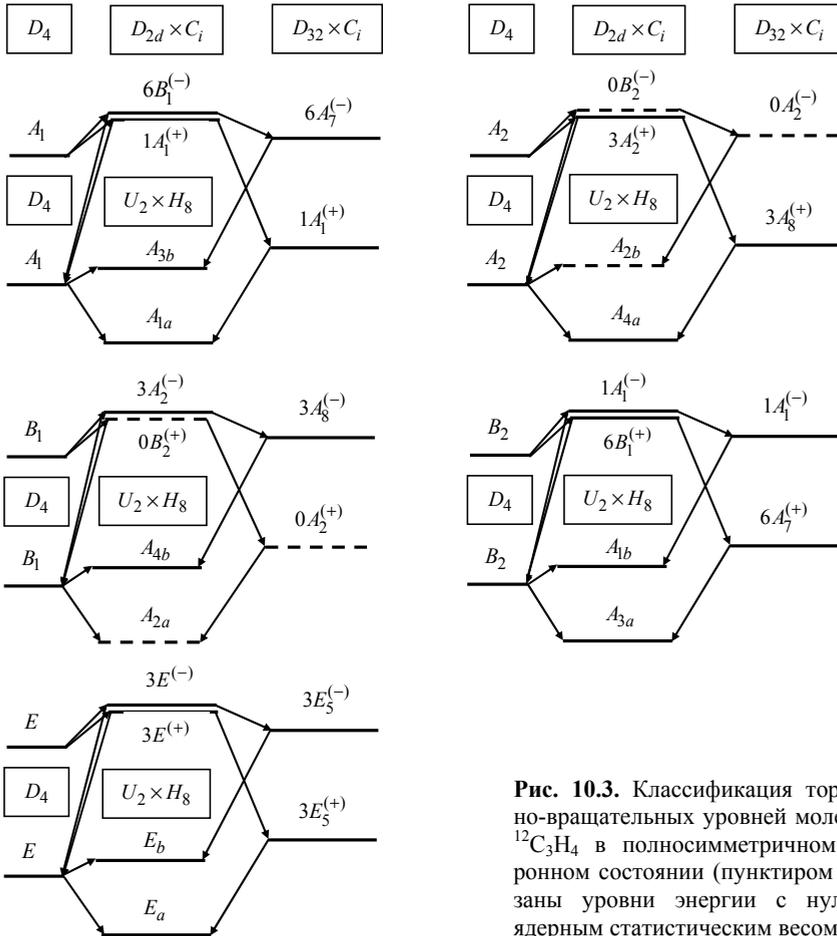


Рис. 10.3. Классификация торсионно-вращательных уровней молекулы  $^{12}C_3H_4$  в полностью симметричном вибронном состоянии (пунктиром показаны уровни энергии с нулевым ядерным статистическим весом)

Таблица 10.6

Дополнительные корреляции для нежесткой молекулы  $C_3H_4$ 

$\pi_4$	$D_{32}$	$D_{2d}$	$D_{32}$	$D_4$	$U_2 \times H_8$
[4]	$A_1$	$A_1$	$A_1, A_3, E_2$	$A_1$	$A_{1a}, A_{3b}$
[31]	$A_2 + E_5$	$A_2$	$A_6, A_8, E_1$	$A_2$	$A_{2b}, A_{4a}$
[2 <sup>2</sup> ]	$A_1 + A_7$	$B_1$	$A_5, A_7, E_1$	$B_2$	$A_{1b}, A_{3a}$
[21 <sup>2</sup> ]	$A_8 + E_5$	$B_2$	$A_2, A_4, E_2$	$B_1$	$A_{2a}, A_{4b}$
[1 <sup>4</sup> ]	$A_7$	$E$	$E_3, E_4, E_5, E_6$	$E$	$E_a, E_b$

$U_2 \times H_8$	$A_{1a}$	$A_{1b}$	$A_{2a}$	$A_{2b}$	$A_{3a}$	$A_{3b}$	$A_{4a}$	$A_{4b}$	$E_a$	$E_b$
$D_{32} \times C_i$	$A_1^{(+)}$	$A_1^{(-)}$	$A_2^{(+)}$	$A_2^{(-)}$	$A_5^{(+)}$	$A_5^{(-)}$	$A_6^{(+)}$	$A_6^{(-)}$	$E_3^{(-)}$	$E_3^{(+)}$
	$A_3^{(+)}$	$A_3^{(-)}$	$A_4^{(+)}$	$A_4^{(-)}$	$A_7^{(+)}$	$A_7^{(-)}$	$A_8^{(+)}$	$A_8^{(-)}$	$E_4^{(-)}$	$E_4^{(+)}$
	$E_1^{(-)}$	$E_1^{(+)}$	$E_1^{(-)}$	$E_1^{(+)}$	$E_2^{(-)}$	$E_2^{(+)}$	$E_2^{(-)}$	$E_2^{(+)}$	$E_5^{(+)}$	$E_5^{(-)}$
									$E_6^{(+)}$	$E_6^{(-)}$

В качестве мультиплетов реализуется только 4 неприводимых представления группы  $D_{32}$  из 14 возможных (представлению  $A_2$  отвечает нулевой ядерный статистический вес, а остальные 9 отсутствуют из-за плоскостности волчков  $CH_2$ ). Далее, сшивая группу  $D_{32}$  с точечной группой  $D_{2d}$ , получаем полную картину расщеплений мультиплетов точечной группы при учете внутреннего вращения, показанную на рис. 10.3 для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_1$ . Все рассматриваемые типы внутренних движений задаются в группе  $D_{32} \times C_i$  элементами ее подгруппы

$$H_{16} = U_2 \times [(c_2 \times c_2) \wedge C_2] = U_2 \times H_8, \quad (10.24)$$

где  $U_2 = [E \times E, (\sigma_2 \times \sigma_2)i]$ , а разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_8$  следует из табл. 10.3 путем замены  $C_2^{(x)} \rightarrow C_2^{(1)}$  и  $C_2^{(y)} \rightarrow C_2^{(2)}$ . Поэтому подгруппа  $H_{16}$  описывает реальную структуру энергетических уровней. Расщепления уровней обусловлены эффектами  $k$ -удвоения, имеющимися уже в модели жесткой молекулы, и торсионного движения.

Если операция пространственной инверсии  $i$  связывает две независимые конфигурации молекулы, то в ее спектре имеются инверсионные дублеты (см. раздел 8.1). Такому условию не удовлетворяют молекулы с линейной или плоской равновесной конфигурацией, потому что в этом случае операция  $i$  не переводит молекулу в независимый минимум эффективного потенциала взаимодействия ядер и инверсионное удвоение отсутствует. Инверсионные дублеты в обладающих ими жестких молекулах не расщеплены, так как все их независимые равновесные конфигурации отделены непроницаемым барьером. Нежесткие движения могут снять инверсионное вырождение. Но для этого требуется, чтобы операция  $i$  представлялась через операции, задающие нежесткие движения и вращение молекулы как целого. Другими словами, операция  $i$  должна стать реализуемой операцией.

Как хорошо видно на рис. 10.3, инверсионные дублеты молекулы аллена расщепляются из-за учета внутреннего вращения волчков (для дублета  $A_2, B_2$  жесткой молекулы и отвечающего ему дублета  $A_8, A_2$  нежесткой молекулы один из подуровней отсутствует вследствие запрета части координатных схем Юнга группы  $\pi_4$ ). Это достаточно неожиданно, поскольку обычно операция  $i$  не представляется через операции, задающие торсионные движения и вращение молекулы как целого, и, соответственно, торсионные движения не приводят к расщеплению инверсионных дублетов [8—10]. Но в данном случае это правило нарушается, потому что

$$i = (E \times c_2^1) C_2^{(x)} = (c_2^1 \times E) C_2^{(y)}, \quad (10.25)$$

где  $C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i$  и  $C_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i$  — свободные вращения молекулы как целого из класса  $2\bar{U}_2$  группы  $D_4$ . То есть операция  $i$  становится реализуемой. Фактически в основе (10.25) лежат соотношения

$$(E \times c_2^1) \sigma^{(yz)} = (c_2^1 \times E) \sigma^{(xz)} = E, \quad (10.26)$$

чья справедливость целиком обусловлена плоскостностью волчков  $\text{CH}_2$ .

Все учитываемые нами внутримолекулярные взаимодействия инвариантны по отношению к внешней операции симметрии  $i$ , которая должна коммутировать со всеми внутренними операциями симметрии (см. раздел 8.1). Последние для молекулы аллена задаются расширенной точечной группой  $D_{32}$ . Естественно, требуется показать, что выражения (10.25) для операции  $i$  коммутируют с операциями группы  $D_{32}$ . Для этого прежде всего заметим, что отражения  $\sigma^{(yz)}$  и  $\sigma^{(xz)}$  коммутируют с элементами группы  $c_{2v} \times c_{2v}$ . Поэтому с данными элементами коммутируют повороты  $C_2^{(x)}, C_2^{(y)}$  и, соответственно, выражения (10.25). Рассмотрим далее преобразование первого выражения в (10.25) с помощью поворота  $C_2^{(1)}$ :

$$C_2^{(1)} (E \times c_2^1) C_2^{(x)} C_2^{(1)} = (c_2^1 \times E) C_2^{(1)} C_2^{(x)} C_2^{(1)} = (c_2^1 \times E) C_2^{(y)} = i. \quad (10.27)$$

Здесь учтено, что операция  $C_2^{(1)}$  переводит ось  $x$  в ось  $y$  и, как следствие,  $C_2^{(1)} C_2^{(x)} C_2^{(1)} = C_2^{(y)}$ . Из (10.27) следует коммутация  $C_2^{(1)}$  с выражениями (10.25). Следовательно, эти выражения коммутируют со всеми операциями группы  $D_{32}$ .

Торсионные движения левого и правого волчков задаются соответственно элементами  $c_2^1 \times E$  и  $E \times c_2^1$ , входящими в группу  $H_8$ . При этом произведение элементов

$$(c_2^1 \times E) \times (E \times c_2^1) = c_2^1 \times c_2^1 = C_2^{(z)} \quad (10.28)$$

является также вращением молекулы как целого на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$ . В итоге описывающую торсионно-вращательное движение в молекуле аллена группу  $H_{16}$  нельзя представить в виде прямого произведения групп, описывающих разные типы движения. Поэтому аналогично молекуле этилена для разделения торсионного и вращательного движений необходимо потребовать, чтобы операция  $c_2^1 \times c_2^1$  была определена только в пространстве вращения молекулы как целого. Полный набор торсионных ортов  $|p_1\rangle, |q_1\rangle$  и  $|p_2\rangle, |q_2\rangle$  левого и правого волчков определяется анало-

гично молекуле этилена. Из свойств полупрямого произведения следует выражение, подобное (10.9), с точностью до замены  $C_2^{(x)} \rightarrow C_2^{(1)}$ . В итоге торсионные орты преобразуются по неприводимым представлениям группы  $H_8$  аналогично (10.10).

В группе  $D_{32} \times C_i$  вращения молекулы как целого без барьера описываются преобразованиями ее подгруппы  $D_4$ , неприводимые представления которой задают вращательные орты. В дальнейшем потребуются также две подгруппы группы  $D_4$ :

$$D_2^{(1)} = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)}), \quad D_2^{(2)} = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(2)}, C_2^{(1)}). \quad (10.29)$$

Неприводимые представления группы  $D_4$  следующим образом раскладываются по неприводимым представлениям подгрупп ( $D_2^{(1)}, D_2^{(2)}$ ):

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow (A, A), \quad A_2 \rightarrow (B_1, B_1), \quad B_1 \rightarrow (A, B_1), \quad B_2 \rightarrow (B_1, A), \\ E &\rightarrow (B_2 + B_3, B_2 + B_3). \end{aligned} \quad (10.30)$$

Разобьем базисные торсионно-вращательные орты по неприводимым представлениям группы  $H_8$ . Свободные вращения молекулы как целого в группе  $H_8$  включает  $D_2^{(2)}$ . Учитывая поведение вращательных ортов относительно  $D_2^{(2)}$  [4], получаем эквивалентное молекуле этилена разбиение торсионно-вращательных ортов по представлениям группы  $H_8$ . Результаты разбиения серьезно отличаются от молекулы этилена только при включении в рассмотрение группы  $U_2$ , так как теперь она не является группой преобразований молекулы как целого.

Нетривиальный элемент группы  $U_2$  можно записать в виде

$$(\sigma_2 \times \sigma_2)i = (\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(xz)})i = (E \times c_2^1)\sigma^{(yz)}i = (E \times c_2^1)C_2^{(x)}, \quad (10.31)$$

что совпадает с выражением в (10.25) для операции пространственной инверсии  $i$ . Это объясняет наличие в классификации на рис. 10.3 корреляции  $a \leftrightarrow +$ ,  $b \leftrightarrow -$ .

Так как принадлежащая группе  $D_2^{(1)}$  операция  $C_2^{(x)}$  коммутирует с операциями группы  $c_2 \times c_2$ , то она не действует в торсионном пространстве. Поэтому в (10.31) входит произведение операций, одна из которых задана в торсионном, а другая — во вращательном пространстве, причем обе не коммутируют с операциями группы  $H_8$ . Последнее и приводит к определенным трудностям в построении торсионно-вращательных ортов, симметризованных для преобразований группы  $U_2 \times H_8$ . Рассмотрим сначала орты, относящиеся к одномерным представлениям. Для них можно написать следующие цепочки:

$$\begin{aligned} A_{1a} &\rightarrow (A, A)|p_1\rangle|p_2\rangle \rightarrow A_1|p_1\rangle|p_2\rangle, \quad A_{1b} \rightarrow (B_1, A)|p_1\rangle|p_2\rangle \rightarrow B_2|p_1\rangle|p_2\rangle, \\ A_{2a} &\rightarrow (A, B_1)|p_1\rangle|p_2\rangle \rightarrow B_1|p_1\rangle|p_2\rangle, \quad A_{2b} \rightarrow (B_1, B_1)|p_1\rangle|p_2\rangle \rightarrow A_2|p_1\rangle|p_2\rangle, \\ A_{3a} &\rightarrow (B_1, A)|q_1\rangle|q_2\rangle \rightarrow B_2|q_1\rangle|q_2\rangle, \quad A_{3b} \rightarrow (A, A)|q_1\rangle|q_2\rangle \rightarrow A_1|q_1\rangle|q_2\rangle, \\ A_{4a} &\rightarrow (B_1, B_1)|q_1\rangle|q_2\rangle \rightarrow A_2|q_1\rangle|q_2\rangle, \quad A_{4b} \rightarrow (A, B_1)|q_1\rangle|q_2\rangle \rightarrow B_1|q_1\rangle|q_2\rangle. \end{aligned} \quad (10.32)$$

В каждой цепочке слева указаны представления группы  $U_2 \times H_8$ , а в центре соответствующие им орты, вращательная часть которых задается представлениями групп  $(D_2^{(1)}, D_2^{(2)})$ . Соответственно справа — орты, вращательная часть которых задается уже представлением группы  $D_4$ . Промежуточная запись вращательной части через представления групп  $(D_2^{(1)}, D_2^{(2)})$  значительно упрощает построение.

Для двумерных представлений включение в рассмотрение группы  $U_2$  приводит к замене возникающего в рамках группы  $H_8$  аналогичного молекуле этилена чисто торсионного вырождения на торсионно-вращательное:

$$E_a \rightarrow \begin{matrix} E_1 = B_3 |q_1\rangle |p_2\rangle, \\ E_2 = B_2 |p_1\rangle |q_2\rangle, \end{matrix} \quad E_b \rightarrow \begin{matrix} E_1 = B_3 |p_1\rangle |q_2\rangle, \\ E_2 = B_2 |q_1\rangle |p_2\rangle. \end{matrix} \quad (10.33)$$

Здесь вращательные части ортов задаются представлениями  $B_2$  и  $B_3$  группы  $D_2^{(1)}$  (формируют представление  $E$  группы  $D_4$ ), а компоненты  $E_1$  и  $E_2$  — условиями  $C_2^{(x)} E_1 = E_1$ ,  $C_2^{(x)} E_2 = -E_2$ . Подчеркнем, что разбиение базисных торсионно-вращательных ортов полностью согласуется с классификацией энергетических уровней на рис. 10.3.

Для эффективных операторов физических величин получаем аналогично молекуле этилена представления  $A_{1a}$  и  $A_{1b}$  группы  $U_2 \times H_8$ , являющиеся соответственно величинами, инвариантными по отношению к действию операции пространственной инверсии  $i$  и меняющими при этом знак. В частности, эффективный гамильтониан принадлежит представлению  $A_{1a}$ , а эффективный оператор электродипольного момента — представлению  $A_{1b}$ . Поэтому электродипольные правила отбора имеют вид (10.7).

Торсионные части операторов физических величин будут строиться на основе операторов координатного спина  $e^{(1)}$  и  $e^{(2)}$ , определенных аналогично молекуле этилена соответственно в пространствах торсионных ортов  $|p_1\rangle$ ,  $|q_1\rangle$  и  $|p_2\rangle$ ,  $|q_2\rangle$ . При переходе к группе  $H_8$  нас будут интересовать только операторы типов  $A_1$  и  $A_2$ , так как лишь они дают вклады в торсионно-вращательные операторы типа  $A_1$ . Всего имеется четыре таких оператора:

$$I^{(1)}I^{(2)}, e_3^{(1)}e_3^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}. \quad (10.34)$$

Из них первые три относятся к типу  $A_1$ , а последний — к типу  $A_2$ . Как следствие, общее выражение для торсионно-вращательных операторов типа  $A_1$  записывается в виде

$$(I^{(1)}I^{(2)}, e_3^{(1)}e_3^{(2)}, I^{(1)}e_3^{(2)} + e_3^{(1)}I^{(2)}) \times A + (I^{(1)}e_3^{(2)} - e_3^{(1)}I^{(2)}) \times B_1. \quad (10.35)$$

Каждый член в (10.35) является комбинацией вращательных операторов симметрии  $A$  или  $B_1$  в группе  $D_2^{(2)}$ , параметры перед которой линейно зависят от связанных с

ней по симметрии торсионных операторов. Для включения в рассмотрение группы  $U_2$  удобно выписать для вращательных частей две следующие цепочки:

$$A \rightarrow \begin{array}{l} (A, A) \rightarrow A_1, \\ (B_1, A) \rightarrow B_2, \end{array} \quad B_1 \rightarrow \begin{array}{l} (A, B_1) \rightarrow B_1, \\ (B_1, B_1) \rightarrow A_2. \end{array} \quad (10.36)$$

В цепочках слева даны представления группы  $D_2^{(2)}$ , в центре — допустимые для них представления групп  $(D_2^{(1)}, D_2^{(2)})$ , а справа — соответствующие представления группы  $D_4$ . Все торсионные операторы в выражении (10.35) относятся к типу  $p_1 p_2$  группы  $c_2 \times c_2$ . Поэтому поведение отдельных вкладов в нем при действии элемента  $(E \times c_2^1) C_2^{(x)}$  группы  $U_2$  определяется поведением вращательных частей этих вкладов по отношению к операции  $C_2^{(x)}$ , которое легко определяется из цепочек (10.36).

Эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_{1a}$  группы  $U_2 \times H_8$ . Поэтому получаем для него из (10.35) следующее полное выражение:

$$(I^{(1)} I^{(2)}, e_3^{(1)} e_3^{(2)}, I^{(1)} e_3^{(2)} + e_3^{(1)} I^{(2)}) \times A_1 + (I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}) \times B_1. \quad (10.37)$$

Каждый член здесь является комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A_1$  или  $B_1$  в группе  $D_4$ , параметры перед которой линейно зависят от связанных с ней по симметрии торсионных операторов. Поскольку гамильтониан и торсионные операторы  $t$ -четны, то вращательные комбинации также должны быть  $t$ -четными. Расписывая выражение (10.37), имеем

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_1)}). \quad (10.38)$$

Верхний индекс задает тип неприводимого представления группы  $D_4$ , по которому преобразуются комбинации компонент углового момента, а нижний индекс — суммарную степень по этим компонентам:

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,4t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t} + J_-^{4t}),$$

$$H_{2n}^{(B_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s,4t+2} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t+2} + J_-^{4t+2}), \quad (10.39)$$

где  $p + s + 2t = n$  для заданного  $n$ . Параметры  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  являются торсионными операторами вида

$$\hat{c} = c^{(1)} I^{(1)} I^{(2)} + c^{(2)} e_3^{(1)} e_3^{(2)} + c^{(3)} (I^{(1)} e_3^{(2)} + e_3^{(1)} I^{(2)}),$$

$$\hat{d} = d (I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}), \quad (10.40)$$

где  $c^{(k)}, d$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Гамильтониан (10.38), представленный в виде ряда возмущений по вращательному искажению, автоматически учитывает все торсионно-вращательные взаимодействия, допускаемые симметрией внутренней динамики молекулы, и его корректность ограничивается только правильностью выбора этой симметрии. При этом гамильтониан не включает в явном виде операторов по углу внутреннего вращения, что радикально упрощает его структуру. Достоинством гамильтониана является также операторность его формулировки не только по вращательному, но и по торсионному движению.

Вращательная часть выражения (10.39) для  $H^{(A)}$  совпадает с вращательным гамильтонианом жесткой молекулы типа симметричного волчка с точечной группой  $D_{2d}$ . Просто параметры этого гамильтониана вследствие торсионного движения стали операторами. Именно  $H^{(A)}$  целиком определяет чисто торсионный гамильтониан:

$$H_{\text{торс}} = c_{000}^{(1)} I^{(1)} I^{(2)} + c_{000}^{(2)} e_3^{(1)} e_3^{(2)} + c_{000}^{(3)} (I^{(1)} e_3^{(2)} + e_3^{(1)} I^{(2)}). \quad (10.41)$$

Нетрудно увидеть, что спектроскопическая константа  $c_{000}^{(2)}$  определяет сдвиг двукратно вырожденных уровней относительно невырожденных, а константа  $c_{000}^{(3)}$  — расщепление инверсионных дублетов невырожденных уровней. Расщепление инверсионных дублетов вырожденных уровней в случае гамильтониана (10.40) отсутствует. Такое расщепление появляется только за счет  $H^{(B_1)}$ , в котором уже главный вклад является торсионно-вращательным:

$$d_{002} (I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}) (J_+^2 + J_-^2). \quad (10.42)$$

Понятно, что члены вращательной части выражения для  $H^{(B_1)}$  отличаются от входящих во вращательный гамильтониан жесткой молекулы.

Эффективный оператор электродипольного момента относится к представлению  $A_{1b}$  группы  $U_2 \times H_8$ . Поэтому получаем для него из (10.35) следующее общее выражение:

$$(I^{(1)} I^{(2)}, e_3^{(1)} e_3^{(2)}, I^{(1)} e_3^{(2)} + e_3^{(1)} I^{(2)}) \times B_2 + (I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}) \times A_2. \quad (10.43)$$

Каждый член здесь является вращательной комбинацией симметрии  $B_2$  или  $A_2$  в группе  $D_4$ , параметры перед которой линейно зависят от связанных с ней по симметрии торсионных операторов. Компоненту электродипольного момента по оси  $\alpha$  НСК можно записать в виде (10.19). Так как электродипольный момент, направляющие косинусы и торсионный оператор  $t$ -четны, то в выражение (10.19) входят только  $t$ -четные комбинации компонент углового момента. Разбивая направляющие косинусы по неприводимым представлениям группы  $D_4$ ,

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E, \quad (10.44)$$

можно выписать вклады в электродипольный момент в произвольном порядке по вращательному искажению. В частности, главный вклад имеет следующий простой вид:

$$\mu_{\alpha} = \lambda_{\alpha z} d^{(z)} (I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}), \quad (10.45)$$

где  $d^{(z)}$  — вещественная спектроскопическая константа. Так как матричные элементы оператора  $I^{(1)} e_3^{(2)} - e_3^{(1)} I^{(2)}$  отличны от нуля лишь в пространстве двукратно вырожденных состояний, то главный вклад отвечает за переходы только между такими состояниями.

#### 10.4. Некоторые выводы

1. Для молекул этилена и аллена с двумя тождественными плоскими волчками геометрическая симметрия внутренней динамики не позволяет описать торсионное и вращательное движения с помощью независимых групп. Причина в том, что произведение операций, задающих торсионные повороты, уже не относится к торсионному типу. Действительно, операция  $c_2^1 \times c_2^1 = C_2^{(z)}$  должна быть определена только в пространстве вращения молекулы как целого, что и приводит к разделению торсионного и вращательного движений. Это обосновывается тем, что данная операция не переводит молекулу из одного минимума эффективного потенциала взаимодействия ядер в другой (первый элемент  $c_2^1$  действительно переводит молекулу в другой минимум, однако второй элемент возвращает ее в исходный минимум). Поэтому операция  $c_2^1 \times c_2^1$  не связывает независимые локальные минимумы и, как следствие, соответствует вращению молекулы как целого без барьера. Полученная реализация такого подхода к разделению торсионного и вращательного движений в молекулах этилена и аллена показывает, что в торсионно-вращательных базисных ортах возникает корреляция между торсионными и вращательными частями. Эта корреляция уменьшает число возможных базисных ортов, причем число и типы оставшихся ортов полностью согласуются с классификацией стационарных состояний. Существенно, что двукратные вырождения энергетических уровней для молекулы этилена чисто торсионные, а для молекулы аллена — торсионно-вращательные, и это связано только с различием в симметрии их равновесных конфигураций.

2. Структурно молекулы этилена и аллена очень похожи, так как обе состоят из двух плоских волчков  $\text{CH}_2$  на линейном углеродном остове. Тем не менее торсионные эффекты в этих молекулах качественно различаются. Действительно, в молекуле этилена инверсионные дублеты отсутствуют и в торсионных расщеплениях оба подуровня одинаково ведут себя относительно операции  $i$ . При этом расщепляется только половина вращательных уровней энергии, а остальные из-за торсионного движения просто становятся двукратно вырожденными. В молекуле аллена инверсионные дублеты есть и именно они расщепляются вследствие торсионного движения, так как это движение из-за плоскостности волчков приводит к реализуемости операции  $i$ . Поэтому в расщеплениях подуровни имеют разное поведение относительно этой операции, причем расщепляются все вращательные уровни. Такое качественное различие в торсионных эффектах в молекулах этилена и аллена обусловлено только различием в симметрии их равновесных конфигураций.

3. Геометрическая симметрия равновесных конфигураций оказывает серьезное влияние на симметрию внутренней динамики нежесткой молекулы. В данном слу-

чае различия в геометрии равновесных конфигураций таковы, что характеризующие их точечные группы не изоморфны. Однако расширенные точечные группы, характеризующие геометрическую симметрию нежестких молекул этилена и аллена и включающие их точечные группы в качестве подгрупп, являются уже изоморфными, что подчеркивает однотипность молекул с точки зрения нежестких движений. Это не противоречит наличию существенных различий в описаниях молекул, так как они целиком объясняются разной геометрической интерпретацией элементов их расширенных групп.

4. Полученные результаты для молекул этилена и аллена показывают всю важность геометрической симметрии внутримолекулярной динамики. Тем более для молекул с линейным остовом и двумя тождественными волчками. В настоящее время корректно учитывать такую симметрию позволяют только методы цепочки групп. Подчеркнем, что методы CNPI-группы в подобных случаях сталкиваются с серьезными идеологическими проблемами. В итоге отдельные чисто координатные движения описываются двузначными волновыми функциями, что противоречит фундаментальным принципам квантовой механики (см. разделы 14.7 и 14.8). Причина в том, что CNPI-группа по самому своему определению не учитывает геометрическую симметрию внутренней динамики.

## Глава 11

# ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ РАВНОВЕСНОЙ КОНФИГУРАЦИИ НА СПЕКТР НЕЖЕСТКОЙ МОЛЕКУЛЫ

### 11.1. Расширенные точечные группы

Вопрос о влиянии симметрии равновесной конфигурации на спектр нежесткой молекулы фактически уже затрагивался в предыдущей главе. Действительно, молекулы этилена и аллена структурно очень похожи, так как обе состоят из двух плоских волчков на линейном углеродном остоле. Единственным отличием между ними является симметрия равновесных конфигураций. При этом она настолько меняется, что точечные группы молекул этилена и аллена даже не изоморфны. В итоге возникают радикально разные торсионные эффекты в спектрах данных молекул. В этой главе на примере молекулы диметилацетилена  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  в основном электронном состоянии рассмотрен более мягкий вариант изменения симметрии равновесной конфигурации, при котором точечные группы остаются изоморфными. Изложение строится на работах [36, 37]. Вариант, когда точечная группа при изменении геометрии равновесной конфигурации сохраняется, будет рассмотрен в разделе 25.4.

Равновесная конфигурация молекулы  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  имеет линейный остов, на котором находятся два тождественных метильных волчка  $\text{CH}_3$ , чьи оси внутреннего вращения совпадают с осью остола. Торсионный барьер, полученный методами спектроскопии высокого разрешения, равен всего  $6,0 \text{ см}^{-1}$ , а возможными равновесными конфигурациями являются шахматная и затененная [8]. Последняя, отвечающая точечной группе  $D_{3h} = C_{3v} \times C_s$ , показана на рис. 11.1. Ось  $z$  ПСК совпадает с осью остола, а плоскость  $yz$  — с одной из плоскостей группы  $C_{3v}$ . Для перехода к отвечающей точечной группе  $D_{3d} = C_{3v} \times C_i$  шахматной конфигурации необходимо один из волчков повернуть вокруг оси  $z$  на угол  $\pi$ . Группы  $D_{3d}$  и  $D_{3h}$  изоморфны, причем для шахматной равновесной конфигурации вершина торсионного барьера совпадает с затененной и наоборот.

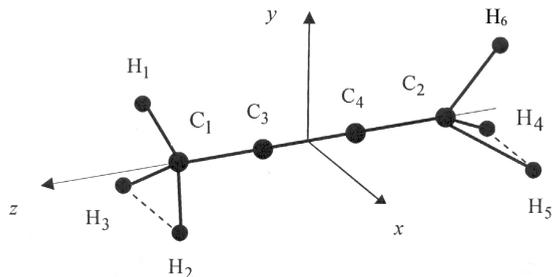


Рис. 11.1. Конфигурация молекулы диметилацетилена с точечной группой  $D_{3h}$

В случае шахматной равновесной конфигурации рассмотрение аналогично случаю молекулы этана в основном электронном состоянии. То есть расширенная точечная группа имеет вид группы  $G_{72}$  в (9.2). Она включает точечную группу  $D_{3d}$  как подгруппу. Для затененной равновесной конфигурации расширенной точечной группой является

$$K_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_S. \quad (11.1)$$

Здесь тождественность волчков учитывает действующая на конфигурацию в целом операция отражения  $\sigma^{(xy)}$  группы  $C_S$ . Представление  $K_{72}$  в виде полупрямого произведения справедливо, поскольку

$$(p \times q)\sigma^{(xy)} = \sigma^{(xy)}(q \times p). \quad (11.2)$$

Расширенная точечная группа  $K_{72}$  включает как подгруппу уже точечную группу  $D_{3h}$ . Группы  $K_{72}$  и  $G_{72}$  изоморфны, но замена элемента  $I$  группы  $G_{72}$  на элемент  $\sigma^{(xy)}$  приводит, как будет видно в дальнейшем, к заметным изменениям в описании спектра внутренней динамики нежесткой молекулы диметилацетилена. Эти изменения достаточны, чтобы сделать выбор в пользу затененной или шахматной равновесной конфигурации, исходя из анализа спектра поглощения высокого разрешения. Данный вывод не совпадает с мнением, что для этого необходим анализ не только спектра поглощения, но и спектра комбинационного рассеяния [8].

## 11.2. Классификация уровней энергии молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$

Классификация уровней энергии молекулы диметилацетилена в случае шахматной равновесной конфигурации аналогична молекуле этана  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (см. раздел 9.3), и здесь будет рассматриваться только случай затененной конфигурации. Сшивая группу  $\pi_6$  перестановок ядер H и точечную группу  $D_{3h} = C_{3v} \times C_S$  (необходимые корреляции даны в табл. 11.1), имеем для разрешенных координатных мультиплетов жесткой молекулы

$$7A_1', 13A_1'', 3A_2', 1A_2'', 9E', 11E''. \quad (11.3)$$

Типы симметрии мультиплетов формируются из типов симметрии волновых функций нулевого приближения на основе сшивки

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{D_{3h} \times C_i} = \underbrace{(\Gamma_{\text{эл}})_{D_{3h}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{D_{3h}} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{D_{3h} \times C_i}}_{\uparrow} \quad (11.4)$$

Представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка следуют из связи групп  $D_\infty$  и  $D_{3h} \times C_i$  по их подгруппе  $D_6 = C_2 \times D_3$ , где  $D_3$  — вращательная подгруппа группы  $D_{3h}$  и  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma^{(xy)})_i$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1'$  в первых двух колонках рис. 11.2. Так как инверсионные дублеты жесткой молекулы не расщеплены, то реальная структура энергетических уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2 \times D_3$  группы  $D_{3h} \times C_i$ .

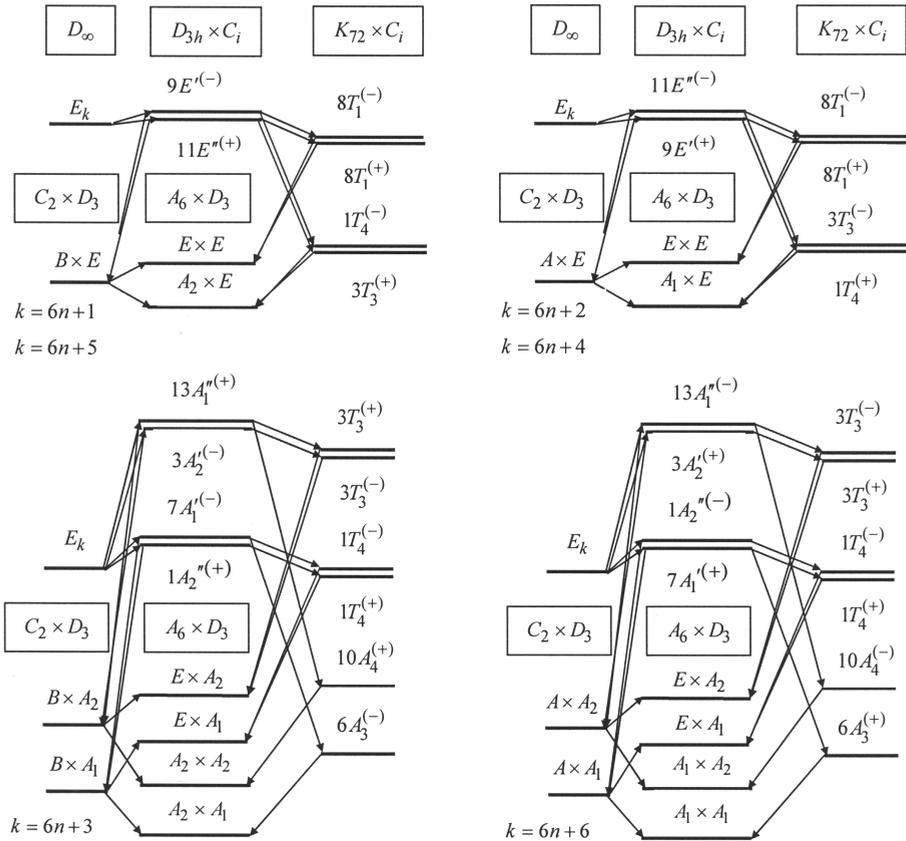
Таблица 11.1

**Корреляции для жесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  с точечной группой  $D_{3h}$**

$\pi_6$	$D_{3h} = C_{3v} \times C_S$
[1 <sup>6</sup> ]	$A_1''$
[21 <sup>4</sup> ]	$A_1' + E' + E''$
[2 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> ]	$2A_1'' + A_2' + E' + 2E''$
[2 <sup>3</sup> ]	$2A_1' + A_2'' + E'$

Примечание. Для группы перестановок указаны координатные схемы Юнга.

$D_\infty$	$C_2 \times D_3$	$D_{3h} \times C_i$
$A_1$	$A \times A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
$A_2$	$A \times A_2$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$
$E_1$	$B \times E$	$E'^{(-)}, E''^{(+)}$
$E_2$	$A \times E$	$E'^{(+)}, E''^{(-)}$
$E_3$	$B \times (A_1 + A_2)$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)} + A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
$E_4$	$A \times E$	$E'^{(+)}, E''^{(-)}$
$E_5$	$B \times E$	$E'^{(-)}, E''^{(+)}$
$E_6$	$A \times (A_1 + A_2)$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$
...	.....	.....



**Рис. 11.2.** Классификация торсионно-вращательных уровней молекулы  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  с точечной группой  $D_{3h}$  для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1'$

Из цепочки групп следует, что эффективные операторы физических величин в группе  $C_2 \times D_3$  реализуют представления  $A \times A_1$  и  $B \times A_1$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. Эффективный гамильтониан имеет тип  $A \times A_1$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $B \times A_1$ . Соответственно, электродипольные правила отбора принимают вид

$$A \times \Gamma \leftrightarrow B \times \Gamma, \quad (11.5)$$

где  $\Gamma = A_1, A_2, E$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $D_3$ .

Классификации уровней энергии жесткой молекулы диметилацетилена при шахматной и затененной равновесной конфигурации достаточно серьезно отличаются. Например, в основном вибронном состоянии в случае затененной равновесной конфигурации имеются вращательные электродипольные переходы (так называемые запрещенные переходы [27]), а в случае шахматной конфигурации они отсутствуют. В основном отличие связано с тем, что поведение мультиплетов для преобразований  $I$  и  $\sigma^{(xy)}$ , которыми отличаются точечные группы в этих случаях, задается хорошими квантовыми числами.

Сшивая группы  $K_{72}$  и  $\pi_6$  (необходимые корреляции даны в табл. 11.2), имеем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткой молекулы

$$6A_3, 10A_4, 8T_1, 3T_3, 1T_4. \quad (11.6)$$

Заметим, что набор ядерных статистических весов жесткой и нежесткой молекулы аналогичен случаю шахматной конфигурации. Теперь, сшивая группы  $D_{3h}$  и  $K_{72}$ , получаем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{рол} = A'_1$  на рис. 11.2. Торсионное движение метильных волчков задается элементами вращательной группы  $B_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^2, c_3^2 \times c_3^1)$ . Инверсионные дублеты остаются нерасщепленными, и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $M_{36}$  группы  $K_{72} \times C_i$ :

$$M_{36} = A_6 \times D_3, \quad (11.7)$$

где группу  $A_6$  можно представить в виде  $B_3 \wedge C_2$ . В основе такого представления лежит соотношение (11.2). Неприводимые представления группы  $A_6$  обозначаются аналогично изоморфной ей группе  $D_3$ . Мультиплеты группы  $K_{72}$ , отвечающие одному торсионно-вращательному уровню, образуют нерасщепленные блоки. Это обусловлено тем, что торсионное движение смешивает лишь часть независимых равновесных конфигураций. Поэтому ядерный статистический вес торсионно-вращательного уровня равен сумме весов уровней этого блока. Все описываемые группой  $A_6 \times D_3$  расщепления вращательных уровней обусловлены эффектом  $k$ -удвоения, существующим уже в модели жесткой молекулы, и эффектом внутреннего вращения. Отсутствующая на рис. 11.2 картина уровней для представлений  $A_1, A_2$  группы  $D_\infty$  легко получается из картины уровней для представления  $E_6$  этой группы.

Таблица 11.2

Корреляции для нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  с точечной группой  $D_{3h}$ 

$\pi_6$	$K_{72}$	$C_2$	$A_6$	$A_6 \times D_3$	$K_{72} \times C_i$
$[1^6]$	$A_4$	$A$	$A_1, E$	$A_1 \times A_1$	$A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E^{(-)}$
$[2^3]$	$A_3 + T_4$	$B$	$A_2, E$	$A_1 \times A_2$	$A_2^{(-)}, A_4^{(-)}, E^{(+)}$
$[21^4]$	$A_3 + T_1$			$A_1 \times E$	$T_3^{(-)}, T_4^{(+)}$
$[2^2 1^2]$	$A_4 + T_1 + T_3$			$A_2 \times A_1$	$A_1^{(-)}, A_3^{(-)}, E^{(+)}$
				$A_2 \times A_2$	$A_2^{(+)}, A_4^{(+)}, E^{(-)}$
				$A_2 \times E$	$T_3^{(+)}, T_4^{(-)}$
				$E \times A_1$	$T_4^{(\pm)}$
				$E \times A_2$	$T_3^{(\pm)}$
				$E \times E$	$T_1^{(\pm)}, T_2^{(\pm)}$

$D_{3h}$	$K_{72}$
$A'_1$	$A_1, A_3, T_4$
$A'_2$	$E, T_3$
$A''_1$	$A_2, A_4, T_3$
$A''_2$	$E, T_4$
$E'$	$T_1, T_2, T_4$
$E''$	$T_1, T_2, T_3$

Примечание. Для группы перестановок указаны координатные схемы Юнга.

Из цепочки групп следует, что эффективные операторы физических величин в группе  $A_6 \times D_3$  реализуют представления  $A_1 \times A_1$  и  $A_2 \times A_1$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. Эффективный гамильтониан имеет тип  $A_1 \times A_1$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $A_2 \times A_1$ . Соответственно, электродипольные правила отбора принимают вид

$$A_1 \times \Gamma \leftrightarrow A_2 \times \Gamma, \quad E \times \Gamma \leftrightarrow E \times \Gamma, \quad (11.8)$$

где  $\Gamma = A_1, A_2, E$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $D_3$ .

Для нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  поведение мультиплетов относительно преобразований  $I$  и  $\sigma^{(xy)}$ , которыми отличаются расширенные точечные группы  $K_{72}$  и  $G_{72}$ , уже не задается хорошими квантовыми числами. Другими словами, в стационарных состояниях такое поведение становится неопределенным. Тем не менее классификации уровней энергии в рамках этих групп достаточно различаются, чтобы сделать выбор в пользу затененной или шахматной равновесной конфигурации, исходя из анализа только спектра поглощения высокого разрешения. На-

пример, в основном вибронном состоянии нежесткой молекулы с затененной равновесной конфигурацией есть запрещенные электродипольные переходы (как чисто вращательные переходы они имеются и для жесткой молекулы). Причем реализуются оба типа переходов в электродипольных правилах отбора (11.8). В случае шахматной равновесной конфигурации такие переходы отсутствуют для жесткой молекулы, но возникают для нежесткой молекулы вследствие появления неопределенности в поведении мультиплетов относительно операции инверсии  $I$  (в стационарных состояниях волновые функции  $g$ - и  $u$ -типа смешиваются). Однако из имеющихся в (9.33) аналогично (11.8) двух возможных классов переходов реализуется только второй.

Такое различие обусловлено тем, что при замене  $I \leftrightarrow \sigma^{(xy)}$  достаточно серьезно меняется геометрическая группа, описывающая реальную структуру уровней. Для затененной конфигурации это группа  $M_{36} = A_6 \times D_3$ , а для шахматной конфигурации — группа  $H_{36} = B_6 \times D_3$  (отметим, что при изменении выбора равновесной конфигурации меняется ориентация осей  $U_2$  группы  $D_3$ , но здесь это неважно). Если в группе  $H_{36}$  группы  $B_6$  и  $D_3$  независимо описывают торсионное движение и вращение молекулы как целого (см. раздел 9.3), то для группы  $M_{36}$  ситуация другая, так как группа  $A_6$  содержит операцию  $C_2^{(z)} = \sigma^{(xy)}i$  вращения молекулы как целого. Это ведет к изменениям в результатах сшивок и, соответственно, к существенным изменениям в классификации.

### 11.3. Операторы физических величин молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$

Полный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  задается тремя неприводимыми представлениями группы  $B_3$ , изоморфной циклической группе  $C_3$ , причем

$$(c_3^1 \times c_3^2)|0\rangle = |0\rangle, (c_3^1 \times c_3^2)|\pm 1\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1\rangle, \quad (11.9)$$

где  $\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$ . В силу свойств полупрямого произведения

$$C_2^{(z)}|0\rangle = a|0\rangle, C_2^{(z)}|1\rangle = b|-1\rangle, \quad (11.10)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Для основного состояния надо выбрать  $a = 1$ . Значение  $b$  всегда можно положить равным 1, ибо в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов  $|\pm 1\rangle$ . Орты  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  принадлежат вещественному и паре комплексно-сопряженных представлений. Поэтому действие оператора обращения времени можно выбрать в виде

$$T|0\rangle = |0\rangle, T|1\rangle = |-1\rangle. \quad (11.11)$$

Из (11.9)—(11.10) следует, что орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $A_6$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — к представлению  $E$ . Причем операции группы  $D_3$  не действуют на эти орты.

Вращательные орты задаются преобразованиями группы  $D_6 = C_2 \times D_3$ . Соответственно, в группе  $A_6 \times D_3$  эти орты преобразуются по представлениям

$(A_1, A_2) \times (A_1, A_2, E)$ . В итоге получаем в табл. 11.3 разбиение базисных торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $M_{36}$  (вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $C_2 \times D_3$ ). Разбиение вращательных ортов  $|J, k\rangle$  по неприводимым представлениям группы  $D_3$  взято из табл. 8.4, где надо выбрать  $\omega = (-1)^{J+k}$ , так как в данном случае одна из осей второго порядка группы  $D_3$  совпадает с осью  $y$ . Для перехода к группе  $C_2 \times D_3$  надо просто учесть, что орты с четным и нечетным значением квантового числа  $k$  относятся соответственно к представлениям  $a$  и  $b$  группы  $C_2$ . Подчеркнем, что это разбиение согласуется с полученной классификацией уровней энергии. Именно требованием такого согласования обусловлен выбор  $a = 1$  в (11.10).

Таблица 11.3

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $A_6 \times D_3$**

$A_6 \times D_3$	Базисные орты
$A_1 \times A_1$	$ 0\rangle \times A_{1a}$
$A_1 \times A_2$	$ 0\rangle \times A_{2a}$
$A_1 \times E$	$ 0\rangle \times E_a$
$A_2 \times A_1$	$ 0\rangle \times A_{1b}$
$A_2 \times A_2$	$ 0\rangle \times A_{2b}$
$A_2 \times E$	$ 0\rangle \times E_b$
$E \times A_1$	$ \pm 1\rangle \times A_{1a},  \pm 1\rangle \times A_{1b}$
$E \times A_2$	$ \pm 1\rangle \times A_{2a},  \pm 1\rangle \times A_{2b}$
$E \times E$	$ \pm 1\rangle \times E_a,  \pm 1\rangle \times E_b$

Группы  $M_{36}$  и  $H_{36}$  изоморфны и имеют по девять неэквивалентных унитарных неприводимых представлений. Однако, как видно из табл. 11.3 и 9.6, торсионно-вращательные уровни энергии молекулы диметилацетилена в основном вибронном состоянии реализуют все девять неприводимых представлений группы  $M_{36}$  и лишь шесть неприводимых представлений группы  $H_{36}$ . Это одно из серьезных следствий, возникающих из-за различия в симметрии равновесных конфигураций, положенных в основание построения геометрических групп  $M_{36}$  и  $H_{36}$ .

Торсионные части в операторах физических величин будут строиться на основе оператора координатного спина  $\mathbf{e}$ . Будем считать, что

$$e_3|0\rangle = 0, \quad e_3|\pm 1\rangle = \pm|\pm 1\rangle. \quad (11.12)$$

Используя свойства симметрии торсионных ортов при преобразованиях группы  $A_6$  и операции  $T$ , имеем, что  $e_3$  — это  $t$ -нечетный оператор, преобразующийся по представлению  $A_2$  группы  $A_6$ , а  $e_1, e_2$  —  $t$ -четные операторы, преобразующиеся

по представлению  $E$ . Полный набор независимых самосопряженных операторов включает произведения компонент  $e$  суммарной степени не выше второй, и его свойства симметрии аналогичны приведенным в табл. 9.4 с точностью до замены группы  $H_6$  на  $A_6$ . Понятно, что операции группы  $D_3$  не действуют на эти операторы.

Эффективный гамильтониан молекулы диметилацетилена в группе  $A_6 \times D_3$  преобразуется согласно представлению  $A_1 \times A_1$ . Так как вращательные операторы реализуют лишь представления  $A_1$  и  $A_2$  группы  $A_6$ , то для эффективного гамильтониана возможны только две торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, (A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \quad (11.13)$$

что позволяет написать для него полное выражение в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2) \times A_{1a} + e_3 \times A_{1b}. \quad (11.14)$$

Каждый член гамильтониана есть комбинация компонент углового момента в ПСК симметрии  $A_{1a}$  или  $A_{1b}$  в группе  $C_2 \times D_3$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов. Поскольку гамильтониан  $t$ -четен, то вращательные комбинации типа  $A_{1a}$  должны быть  $t$ -четными, а типа  $A_{1b}$  —  $t$ -нечетными. Расписывая выражение (11.14), получаем

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(A_{1a})} + H_{2n+3}^{(A_{1b})}). \quad (11.15)$$

В правой части верхний индекс  $u$  вклада в гамильтониан определяет тип неприводимого представления группы  $C_2 \times D_3$ , по которому преобразуются комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. Данные вклады имеют вид

$$H_{2n}^{(A_{1a})} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,6t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (11.16)$$

$$H_{2n+3}^{(A_{1b})} = \sum_{p,s,t} i \hat{d}_{2p,2s,6t+3} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}). \quad (11.17)$$

Здесь  $p+s+3t=n$  для заданного  $n$ , а параметры  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  из-за учета торсионного движения являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными спиновыми операторами:

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^{(2)}, \quad \hat{d} = de_3, \quad (11.18)$$

где  $c^{(k)}$  и  $d$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Для шахматной равновесной конфигурации эффективный гамильтониан по сравнению с (11.14) имеет более простой вид (9.31). То есть каждый вклад в гамильтониан является определенной комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A_1$  в группе  $D_3$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов  $I, e_3^2$ . По-

скольку гамильтониан  $t$ -четен, то вращательные комбинации должны быть  $t$ -четными и выражение (9.31) можно записать в виде  $H = H_I + H_{II}$ , где

$$H_I = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,6t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (11.19)$$

$$H_{II} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n+4}, \quad H_{2n+4} = \sum_{p,s,t} i \hat{c}_{2p,2s+1,6t+3} J^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}), \quad (11.20)$$

$p + s + 3t = n$  для заданного  $n$ , а параметры  $\hat{c}$  являются  $t$ -четными операторами (9.32).

Хорошо видно, что эффективный гамильтониан нежесткой молекулы диметил-ацетилена в основном вибронном состоянии качественно отличается в случаях затененной и шахматной равновесных конфигураций. Действительно, для затененной конфигурации гамильтониан включает три независимых торсионных оператора, а для шахматной конфигурации всего два. Это обусловлено тем, что в торсионно-вращательном пространстве не совпадает действие элементов геометрических групп  $A_6 \times D_3$  и  $B_6 \times D_3$ . Из-за появления для затененной конфигурации в гамильтониане дополнительного  $t$ -нечетного торсионного оператора  $e_3$  этот гамильтониан содержит вращательные комбинации нечетной суммарной степени по компонентам углового момента. Отметим, что чисто торсионный гамильтониан имеет один и тот же вид для обеих равновесных конфигураций:

$$H_{\text{торс}} = c_{000}^{(1)} I + c_{000}^{(2)} e_3^2. \quad (11.21)$$

Этот гамильтониан включает два торсионных оператора и, соответственно, две спектроскопические константы. Так и должно быть, поскольку согласно классификациям каждый вращательный уровень из-за торсионного движения расщепляется на два подуровня.

Подчеркнем, что эффективные гамильтонианы (11.14) и (9.31) включают все торсионно-вращательные взаимодействия, допускаемые симметрией внутренней динамики молекулы, и их корректность ограничивается только правильностью выбора этой симметрии. Достоинством гамильтонианов является также операторность их формулировки не только по вращательному, но и по торсионному движению. В частности, это позволяет значительно упростить решение задачи о редукции эффективного гамильтониана.

Редуцированная форма эффективного гамильтониана, переход к которой осуществляется путем унитарных преобразований исходного гамильтониана [23], применяется при решении обратной спектроскопической задачи. Генераторы этих преобразований должны обладать в группе  $M_{36}$  или  $H_{36}$  теми же свойствами симметрии, что и гамильтониан, и поэтому формируются на основе таких же торсионно-вращательных структур. Однако в отличие от гамильтониана генераторы являются  $t$ -нечетными. Все торсионные операторы, входящие в операторы физических величин, коммутируют между собой. Отсюда следует, что уменьшить число торсионных операторов в эффективном гамильтониане путем унитарных преобразований в торсионном пространстве невозможно. Поэтому остается только редукция гамильтониана во вращательном пространстве.

Для затененной равновесной конфигурации генераторы унитарных преобразований записываются в виде

$$S_{2n+7}^{(A_1a)} = \sum_{p,s,t} i\hat{s}_{2p, 2s+1, 6t+6}(I, e_3^2)J^{2p}J_z^{2s+1}(J_+^{6t+6} - J_-^{6t+6}), \quad (11.22)$$

$$S_{2n+4}^{(A_1b)} = \sum_{p,s,t} \hat{s}_{2p, 2s+1, 6t+3}(e_3)J^{2p}J_z^{2s+1}(J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}), \quad (11.23)$$

где  $p + s + 3t = n$ , а в круглых скобках стоят торсионные операторы, от которых линейно зависят параметры  $\hat{s}$ . Используя свободу в выборе констант в генераторах (11.22)—(11.23), можно, например, привести выражения (11.16), (11.17) к виду

$$H_{2n}^{(A_1a)} = \sum_{p,t} \hat{c}_{2p,6t}J^{2p}(J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (11.24)$$

$$H_{2n+3}^{(A_1b)} = \sum_{p,t} i\hat{d}_{2p,6t+3}J^{2p}(J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}), \quad (11.25)$$

где  $p + 3t = n$ . В результате унитарных преобразований убраны члены, содержащие  $J_z^{2s}$  с  $s \geq 1$ .

Для шахматной равновесной конфигурации генераторы унитарных преобразований записываются в виде

$$S_{I, 2n+7} = \sum_{p,s,t} i\hat{s}_{2p, 2s+1, 6t+6}(I, e_3^2)J^{2p}J_z^{2s+1}(J_+^{6t+6} - J_-^{6t+6}), \quad (11.26)$$

$$S_{II, 2n+3} = \sum_{p,s,t} \hat{s}_{2p, 2s, 6t+3}(I, e_3^2)J^{2p}J_z^{2s}(J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}). \quad (11.27)$$

Используя свободу в выборе констант в этих генераторах, можно, например, полностью убрать вклад  $H_{II}$  в эффективный гамильтониан, а вклад  $H_I$  привести к виду

$$H_I = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,t} \hat{c}_{2p,6t}J^{2p}(J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (11.28)$$

где  $p + 3t = n$ . В полученной редуцированной форме члены четной степени по компонентам углового момента совпадают для обеих равновесных конфигураций, но только для затененной конфигурации имеется вклад (11.25) с членами нечетной степени по компонентам углового момента.

В случае затененной равновесной конфигурации для торсионно-вращательного оператора электродипольного момента допустимы две торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}. \quad (11.29)$$

Его компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются торсионными операторами. Направляющие косинусы следующим образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $A_6 \times D_3$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_1 \times A_2, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow A_2 \times E_1, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow A_2 \times E_2. \quad (11.30)$$

Компоненты представления  $E$  группы  $D_3$  задаются соотношениями  $U_2^{(y)}E_1 = E_1$  и  $U_2^{(y)}E_2 = -E_2$ , где  $U_2^{(y)}$  — ось второго порядка группы  $D_3$ . Согласно первой структуре в (11.29) имеем

$$\mu_\alpha = (I, e_3^2) \times (\lambda_{\alpha y} E_{1a} + \lambda_{\alpha x} E_{2a}) + (I, e_3^2) \times \lambda_{\alpha z} A_{2b}. \quad (11.31)$$

То есть вклады в оператор электродипольного момента являются вращательными комбинациями вида  $\lambda_{\alpha y} E_{1a} + \lambda_{\alpha x} E_{2a}$  или  $\lambda_{\alpha z} A_{2b}$ , а параметры перед этими комбинациями линейно зависят от коррелирующих с ними по симметрии  $t$ -четных торсионных операторов  $I, e_3^2$ . Так как электродипольный момент  $t$ -четен, то и вращательные комбинации должны быть  $t$ -четными. Соответственно, согласно второй структуре в (11.29) имеем

$$\mu_\alpha = e_3 \times (\lambda_{\alpha y} E_{1b} + \lambda_{\alpha x} E_{2b}) + e_3 \times \lambda_{\alpha z} A_{2a}, \quad (11.32)$$

где параметры перед вращательными комбинациями  $\lambda_{\alpha y} E_{1b} + \lambda_{\alpha x} E_{2b}$  и  $\lambda_{\alpha z} A_{2a}$  зависят уже от  $t$ -нечетного торсионного оператора  $e_3$ . Понятно, что и вращательные комбинации должны быть  $t$ -нечетными. Из выражений (11.31), (11.32) следует, что электродипольный момент обусловлен торсионно-вращательным искажением молекулы. Это приводит к возникновению запрещенных переходов. Причем реализуются оба правила отбора в (11.8), что согласуется с классификацией уровней энергии на рис. 11.2.

Согласно (9.33) электродипольные правила отбора для шахматной равновесной конфигурации аналогичны (11.8). Так как в группе  $B_6$  вращательные операторы относятся только к представлению  $A_1$ , то для электродипольного момента возможна лишь вторая из двух структур в (11.29). Соответственно, получаем

$$\mu_\alpha = e_3 \times (\lambda_{\alpha x} E_1 + \lambda_{\alpha y} E_2) + e_3 \times \lambda_{\alpha z} A_2, \quad (11.33)$$

где компоненты представления  $E$  группы  $D_3$  определяются уже соотношениями  $U_2^{(x)}E_1 = E_1$  и  $U_2^{(x)}E_2 = -E_2$ . Из (11.33) нетрудно видеть, что реализуется только второй тип правил отбора в (9.33). Это согласуется с классификацией уровней энергии на рис. 9.5.

#### 11.4. Некоторые выводы

1. Молекула диметилацетилена  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  в основном электронном состоянии имеет два тождественных волчка  $\text{CH}_3$ , чьи оси внутреннего вращения совпадают с осью линейного углеродного остова. Потенциальный барьер этого вращения очень низкий, а возможными равновесными конфигурациями являются шахматная и затененная. Хотя точечные группы и расширенные точечные группы для обеих равновесных конфигураций изоморфны, они отличаются геометрической интерпретацией своих элементов, что приводит к заметным изменениям в описании спектра нежесткой молекулы. Эти изменения достаточны, чтобы сделать выбор в пользу затененной или шахматной равновесной конфигурации, исходя из анализа спектра поглощения высокого разрешения.

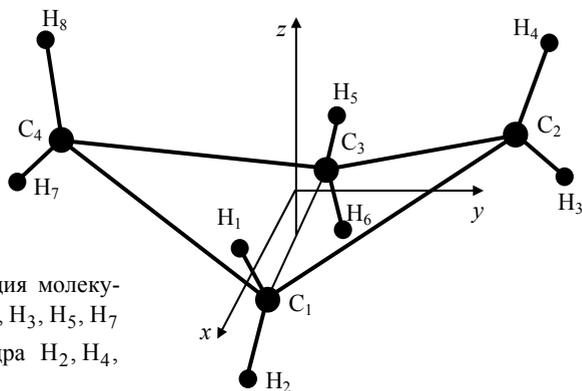
2. Рассмотрение в [8] проблемы определения вида равновесной конфигурации нежесткой молекулы диметилацетилена  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  в основном электронном состоянии на основе ее наблюдаемого спектра привело к выводу, что для этого необходим анализ не только спектра поглощения, но и спектра комбинационного рассеяния. Однако при этом внутреннее движение молекулы характеризовалось MS-группой  $G_{36}$ . Поскольку MS-группа по своему определению не может содержать информации о геометрии молекулы, то она оказывается одной и той же при выборе как шахматной, так и затененной равновесной конфигурации. То есть MS-группа не различает такие варианты, что уже является источником возможных ошибок. Кроме того, при работе с этой группой для молекул с двумя тождественными волчками на линейном остове возникают идеологические трудности при разделении торсионного движения и поворота молекулы как целого вокруг линейного остова. В результате отдельные чисто координатные движения (вращательное, торсионное и колебательное) описываются с помощью двузначных волновых функций. Поэтому MS-группа  $G_{36}$  заменяется ее двойной группой  $G_{36}(EM)$  (более детально этот вопрос будет изложен в разделах 14.7 и 14.8). Естественно, такая картина физически некорректна, так как согласно фундаментальным принципам квантовой механики координатные движения могут описываться только однозначными волновыми функциями [4]. Обе указанные причины и приводят к неправильному выводу в [8].

## Глава 12

### МОЛЕКУЛЫ С ПСЕВДОВРАЩЕНИЯМИ ОБМЕННОГО ТИПА

#### 12.1. Расширенные точечные группы

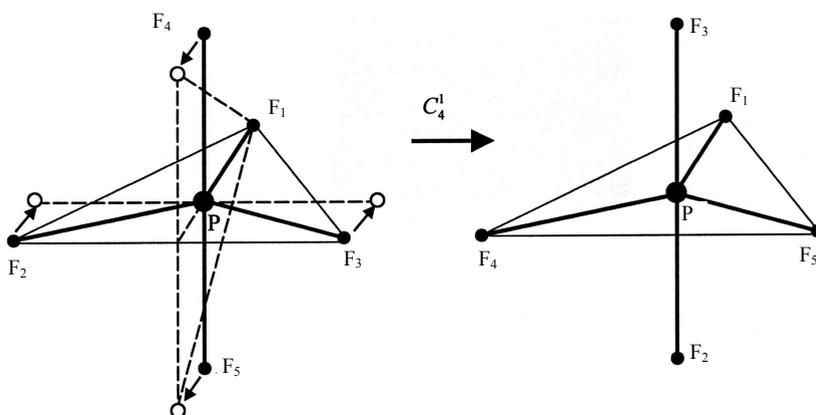
Нежесткие движения, которые в расширенной точечной группе задаются операциями вращения молекулы как целого, мы будем называть *псевдовращениями*. Рассмотрим сначала такое движение на примере молекулы циклобутана  $C_4H_8$ . Эта молекула имеет четырехчленный цикл, образованный ядрами углерода. В показанной на рис. 12.1 ее равновесной конфигурации, отвечающей точечной группе  $D_{2d}$  [38], цикл является неплоским и ядра H расположены геометрически неэквивалентно. Поэтому получаем ярко выраженное нежесткое движение, геометрия которого качественно представляется следующим образом. Сначала с помощью движений ядер вдоль оси  $z$  приходим к промежуточной конфигурации с плоским циклом (ядра  $C_1, C_3$  и  $C_2, C_4$  вместе со связанными с ними ядрами H движутся вверх и вниз соответственно) и геометрически эквивалентным расположением тождественных ядер, лежащей выше равновесной примерно на  $500\text{ см}^{-1}$  [38]. В промежуточной конфигурации происходит поворот молекулы через нулевой барьер вокруг оси  $z$  на угол  $\pi/2$ . Далее ядра продолжают движения вдоль оси  $z$  и попадают в свои новые положения в равновесной конфигурации. Благодаря повороту пространственное положение равновесной конфигурации сохраняется. То есть нежесткое движение относится к обменному типу. Расширенная точечная группа определяется геометрической симметрией промежуточной конфигурации и имеет вид  $D_{4h}$ , причем нежесткие переходы задаются операциями  $C_4^1$  и  $C_4^3$  вращения молекулы как целого вокруг оси  $z$ .



**Рис. 12.1.** Равновесная конфигурация молекулы циклобутана  $C_4H_8$  (ядра  $H_1, H_3, H_5, H_7$  называются экваториальными, а ядра  $H_2, H_4, H_6, H_8$  — аксиальными)

При этом происходит обмен местами ядер С и экваториальных ядер Н с аксиальными. Барьер для такого движения перехода обусловлен искажением равновесной конфигурации по сравнению с промежуточной.

Намного более сложной является ситуация с движением, называемым *псевдovращением Берри*, имеющим место в молекуле пентафторида фосфора  $\text{PF}_5$ . Ее равновесная конфигурация принадлежит точечной группе  $D_{3h}$  и приведена на рис. 12.2. В этой конфигурации ядра F имеют два неэквивалентных положения — в плоскости треугольника (экваториальное) и на прямой, перпендикулярной этой плоскости (аксиальное). Твердо установлен тот факт [21], что нежесткое движение, называемое псевдovращением Берри, переводит ядра F из экваториального положения в аксиальное и наоборот. В движении, показанном на рис. 12.2, экваториальное ядро  $F_1$  сохраняет свое положение, а остальные четыре ядра F проходят через промежуточную конфигурацию с точечной группой симметрии  $C_{4v}$  с одновременным поворотом молекулы как целого на угол  $\pi/2$  вокруг оси псевдovращения  $C_4$  (оси  $F_1P$ ). В промежуточной конфигурации участвующие в нежестком движении ядра F занимают геометрически эквивалентные положения. Благодаря повороту на угол  $\pi/2$  равновесная конфигурация сохраняет свое положение в пространстве и псевдovращение относится к обменному типу. Барьер для такого движения обусловлен различием в энергии равновесной и промежуточной конфигураций.



**Рис. 12.2.** Исходная (слева) и конечная (справа) равновесные конфигурации молекулы  $\text{PF}_5$ , связанные движением псевдovращения Берри вокруг оси  $F_1P$  (слева стрелками показано движение ядер F через промежуточную конфигурацию симметрии  $C_{4v}$ , без учета поворота молекулы на угол  $\pi/2$  вокруг оси  $F_1P$ )

Важной особенностью нежесткой молекулы  $\text{PF}_5$  является наличие в ней целых трех эквивалентных осей псевдovращения, проходящих через три вершины экваториального треугольника. В результате возникают *три эквивалентные* промежуточные конфигурации, занимающие различные пространственные положения, что приводит к очень сложному внутреннему движению с переходами между двадцатью независимыми равновесными конфигурациями. Естественно, что группа симметрии  $C_{4v}$ , описывающая переход только через одну промежуточную конфигурацию, не включает точечную группу  $D_{3h}$  в качестве своей подгруппы и не может рассматриваться как расширенная точечная группа. Поэтому необходимо решить весьма нетривиальную

задачу построения геометрической группы, учитывающей все три оси псевдотвращения. Это будет сделано в разделе 12.4. Более простая динамика с одной осью псевдотвращения Берри рассматривается в разделе 12.3 на примере молекул  $\text{XPF}_4$ , где группа X (в частности,  $\text{CH}_3$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) замещает один из экваториальных атомов F.

## 12.2. Молекула циклобутана $\text{C}_4\text{H}_8$

Для основного изотопа  $^{12}\text{C}$  ядра углерода спин равен нулю. В этом случае в качестве группы перестановок тождественных ядер молекулы без ущерба для общности анализа можно использовать группу перестановок  $\pi_8$  ядер водорода. Сшивая эту группу с точечной группой  $D_{2d}$  равновесной конфигурации (необходимые корреляции даны в табл. 12.1), получаем следующие разрешенные координатные мультиплеты жесткой молекулы:

$$55A_1, 15A_2, 21B_1, 45B_2, 60E. \quad (12.1)$$

Таблица 12.1

Таблицы корреляции для молекулы циклобутана  $\text{C}_4\text{H}_8$ 

$\pi_8$	$D_{2d}$	$D_{2d} \times C_i$	$D_4$	$D_\infty$	$D_4$
$[1^8]$	$A_1$	$A_1^{(+)}, B_1^{(-)}$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$[21^6]$	$A_1 + 2B_2 + 2E$	$A_1^{(-)}, B_1^{(+)}$	$B_2$	$A_2$	$A_2$
$[2^21^4]$	$5A_1 + A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 4E$	$A_2^{(+)}, B_2^{(-)}$	$A_2$	$E_{2n+1}$	$E$
$[2^31^2]$	$3A_1 + 3A_2 + B_1 + 5B_2 + 8E$	$A_2^{(-)}, B_2^{(+)}$	$B_1$	$E_{4n+2}$	$B_1 + B_2$
$[2^4]$	$5A_1 + A_2 + 3B_1 + B_2 + 2E$	$E^{(\pm)}$	$E$	$E_{4n+4}$	$A_1 + A_2$

$\pi_8$	$D'_4 \times C_I$
$[1^8]$	$A_{1g}$
$[21^6]$	$A_{2u} + B_{1g} + B_{2u} + E_g + E_u$
$[2^21^4]$	$4A_{1g} + A_{1u} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + 2E_g + 2E_u$
$[2^31^2]$	$A_{1u} + 2A_{2g} + 3A_{2u} + 2B_{1g} + B_{1u} + 3B_{2u} + 4E_g + 4E_u$
$[2^4]$	$5A_{1g} + A_{1u} + B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + E_g + E_u$

$D'_4 \times C_I$	$D_{2d}$
$A_{1g}, B_{2u}$	$A_1$
$A_{1u}, B_{2g}$	$B_1$
$A_{2g}, B_{1u}$	$A_2$
$A_{2u}, B_{1g}$	$B_2$
$E_g, E_u$	$E$

$H_2 \times D'_4$	$D_4$
$A_{1s}, B_{2a}$	$A_1$
$A_{1a}, B_{2s}$	$B_2$
$A_{2s}, B_{1a}$	$A_2$
$A_{2a}, B_{1s}$	$B_1$
$E_s, E_a$	$E$

$H_2 \times D'_4$	$D'_4 \times C_I \times C_i$
$\Gamma_s$	$\Gamma_g^{(+)}, \Gamma_u^{(-)}$
$\Gamma_a$	$\Gamma_g^{(-)}, \Gamma_u^{(+)}$

Теперь типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваем с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left(\Gamma_{\text{мультиплет}}\right)_{D_{2d} \times C_i} = \underbrace{\left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{D_{2d}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{D_{2d}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{D_{2d} \times C_i}}_{\text{}} \quad (12.2)$$

где представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_{\infty}$  жесткого симметричного волчка следуют из связи групп  $D_{\infty}$  и  $D_{2d} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_4 = (E, C_2, 2C_4 = 2S_4i, 2U_2, 2\bar{U}_2 = 2\sigma_d i)$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, приведенную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  на рис. 12.3. Расщепления инверсионных дублетов отсутствуют, и реальная структура уровней задается вращательной группой  $D_4$ .

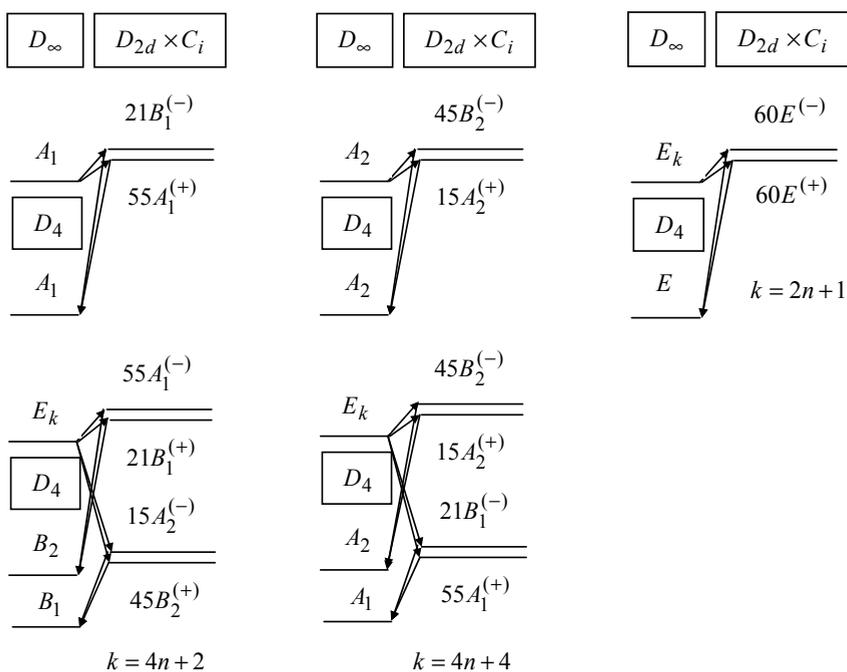


Рис. 12.3. Классификация уровней энергии жесткой молекулы  $^{12}\text{C}_4\text{H}_8$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Эффективный оператор любой физической величины, описывающей внутримолекулярное движение, принадлежит координатной схеме Юнга [8] группы  $\pi_8$  и, как следствие, представлению  $A_1$  группы  $D_{2d}$ . Переходя к группе  $D_4$ , получаем представления  $A_1$  и  $B_2$  соответственно для величин, инвариантных относительно операции  $i$  и меняющих знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан

имеет тип  $A_1$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $B_2$ . Поэтому электродипольные правила отбора имеют вид

$$A_1 \leftrightarrow B_2, \quad A_2 \leftrightarrow B_1, \quad E \leftrightarrow E. \quad (12.3)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента в невырожденном вибронном состоянии по оси  $\alpha$  НСК представляется в виде (8.8). Учитывая разбиение  $\lambda_{\alpha i}$  по неприводимым представлениям группы  $D_4$

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E, \quad (12.4)$$

имеем равенство нулю не связанного со слабым вращательным искажением молекулы главного вклада в (8.8), как и должно быть. Действительно, уже из простых геометрических соображений ясно, что в равновесной конфигурации нет постоянного электродипольного момента.

Для учета псевдovращения требуется ввести в цепочку расширенную точечную группу  $D_{4h}$  (см. раздел 12.1), которую можно записать в виде

$$D_{4h} = D'_4 \times C_i, \quad (12.5)$$

где  $D'_4 = (E, C_2, 2C'_4, 2U_2, 2\bar{U}'_2)$ . Все элементы группы  $D_{4h}$  относятся к обменному типу, и поэтому группа  $D'_4$  отличается от группы  $D_4$ , так как элементы классов  $2C_4$  и  $2\bar{U}'_2$  последней относятся к необменному типу. Нежесткое движение задается элементами обменного типа  $C_4^1$  и  $C_4^3$ , образующими класс  $2C'_4$  группы  $D'_4$ . Отметим, что промежуточная конфигурация, в отличие от равновесной, обладает центром инверсии.

Из шивки групп  $\pi_8$  и  $D_{4h}$  имеем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткой молекулы:

$$34 A_{1g}, \quad 9 A_{1u}, \quad 6 A_{2g}, \quad 21 A_{2u}, \quad 24 B_{1g}, \quad 9 B_{1u}, \quad 12 B_{2g}, \quad 21 B_{2u}, \quad 30 E_g, \quad 30 E_u. \quad (12.6)$$

Сшивая далее геометрические группы  $D_{4h}$  и  $D_{2d}$ , получаем картину расщеплений уровней жесткой молекулы в произвольном вибронном состоянии при учете нежесткого движения, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  на рис. 12.4. Так как нежесткое движение задается вращательными преобразованиями в группе  $D_{4h}$ , то инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней определяется вращательной подгруппой  $H_2 \times D'_4$  группы  $D_{4h} \times C_i$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $H_2 = (E, I_i)$  обозначаются  $s$  и  $a$ .

Эффективный оператор любой физической величины, описывающей внутреннее движение нежесткой молекулы, относится к представлению  $A_{1g}$  группы  $D_{4h}$ . Как следствие, в группе  $H_2 \times D'_4$  получаем представления  $A_{1s}$  и  $A_{1a}$ , являющиеся соответственно величинами, инвариантными относительно операции инверсии  $i$  и меняющими знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан имеет тип

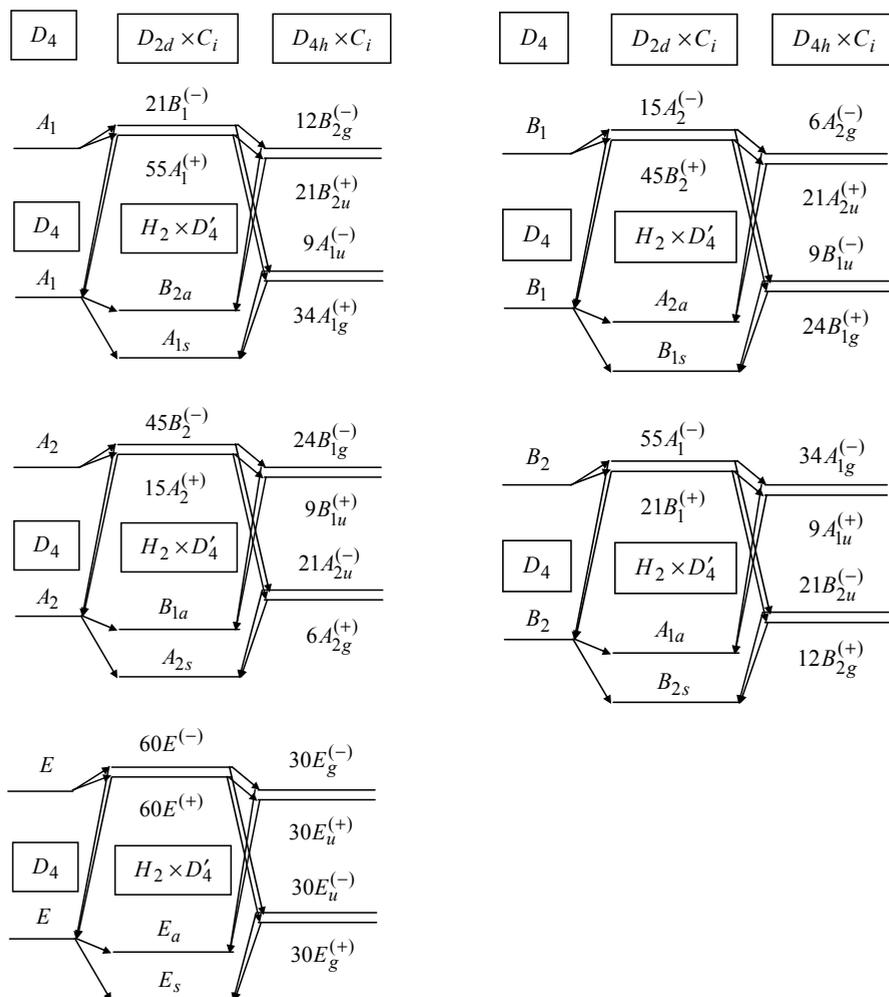


Рис. 12.4. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы  $^{12}\text{C}_4\text{H}_8$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

$A_{1s}$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $A_{1a}$ . Отсюда следуют электродипольные правила отбора

$$\Gamma_s \leftrightarrow \Gamma_a, \quad (12.7)$$

где  $\Gamma$  — сохраняющееся при электродипольном переходе неприводимое представление группы  $D'_4$ .

Построим функциональное пространство для описания всего спектра возбуждений нежесткого движения молекулы циклобутана в электронном состоянии типа  $A_{1g}$ . Для этого надо выписать полный набор базисных ортов и определить их поведение

относительно преобразований группы  $H_2 \times D'_4$ . Используем то, что группа  $D'_4$  представляется в виде

$$D'_4 = C_4 \wedge U_2, \quad (12.8)$$

где  $U_2 = (E, U_2^{(x)})$ . Важно, что в циклической группе  $C_4$  нежесткое движение задается только элементами  $C_4^1$  и  $C_4^3$ , в то время как элемент  $C_4^2$  определяет обычное вращение молекулы. Различаются они тем, что элементы  $C_4^1$  и  $C_4^3$  переводят молекулу в независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала, тогда как элемент  $C_4^2$  оставляет молекулу в исходном минимуме. В данном случае нельзя указать подгруппу расширенной точечной группы, включающую только элементы псевдovращения. Для разделения вращательного и псевдovращательного движений базисные псевдovращательные орты надо строить только из векторов, инвариантных по отношению к действию элемента  $C_4^2$ . Такие векторы входят в число неприводимых представлений  $A$  и  $B$  группы  $C_4$ , и их можно записать в виде  $|4n\rangle$  и  $|4n+2\rangle$  соответственно, где  $n$  — любое целое число (включая ноль), причем

$$C_4^1 |m\rangle = \exp(im\pi/2) |m\rangle. \quad (12.9)$$

Действие элементов фактор-группы  $U_2$  в базисе, задаваемом неприводимыми представлениями группы  $C_4$ , выберем в виде

$$U_2^{(x)} |m\rangle = |-m\rangle. \quad (12.10)$$

Сформируем базисные орты псевдovращения:

$$\begin{aligned} |s_{m=0}\rangle &= |0\rangle, & |s_{m \neq 0}\rangle &= (|m\rangle + |-m\rangle) / \sqrt{2}, \\ |a_{m \neq 0}\rangle &= i(|m\rangle - |-m\rangle) / \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Из выражений (12.9), (12.10) следует, что эти орты для четного  $m$  относятся к следующим неприводимым представлениям группы  $D'_4$ :

$$|s_{4n}\rangle \rightarrow A_1, \quad |a_{4n+4}\rangle \rightarrow A_2, \quad |s_{4n+2}\rangle \rightarrow B_1, \quad |a_{4n+2}\rangle \rightarrow B_2. \quad (12.12)$$

Осталось определить действие на орты (12.11) операции  $Ii$  группы  $H_2$ . Для этого заметим, что

$$Ii = U_2^{(x)} \sigma_d^{(yz)} i. \quad (12.13)$$

Операция  $\sigma_d^{(yz)} i$  также соответствует повороту на угол  $\pi$  вокруг оси  $x$ , но относится к необменному типу и действует только во вращательном пространстве. Поэтому получаем

$$Ii |s_m\rangle = |s_m\rangle, \quad Ii |a_m\rangle = -|a_m\rangle. \quad (12.14)$$

То есть  $s$ - и  $a$ -орты относятся соответственно к представлениям  $s$  и  $a$  группы  $H_2$ . Согласно (12.13) для вращательных базисных ортов операция  $Li$  эквивалентна тождественной операции, что и должно быть. Поэтому вращательные орты относятся к представлению  $s$  группы  $H_2$ , а их поведение относительно преобразований группы  $D'_4$  хорошо известно (благодаря условию  $Li = E$  действие элементов групп  $D_4$  и  $D'_4$  во вращательном пространстве совпадает).

В пределе жесткой молекулы псевдовращение переходит в колебание типа  $B_2$  в группе  $D_{2d}$  [38]. Основное колебательное состояние определяется ортами псевдовращения  $|s_0\rangle$  и  $|a_2\rangle$ . Действительно, тогда функции  $|0, 0\rangle|s_0\rangle$  и  $|0, 0\rangle|a_2\rangle$  принадлежат представлениям  $A_{1s}$  и  $B_{2a}$ , что согласуется с классификацией на рис. 12.4. Однократно возбужденное состояние  $B_2$  определяется ортами псевдовращения  $|s_2\rangle$  и  $|a_4\rangle$ , что согласуется с классификацией для  $\Gamma_{\text{кол}} = B_2$ . Двукратно возбужденное состояние  $B_2 \times B_2 = A_1$  определяется ортами  $|s_4\rangle$  и  $|a_6\rangle$ . Этот ряд возбуждений легко продолжить. В результате получаем разбиение полного набора базисных ортов функционального пространства для интересующих нас возбуждений нежесткого движения. В табл. 12.2 такое разбиение дано для четырех низших псевдовращательных состояний. Отметим, что все результаты по структуре функционального пространства легко переносятся на произвольное невырожденное электронное состояние.

Таблица 12.2

**Разбиение базисных ортов функционального пространства  
четырёх низших псевдовращательных состояний  
по неприводимым представлениям группы  $H_2 \times D'_4$**

$H_2 \times D'_4$	Базисные орты	$H_2 \times D'_4$	Базисные орты
$A_{1s}$	$ s_0\rangle A_1,  s_2\rangle B_1$	$A_{1a}$	$ a_2\rangle B_2,  a_4\rangle A_2$
$A_{2s}$	$ s_0\rangle A_2,  s_2\rangle B_2$	$A_{2a}$	$ a_2\rangle B_1,  a_4\rangle A_1$
$B_{1s}$	$ s_0\rangle B_1,  s_2\rangle A_1$	$B_{1a}$	$ a_2\rangle A_2,  a_4\rangle B_2$
$B_{2s}$	$ s_0\rangle B_2,  s_2\rangle A_2$	$B_{2a}$	$ a_2\rangle A_1,  a_4\rangle B_1$
$E_s$	$ s_0\rangle E,  s_2\rangle E$	$E_a$	$ a_2\rangle E,  a_4\rangle E$

Примечание. Вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D'_4$ .

Полный набор самосопряженных псевдовращательных операторов строится на основе оператора координатного спина  $e$ . Для этого надо найти представление алгебры (7.27) в пространстве векторов  $|m\rangle$  (верхнюю границу по числу  $|m|$  в явном виде устанавливать не будем). Пусть  $e_3$  — диагональный оператор с собственными

значениями  $m$ , а  $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$  — повышающий и понижающий операторы. Из (12.9) легко получить

$$C_4^1 T|m\rangle = \exp(-im\pi/2)T|m\rangle. \quad (12.15)$$

Поэтому можно выбрать

$$T|m\rangle = |-m\rangle. \quad (12.16)$$

На основе свойств симметрии векторов  $|m\rangle$  имеем, что  $e_3$  относится к представлению  $A$  группы  $C_4$  и  $t$ -нечетен, а  $e_+$ ,  $e_-$  — к представлениям  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  соответственно (подобно векторам  $|1\rangle$ ,  $|-1\rangle$ ) и  $Te_+T = e_-$ . В описание входят псевдovращательные операторы лишь типов  $A$  и  $B$ . При их построении в качестве образующих операторов выступают оператор  $e_3$  и относящиеся к представлению  $B$  операторы  $e_+^2$  и  $e_-^2$ . При расширении группы  $C_4$  до  $H_2 \times D_4'$  получаем

$$e_3 \rightarrow A_{2a}, \quad e_+^2 + e_-^2 \rightarrow B_{1s}, \quad i(e_+^2 - e_-^2) \rightarrow B_{2a}. \quad (12.17)$$

Полный набор самосопряженных операторов суммарной степени не выше четвертой по компонентам  $\mathbf{e}$  приведен в табл. 12.3.

Таблица 12.3

#### Полный набор самосопряженных псевдovращательных операторов

$H_2 \times D_4'$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_{1s}$	$I, e_3^2, e_3^4, e_+^4 + e_-^4$	—
$A_{2a}$	$i(e_+^4 - e_-^4)$	$e_3, e_3^3$
$B_{1s}$	$e_+^2 + e_-^2, [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+$	$i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+$
$B_{2a}$	$i(e_+^2 - e_-^2), i[e_3^2, e_+^2 - e_-^2]_+$	$[e_3, e_+^2 + e_-^2]_+$

Эффективный гамильтониан имеет тип  $A_{1s}$ , и вклады в него формируются структурами

$$(A_{1s})_{\text{сп}} \times (A_{1s})_{\text{вр}}, \quad (B_{1s})_{\text{сп}} \times (B_{1s})_{\text{вр}}. \quad (12.18)$$

Полное выражение для этих вкладов можно записать в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2, e_3^4, e_+^4 + e_-^4) \times A_1 + (e_+^2 + e_-^2, [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+, i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+) \times B_1. \quad (12.19)$$

То есть каждый член гамильтониана является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к представлениям  $A_1$  или  $B_1$  группы  $D_4'$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов. Естественно, что гамильтониан должен быть  $t$ -четным. Выражение (12.19) нетрудно расписать в виде ряда по вращательному искажению. Данный гамильтониан включает все возможные взаимодействия псевдovращательного и вращательного движений. Важным достоинством является также операторность его формулировки по обоим движениям. Энергетическая матрица для заданного значения квантового числа  $J$  квадрата углового момента разбивается на пря-

мую сумму матриц, отвечающих разным типам неприводимых представлений группы  $H_2 \times D_4'$ .

Эффективный оператор электродипольного момента имеет тип  $A_{1a}$ , а его компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются теперь псевдовращательными операторами. Компоненты на оси ПСК орта  $\lambda_\alpha$  относятся к следующим неприводимым представлениям группы  $H_2 \times D_4'$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_{2s}, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E_s. \quad (12.20)$$

Вклады типа  $A_{1a}$  в выражение (8.62) формируются структурами

$$(A_{2a})_{\text{сп}} \times (A_{2s})_{\text{вр}}, \quad (B_{2a})_{\text{сп}} \times (B_{2s})_{\text{вр}}. \quad (12.21)$$

Для сильнейших электродипольных переходов, не обусловленных слабым вращательным искажением молекулы, с точностью до операторов из табл. 12.3 имеем

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} d^{(z)} i(e_+^4 - e_-^4), \quad (12.22)$$

где  $d^{(z)}$  — вещественная феноменологическая константа. То есть активной является только  $z$ -компонента электродипольного момента, причем чисто вращательные переходы отсутствуют.

Итак, методами симметрии построена строгая модель описания наиболее важной полосы возбуждений для изучения псевдовращения в молекуле циклобутана  $C_4H_8$ . К сожалению, колебательные электродипольные переходы в этой полосе лежат в дальней ИК-области и являются довольно слабыми, а вращательных переходов, связанных с постоянной составляющей электродипольного момента, нет. Поэтому прямые спектроскопические наблюдения весьма затруднительны, в связи с чем проводились микроволновые исследования чисто вращательных спектров циклобутана- $d_1$  [39] и циклобутана-1,1- $d_2$  [40], малая постоянная составляющая электродипольного момента в которых обусловлена замещением соответственно одного и двух ядер Н ядрами дейтерия. Излагаемые в книге методы симметрии позволяют строить описание изотопически несимметричных комбинаций молекулы как искажение описания наиболее симметричной комбинации. В разделе 18.5 это сделано для циклобутана-1,1- $d_2$ . Здесь важно, что подход, в котором с единых позиций рассматриваются различные по симметрии молекулярные системы, позволяет объяснить качественные особенности спектра циклобутана-1,1- $d_2$ , следующие из анализа его микроволновых данных. Прежде всего, речь идет о наблюдаемых правилах отбора.

Наконец, следует подчеркнуть, что получена единая модель для описания всего спектра возбуждений псевдовращения в невырожденном электронном состоянии. В результате при обработке экспериментальных данных автоматически учитывается влияние весьма часто встречающихся случайных резонансов между разными псевдовращательными состояниями. Причем речь идет о влиянии как на положение энергетических уровней, так и на интенсивность переходов между ними, что нередко бывает не менее важным. Последнее обусловлено тем, что случайные резонансы могут менять эту интенсивность на порядки.

### 12.3. Молекулы типа $\text{XPF}_4$

В этом разделе будет рассматриваться внутренняя динамика молекул  $\text{XPF}_4$ , где группа X (в частности,  $\text{CH}_3$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) замещает один из экваториальных атомов. Известно, что для таких молекул псевдovращение Берри играет доминирующую роль в переходе ядер F между экваториальным и аксиальным положениями [41]. Описание этого движения серьезно упрощает тот факт, что здесь имеется только одна ось псевдovращения.

Пусть на рис. 12.2 группа X замещает ядро  $F_1$ . Выберем ПСК таким образом, что ось  $z$  совпадает с осью XP, а плоскость отражения  $yz$  — с плоскостью экваториального треугольника. Сшивая группу перестановок  $\pi_4$  тождественных ядер F с точечной группой  $C_{2v} = (E, C_2^{(z)}, \sigma^{(xz)}, \bar{\sigma}^{(yz)})$  равновесной конфигурации молекулы  $\text{XPF}_4$  (необходимые корреляции даны в табл. 12.4), получаем для разрешенных координатных мультиплетов жесткой молекулы

$$1A_1, (5 + 3 + 1)A_2, 3B_1, 3B_2. \quad (12.23)$$

Далее аналогично (8.4) типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваем с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов. В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  в первых двух колонках на рис. 12.5. Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $D_2$  группы  $C_{2v} \times C_i$ .

Таблица 12.4

Таблицы корреляции для молекулы типа  $\text{XPF}_4$ 

$\pi_4$	$C_{2v}$	$\pi_4$	$C_{4v}$
$[1^4]$	$A_2$	$[1^4]$	$B_2$
$[21^2]$	$A_2 + B_1 + B_2$	$[21^2]$	$A_2 + E$
$[2^2]$	$A_1 + A_2$	$[2^2]$	$A_1 + B_2$
$[31]$	$A_1 + B_1 + B_2$	$[31]$	$B_1 + E$
$[4]$	$A_1$	$[4]$	$A_1$

$D_4$	$C_{4v} \times C_i$	$C_{2v}$	$C_{4v}$
$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A_1$	$A_1, B_1$
$A_2$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$A_2$	$A_2, B_2$
$B_2$	$B_1^{(+)}, B_2^{(-)}$	$B_1$	$E$
$B_1$	$B_1^{(-)}, B_2^{(+)}$	$B_2$	$E$
$E$	$E^{(\pm)}$		

При учете псевдovращения Берри молекула делокализуется по двум независимым равновесным конфигурациям, причем расширенной точечной группой является точечная группа  $C_{4v}$  единственной промежуточной конфигурации. Сшивая группы

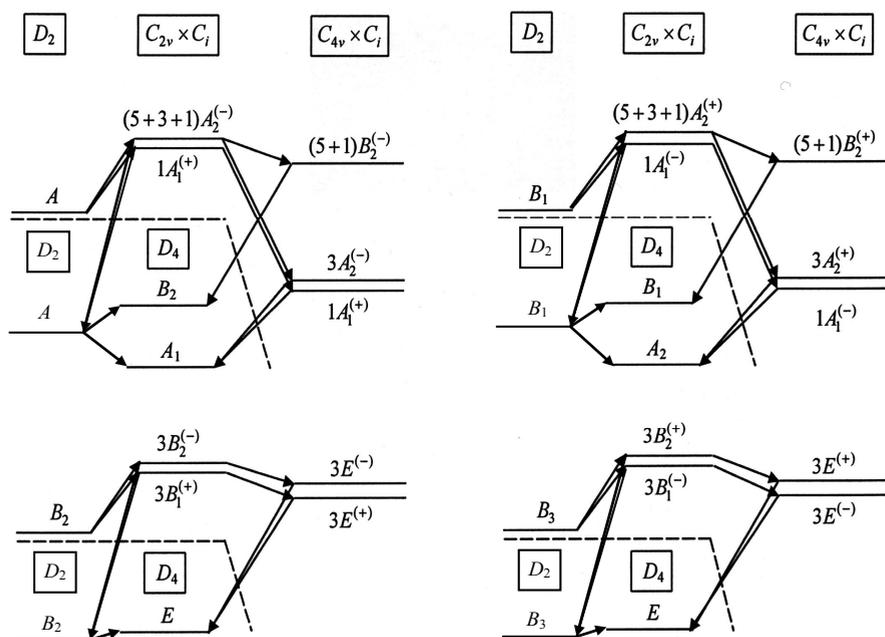


Рис. 12.5. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы типа XPF<sub>4</sub> в вибронном состоянии типа  $A_1$

$\pi_4$  и  $C_{4v}$ , получаем для нежесткой молекулы следующие разрешенные координатные мультиплеты:

$$1A_1, 3A_2, (5+1)B_2, 3E. \quad (12.24)$$

Наконец, сшивая геометрические группы  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$ , получаем картину расщеплений мультиплетов жесткой молекулы из-за псевдотворжения (рис. 12.5). Так как нежесткое движение задается в расширенной точечной группе  $C_{4v}$  вращательными операциями  $C_4^1$  и  $C_4^3$ , то инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $D_4$  группы  $C_{4v} \times C_i$ . Отметим, что для одномерных состояний нежесткой молекулы один из уровней инверсионного дублета отсутствует из-за запрета мультиплета  $B_1$  группы  $C_{4v}$ .

Запишем группу  $D_4$  как  $C_4 \wedge U_2$ , где фактор-группа имеет вид  $U_2 = (E, U_2^{(y)})$ . Для однозначной привязки элементов группы  $D_4$  укажем, что вращения вокруг осей  $x$  и  $y$  принадлежат классу  $2U_2$ . Элементы  $C_4^1$  и  $C_4^3$  группы  $C_4$  задают псевдотворжение, но одновременно они являются и вращениями молекулы как целого, действующими на вращательные орты. В то же время элемент  $C_4^2$  описывает вращение молекулы как целого через нулевой барьер, и его действие должно определяться только во вращательном подпространстве. Здесь важно, что элементы  $C_4^1$  и  $C_4^3$  переводят молекулу в независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала, в

то время как элемент  $C_4^2$  оставляет молекулу в исходном минимуме. Полный базисный набор в подпространстве псевдповращения состоит всего из двух ортов  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ , принадлежащих в группе  $C_4$  полносимметричному представлению  $A$  и антисимметричному по элементам  $C_4^1$  и  $C_4^3$  представлению  $B$ . Лишь такие орты инвариантны по отношению к действию чисто вращательного элемента  $C_4^2$ . Размерность этого подпространства определяет число смешиваемых независимых равновесных конфигураций (получаем две конфигурации, что и должно быть). Поскольку представления  $A$  и  $B$  вещественны, то можно выбрать

$$T|a\rangle = |a\rangle, \quad T|b\rangle = |b\rangle. \quad (12.25)$$

Действие элемента  $U_2^{(y)}$  в базисе инвариантной подгруппы  $C_4$  для этих ортов тривиально:

$$U_2^{(y)}|a\rangle = |a\rangle, \quad U_2^{(y)}|b\rangle = |b\rangle, \quad (12.26)$$

где выбор знаков соответствует вибронному состоянию  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . В результате в группе  $D_4$  орты  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  принадлежат неприводимым представлениям  $A_1$  и  $B_2$  соответственно. Учитывая известное поведение вращательных функций при преобразованиях группы  $D_4$ , получаем приведенное в табл. 12.5 разбиение полного набора базисных ортов по неприводимым представлениям этой группы.

Таблица 12.5

**Разбиение полного набора базисных ортов  
при учете псевдповращения Берри для молекулы типа  $\text{XPF}_4$**

$D_4$	Орты	
$A_1$	$A_1 a\rangle, B_2 b\rangle$	
$A_2$	$A_2 a\rangle, B_1 b\rangle$	
$B_1$	$B_1 a\rangle, A_2 b\rangle$	
$B_2$	$B_2 a\rangle, A_1 b\rangle$	
$E$	$E_1 a\rangle$ $E_2 a\rangle$	$E_1 b\rangle$ $E_2 b\rangle$

Примечание. Вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы  $D_4$ , причем компоненты представления  $E$  определяются условиями  $U_2^{(y)}E_1 = E_1$ ,  $U_2^{(y)}E_2 = -E_2$ .

Для алгебры Ли (7.27) двумерное представление в пространстве ортов  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  записывается в виде (7.29). Будем считать, что они являются собственными функциями оператора  $e_3$ . Тогда нетрудно получить, что оператор  $e_3$  принадлежит представлению  $A_1$  группы  $D_4$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  принадлежат представлению  $B_2$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В полный

набор самосопряженных операторов входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Для эффективных операторов физических величин в группе  $D_4$  возможны представления  $A_1$  и  $A_2$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции пространственной инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. Эффективный гамильтониан относится к  $A_1$ -типу, который реализуется с помощью двух спин-вращательных структур:

$$(A_1)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (B_2)_{\text{сп}} \times (B_2)_{\text{вр}}. \quad (12.27)$$

В результате получаем для него следующее полное выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A_1)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+3}^{(B_2)} \right), \quad (12.28)$$

где верхний индекс у вкладов в гамильтониан задает тип неприводимого представления группы  $D_4$ , к которому относятся комбинации компонент углового момента в ПСК. Данные вклады имеют вид

$$H_{2n}^{(A_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,4t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t} + J_-^{4t}), \quad (12.29)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s,4t+2} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t+2} + J_-^{4t+2}), \quad (12.30)$$

$$H_{2n+3}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{g}_{2p,2s+1,4t+2} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{4t+2} - J_-^{4t+2}); \quad (12.31)$$

$\hat{c}$ ,  $\hat{d}$  и  $\hat{g}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными спиновыми операторами:

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3, \quad \hat{d} = de_1, \quad \hat{g} = ge_2, \quad (12.32)$$

где  $c^{(k)}$ ,  $d$  и  $g$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены).

Интересно, что на языке спиновых операторов можно сформулировать условия предельного перехода к непроницаемому барьеру для псевдovращения. Действительно, при таком барьере картина описания не должна зависеть от симметрии нежесткого перехода. Поэтому в описании сохраняются лишь спиновые операторы, инвариантные по отношению к перестановке индексов в спиновом подпространстве. Такими являются лишь  $I$ ,  $e_1$ . Важно, что их пространство замкнуто относительно операции умножения в алгебре Ли. Иначе будет нарушаться условие сохранения картины описания при допустимых унитарных преобразованиях. В итоге в эффективных операторах остаются лишь вращательные вклады с

$$\hat{c} = c^{(1)}I, \quad \hat{d} = de_1. \quad (12.33)$$

В базисном наборе из табл. 12.5 перейдем к спиновым векторам вида

$$|1\rangle = (|a\rangle + |b\rangle) / \sqrt{2}, \quad |2\rangle = (|a\rangle - |b\rangle) / \sqrt{2}.$$

При выборе параметров  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  в виде (12.33) члены эффективного оператора любой физической величины не смешивают базисные векторы  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ . То есть базисный набор разбивается на прямую сумму двух независимых наборов. Так как спиновый вектор в каждом наборе является единственным, то его можно опустить и, следовательно, опустить спиновые части в эффективных операторах. Тогда получаем эффективные операторы (в частности, эффективный гамильтониан), соответствующие жесткой молекуле с точечной группой  $C_{2v}$ . Другими словами, векторы  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  описывают локализацию молекулы в двух эквивалентных минимумах потенциала с равновесными конфигурациями симметрии  $C_{2v}$ .

#### 12.4. Молекула пентафторида фосфора PF<sub>5</sub>

Перейдем теперь к рассмотрению внутренней динамики молекулы PF<sub>5</sub>. Из сшивки группы перестановок тождественных ядер  $\pi_5$  с точечной группой  $D_{3h} = D_3 \times C_S$  равновесной конфигурации (необходимые корреляции даны в табл. 12.6) получаем для разрешенных координатных мультиплетов

$$(6+4+2)A_1'', 4A_2', 2E', (4+2)E''. \quad (12.34)$$

Таблица 12.6

Таблицы корреляции для молекулы PF<sub>5</sub>

$\pi_5$	$D_{3h}$
[1 <sup>5</sup> ]	$A_1''$
[21 <sup>3</sup> ]	$A_2' + A_1'' + E''$
[2 <sup>2</sup> 1]	$A_1'' + E' + E''$
[31 <sup>2</sup> ]	$A_2' + A_2'' + E' + E''$
[32]	$A_1' + E' + E''$
[41]	$A_1' + A_2'' + E'$
[5]	$A_1'$

$D_3 \times C_2$	$D_{3h} \times C_i$
$A_{1a}$	$A_1^{(+)}, A_1^{(-)}$
$A_{2a}$	$A_2^{(+)}, A_2^{(-)}$
$A_{1b}$	$A_1^{(-)}, A_1^{(+)}$
$A_{2b}$	$A_2^{(-)}, A_2^{(+)}$
$E_b$	$E^{(-)}, E^{(+)}$
$E_a$	$E^{(+)}, E^{(-)}$

$D_\infty$	$D_3 \times C_2$
$A_1$	$A_{1a}$
$A_2$	$A_{2a}$
$E_1$	$E_b$
$E_2$	$E_a$
$E_3$	$A_{1b} + A_{2b}$
$E_4$	$E_a$
$E_5$	$E_b$
$E_6$	$A_{1a} + A_{2a}$
...	...

$R_3$	$Y$
$J=0$	$A$
1	$F_1$
2	$T$
3	$F_2 + D$
4	$D + T$
5	$F_1 + F_2 + T$
6	$A + F_1 + D + T$
...	...

$Y \wedge C_2$	$\pi_5 \times C_i$
$A_a$	$[5]^{(+)}, [1^5]^{(-)}$
$D_a$	$[41]^{(+)}, [21^3]^{(-)}$
$T_a$	$[32]^{(+)}, [2^21]^{(-)}$
$F_a$	$[31^2]^{(\pm)}$

Примечание. Корреляция представления  $\Gamma_b$  группы  $Y \wedge C_2$  с представлениями группы  $\pi_5 \times C_i$  следует из корреляции представления  $\Gamma_a$  с помощью замены индексов  $+ \leftrightarrow -$  в представлениях группы  $\pi_5 \times C_i$ .

Далее типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваем с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left(\Gamma_{\text{мульти}}\right)_{D_{3h} \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{D_{3h}} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{D_{3h}} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-ин}}\right)_{D_{3h} \times C_i}, \quad (12.35)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_{\infty}$  жесткого симметричного волчка следуют из связи групп  $D_{\infty}$  и  $D_{3h} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_6$ , которую удобно записать как  $D_3 \times C_2$ . Для группы  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma_h i)$  симметричное и антисимметричное представления обозначаются индексами  $a$  и  $b$ . Классификация уровней энергии для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1'$  приведена на рис. 12.6. Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной группой  $D_3 \times C_2$ .

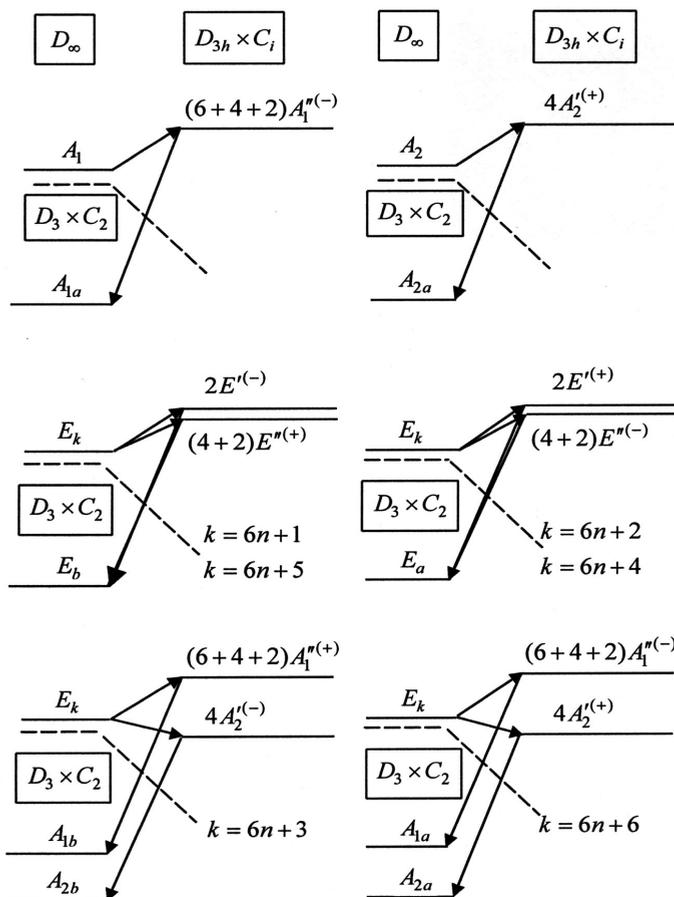


Рис. 12.6. Классификация вращательных уровней жесткой молекулы  $\text{PF}_5$  в вибронном состоянии типа  $A_1'$

Как уже отмечалось в разделе 12.1, группа симметрии  $C_{4v}$ , описывающая псевдovращение Берри только через одну промежуточную конфигурацию, не включает точечную группу  $D_{3h}$  в качестве подгруппы и не может рассматриваться как расширенная точечная группа молекулы  $PF_5$ . Так как каждому элементу псевдovращения можно поставить в соответствие перестановку тождественных ядер, то для построения геометрической группы, учитывающей все три независимые промежуточные конфигурации, используем хорошо разработанный аппарат группы перестановок. Исходить будем из элементов группы  $D_3$  и показанного на рис. 12.2 псевдovращения. Сопряженные с ними элементы легко строятся на основе соотношения (3.5). Получим 66 элементов, полностью заполняющих классы  $\{1^5\}$ ,  $\{1^23\}$ ,  $\{12^2\}$ ,  $\{14\}$  группы  $\pi_5$ . Теперь нетрудно сформировать по одному элементу из оставшихся классов  $\{1^32\}$ ,  $\{23\}$ ,  $\{5\}$  в виде произведения двух элементов из уже заполненных классов. Определяя к этим одиночным элементам сопряженные, получим полное заполнение трех последних классов. Итак, являющаяся группой симметрии координатного гамильтониана расширенная точечная группа  $G_H$  изоморфна группе  $\pi_5$ . Поскольку вращательные операции группы  $D_3$  не смешивают независимых равновесных конфигураций, то полное число последних равно  $5!/6 = 20$ .

В группе  $\pi_5$  выделим знакопеременную подгруппу, включающую только четные перестановки (см. раздел 3.1), к которым относятся 60 элементов классов  $\{1^5\}$ ,  $\{1^23\}$ ,  $\{12^2\}$ ,  $\{5\}$ . Первые три класса являются и классами знакопеременной подгруппы, а класс  $\{5\}$  в знакопеременной подгруппе разбивается на классы  $\{5\}_1$  и  $\{5\}_2$  по 12 элементов в каждом. Это инвариантная подгруппа, и можно показать [42], что она изоморфна группе  $Y$  икосаэдра, состоящей из 60 поворотов вокруг его осей симметрии. Между классами знакопеременной подгруппы и группы  $Y$  имеется следующее соответствие:

$$\{1^23\} \leftrightarrow C_3^1, C_3^2; \quad \{12^2\} \leftrightarrow C_2; \quad \{5\}_1 \leftrightarrow C_5^1, C_5^4; \quad \{5\}_2 \leftrightarrow C_5^2, C_5^3.$$

В результате расширенную точечную группу можно представить в виде

$$G_H = Y \wedge C_S. \quad (12.36)$$

Нетривиальный элемент фактор-группы  $C_S = (E, \sigma_h)$  является отражением в плоскости экваториального треугольника, а ее симметричное и антисимметричное представления будут обозначаться  $p$  и  $q$ . Фактически выражение (12.36) дает геометрическую интерпретацию элементов группы  $G_H$ . При этом важно подчеркнуть следующее. В построении расширенной точечной группы мы исходили из чисто вращательных элементов группы  $D_3$  и псевдovращения, также задаваемого вращательным элементом в группе симметрии промежуточной конфигурации. Тем не менее в группе  $G_H$  вращательными являются лишь элементы подгруппы  $Y$ . Действительно, при расширении этой подгруппы до группы  $G_H$  в объединенный класс  $\{5\}$  попадают элементы, соответствующие поворотам на разные по абсолютной величине углы (например,  $C_5^1$  и  $C_5^2$ ), что невозможно для вращательной группы (см. раздел 4.3). Однако такой вывод не противоречит процедуре построения группы  $G_H$ . Дело в том, что псевдovращение происходит через три одновременно не существующие и пространственно различно расположенные промежуточные конфигурации с разными наборами четы-

рех эквивалентно расположенных ядер F. Поэтому нельзя утверждать, что все элементы группы  $G_H$  обязаны быть вращательными. Наглядным подтверждением сказанного служит тот факт, что в группу  $G_H$  в качестве подгруппы входит точечная группа  $D_{3h}$ , имеющая в том числе и несобственные преобразования.

Используя результаты шивки групп  $D_{3h}$  и  $\pi_5$ , легко получить полную картину расщеплений уровней жесткой молекулы  $PF_5$  при учете псевдowращения Берри. Для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A'_1$  эта картина показана на рис. 12.7. В отличие от псевдowращения Берри в молекуле  $XPF_4$  здесь смешиваются все независимые равновесные конфигурации. Но при этом из-за запрета спиновых схем Юнга с числом строк более двух (и, как следствие, запрета координатных схем Юнга с числом столбцов более двух) спектр нежесткой молекулы  $PF_5$  сильно обеднен.

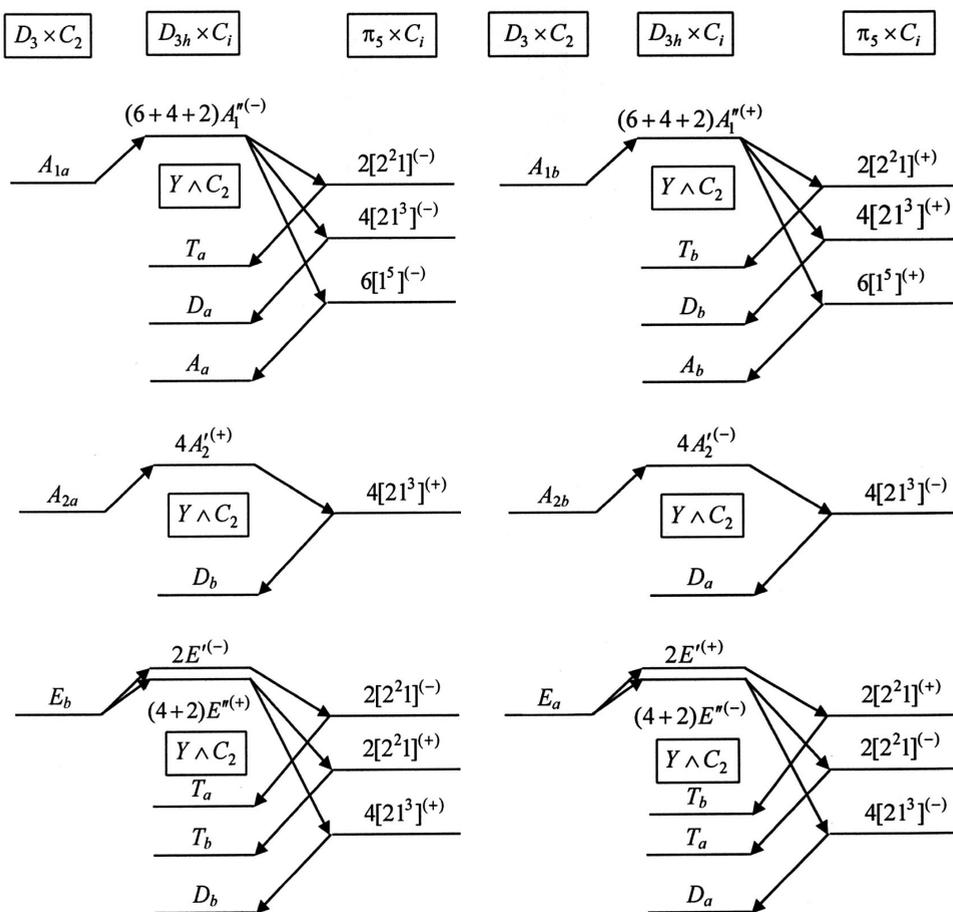


Рис. 12.7. Классификация вращательных уровней молекулы  $PF_5$  в вибронном состоянии типа  $A'_1$  при учете псевдowращения Берри

Уровни нежесткой молекулы обозначаются представлениями группы  $\pi_5 \times C_i$ . Однако соответствующее пространство волновых функций и заданные в нем операторы физических величин необходимо записать в терминах геометрической интерпретации ее элементов:

$$\pi_5 \times C_i \rightarrow (Y \wedge C_S) \times C_i = Y \wedge (C_S \times C_2). \quad (12.37)$$

Из-за свойств полупрямого произведения элементы фактор-группы  $C_S \times C_2$ , не коммутирующие с элементами инвариантной подгруппы  $Y$ , действуют также и в базисе последней. Вполне достаточно указать такое действие для элемента  $\sigma_h$ :

$$\sigma_h |A\rangle = |A\rangle, \quad \sigma_h |D\rangle = |D\rangle, \quad \sigma_h |T\rangle = |T\rangle, \quad \sigma_h |F_1\rangle = |F_2\rangle. \quad (12.38)$$

Знак в первых трех выражениях в (12.38) выбирается для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'_1$ . Записывая функции определенного типа симметрии в группе  $Y \wedge (C_S \times C_2)$  в виде произведений базисных ортов групп  $Y$ ,  $C_S$  и  $C_2$ , получаем с учетом (12.38) приведенное в табл. 12.7 соответствие между этими функциями и представлениями группы  $\pi_5 \times C_i$ .

Таблица 12.7

**Соответствие между представлениями группы  $\pi_5 \times C_i$  и функциями определенного типа симметрии в группе  $Y \wedge (C_S \times C_2)$**

$\pi_5 \times C_i$	$Y \wedge (C_S \times C_2)$	Функции	$\pi_5 \times C_i$	$Y \wedge (C_S \times C_2)$	Функции
$[5]^{(+)}$	$A_{pa}$	$A p\rangle a\rangle$	$[1^5]^{(+)}$	$A_{qb}$	$A q\rangle b\rangle$
$[5]^{(-)}$	$A_{pb}$	$A p\rangle b\rangle$	$[1^5]^{(-)}$	$A_{qa}$	$A q\rangle a\rangle$
$[41]^{(+)}$	$D_{pa}$	$D p\rangle a\rangle$	$[21^3]^{(+)}$	$D_{qb}$	$D q\rangle b\rangle$
$[41]^{(-)}$	$D_{pb}$	$D p\rangle b\rangle$	$[21^3]^{(-)}$	$D_{qa}$	$D q\rangle a\rangle$
$[32]^{(+)}$	$T_{pa}$	$T p\rangle a\rangle$	$[221]^{(+)}$	$T_{qb}$	$T q\rangle b\rangle$
$[32]^{(-)}$	$T_{pb}$	$T p\rangle b\rangle$	$[221]^{(-)}$	$T_{qa}$	$T q\rangle a\rangle$
$[31^2]^{(+)}$	$F_{pa}$	$F_1 p\rangle a\rangle$ $F_2 p\rangle a\rangle$	$[31^2]^{(-)}$	$F_{pb}$	$F_1 p\rangle b\rangle$ $F_2 p\rangle b\rangle$
	$F_{qb}$	$F_1 q\rangle b\rangle$ $F_2 q\rangle b\rangle$		$F_{qa}$	$F_1 q\rangle a\rangle$ $F_2 q\rangle a\rangle$

Рассмотрим процедуру построения функционального пространства в вибронном состоянии  $A'_1$ -типа молекулы  $\text{PF}_5$  для описания ее вращательного движения с учетом переходов типа псевдповращения Берри между двадцатью независимыми равновесными конфигурациями. Начнем с конфигурационного подпространства, описывающего набор двадцати независимых конфигураций, базисные орты которого заданы относительно преобразований группы  $G_H = Y \wedge C_S$ . Используя резуль-

таты классификации для вращательного состояния с равным нулю угловым моментом, нетрудно получить

$$\left(\Gamma_{\text{конф}}\right)_{Y \wedge C_S} \doteq A_p + A_q + D_p + D_q + T_p + T_q. \quad (12.39)$$

Здесь не принимались во внимание запреты уровней, обусловленные их нулевыми ядерными статистическими весами. Естественно, что размерность полученного подпространства равна двадцати. Переходя в (12.39) к подгруппе  $Y$ , получаем также

$$\left(\Gamma_{\text{конф}}\right)_Y \doteq A + D + T. \quad (12.40)$$

Что касается вращательного подпространства, то ситуация с ним достаточно нетривиальна, так как в группе  $G_H \times C_i = Y \wedge (C_S \times C_2)$  имеются две несовместимые друг с другом вращательные подгруппы. Одной из них является подгруппа  $Y$ , а другой — подгруппа  $C_2$ . Несовместимость выражается в том, что невозможно их объединение в виде одной вращательной группы. Действительно, аналогично группе  $Y \wedge C_S$  в один класс группы  $Y \wedge C_2$  попадают элементы, соответствующие поворотам на разные по абсолютной величине углы. Другими словами, чисто вращательная функция не может преобразовываться по представлениям группы  $Y \wedge C_2$ . Поэтому построение конфигурационно-вращательных функций выглядит следующим образом. Сначала неприводимое вращательное представление группы  $R_3$  для заданного значения квантового числа  $J$  полного углового момента раскладывается на прямую сумму неприводимых представлений  $\Gamma_{\text{вр}}$  группы  $Y$ . Далее для каждой вращательной компоненты  $\Gamma_{\text{вр}}$  строятся конфигурационно-вращательные компоненты для группы  $Y$  согласно разложению

$$\Gamma_{\text{конф}} \times \Gamma_{\text{вр}} \doteq \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Gamma_{\text{конф.-вр}}^{(\alpha)}, \quad (12.41)$$

где представление  $\Gamma_{\text{конф}}$  задается выражением (12.40). Компоненты  $\Gamma_{\text{конф.-вр}}$ , стоящие в правой части выражения (12.41), и определяют базисные орты группы  $Y$  в симметризованных по преобразованиям группы  $Y \wedge (C_S \times C_2)$  функциях из табл. 12.7. При этом важную роль играет следующее обстоятельство. Согласно изложенной процедуре при переходе от вращательной компоненты  $\Gamma_{\text{вр}}$  группы  $Y$  к симметризованным по преобразованиям группы  $Y \wedge (C_S \times C_2)$  функциям размерность функционального пространства увеличивается в 40 раз (множитель 10 задается размерностью  $\Gamma_{\text{конф}}$  в группе  $Y$ , а множитель  $4 = 2 \times 2$  — числом базисных ортов в группе  $C_S \times C_2$ ). Однако число независимых равновесных конфигураций равно 20, и поэтому реализуется лишь половина получаемых базисных ортов группы  $Y \wedge (C_S \times C_2)$ . Другими словами, в этих ортах имеется корреляция между представлениями групп  $Y$ ,  $C_S$  и  $C_2$ , что хорошо видно на рис. 12.7 (вспомогательная группа  $Y \wedge C_2$  введена для большей наглядности поведения уровней относительно преобразований групп  $Y$  и  $C_2$ ). Подчеркнем также, что заданному представлению  $\Gamma_{\text{вр}}$  группы  $Y$  в общем случае соответствуют мультиплеты и  $a$ -, и  $b$ -типа.

Наиболее просты следствия указанной корреляции для волновых функций, относящихся к шестикратно вырожденным представлениям  $F_{pa}$ ,  $F_{qb}$  (соответствуют

представлению  $[31^2]^{(+)}$  и  $F_{pb}$ ,  $F_{qa}$  (соответствуют представлению  $[31^2]^{(-)}$ ). Эти представления выделены потому, что лишь при их формировании используются сразу два представления группы  $Y$  ( $F_1$  и  $F_2$ ). Гамильтониан внутреннего координатного движения относится к представлению  $[5]^{(+)}$  или к представлению  $A_{pa}$ . Ясно, что гамильтониан обязан связывать функции, соответствующие представлению  $[31^2]^{(+)}$ . Но для этого необходимо сохранить из представлений  $F_{pa}$ ,  $F_{qb}$  только одно. Аналогичная ситуация с функциями, соответствующими представлению  $[31^2]^{(-)}$ . Выбор функций для представлений  $[31^2]^{(+)}$  и  $[31^2]^{(-)}$  не является независимым, так как относящийся к представлению  $[5]^{(-)}$  или  $A_{pb}$  координатный оператор (например, оператор электродипольного момента) должен связывать их между собой. Для определенности будем считать, что сохраняются волновые функции представлений  $F_{pa}$  и  $F_{pb}$ .

Для остальных волновых функций группы  $Y \wedge (C_S \times C_2)$  следствия корреляции рассмотрим на нескольких конкретных примерах их построения. Начнем с состояний с  $J = 0$ . В этом случае  $(\Gamma_{\text{вр}})_Y = A$  и выражение (12.41) принимает вид

$$\Gamma_{\text{конф}} \times \Gamma_{\text{вр}} \doteq A + D + T. \quad (12.42)$$

В классификации уровни с  $J = 0$  отвечают представлению  $A_a$  вращательной группы  $D_3 \times C_2$ . Учет результатов классификации приводит к следующему расширению функционального пространства, задаваемого правой частью (12.42), при переходе к группе  $Y \wedge (C_S \times C_2)$ :

$$A_{pa} + A_{qa} + D_{pa} + D_{qa} + T_{pa} + T_{qa}. \quad (12.43)$$

Так как здесь присутствуют лишь функции  $a$ -типа, то размерность пространства при расширении увеличилась всего в два раза и стала равна двадцати, что и должно быть. Однако в отличие от волновых функций типа  $F_{pa}$  и  $F_{pb}$  вторая половина функций в расширении правой части (12.42) в принципе возможна, но реализуется для других вращательных уровней. Заметим, что ядерные статистические веса состояний  $A_{pa}$ ,  $D_{pa}$  и  $T_{pa}$  равны нулю, и поэтому они отсутствуют на рис. 12.7. Начиная с  $J = 1$  в этом рассмотрении появляются некоторые дополнительные трудности. Действительно, для  $J = 1$  имеем  $(\Gamma_{\text{вр}})_Y = F_1$  и выражение (12.41) можно записать как

$$\Gamma_{\text{конф}} \times \Gamma_{\text{вр}} \doteq 2(F_1 + F_2 + D + T). \quad (12.44)$$

Принимая во внимание результаты классификации состояний с  $J = 1$  (отвечают представлению  $A_{2a} + E_b$  вращательной группы  $D_3 \times C_2$ ), получаем следующее расширение функционального пространства при переходе к группе  $Y \wedge (C_S \times C_2)$ :

$$2(F_{pa} + F_{pb} + D_{pb} + D_{qb}) + T_{pa} + T_{qa} + T_{pb} + T_{qb}. \quad (12.45)$$

Размерность пространства (12.45) равна шестидесяти, то есть при расширении она снова увеличилась в два раза. Однако основная часть состояний из этого пространства имеет нулевые ядерные статистические веса, и реально реализуется только его подпространство размерностью восемнадцать:

$$2D_{qb} + T_{qa} + T_{qb}.$$

Здесь существенно, что разложение (12.44) для конфигурационно-вращательных функций в группе  $Y$  содержит по два представления одного типа и нужно указывать, в какое именно представление группы  $Y \wedge (C_5 \times C_2)$  переходит каждое из представлений такой пары. При этом возникают трудности, если представления одного типа группы  $Y$  переходят в различные представления группы  $Y \wedge (C_5 \times C_2)$ . Это имеет место для представлений  $T$ -типа. Тогда требуются уже алгебраические свойства конфигурационно-вращательных функций в группе  $Y$  и, в частности, их выражение через вращательные функции  $|J, k\rangle$  группы  $R_3$  в ПСК и конфигурационные базисные функции  $|l\rangle$  в подпространстве (12.40).

Аналогично можно продолжить рассматривать и более высокие значения квантового числа полного углового момента. При этом в классификации уровней жесткой молекулы  $PF_5$  на рис. 12.7 можно заменить представления группы  $\pi_5 \times C_i$  представлениями геометрической группы  $Y \wedge (C_5 \times C_2)$ . Последние, в частности, легко формируются из представлений вспомогательной группы  $Y \wedge C_2$  добавлением индексов  $p, q$  с учетом следующих условий корреляции:

$$(pa, qb) \rightarrow +, (pb, qa) \rightarrow -.$$

В заключение этого раздела подчеркнем, что между описаниями псевдовращения Берри в молекулах  $XPF_4$  и  $PF_5$  имеется очень важное различие. Молекула  $XPF_4$  является типичной системой с искаженной равновесной конфигурацией, причем искажение связано с геометрически неэквивалентным расположением тождественных ядер. Симметрия внутренней динамики с учетом перехода типа псевдовращения Берри между двумя равновесными конфигурациями характеризуется группой симметрии  $C_{4v}$ , промежуточной конфигурации с эквивалентным расположением ядер. Эта группа включает в качестве подгруппы точечную группу  $C_{2v}$  обеих равновесных конфигураций и поэтому характеризует как равновесные конфигурации, так и переходы между ними. Кроме того, она характеризует одну геометрическую фигуру, что позволяет легко выделить вращения молекулы как целого. Совершенно иное положение с молекулой  $PF_5$ . И дело здесь не в том, что резко увеличивается число независимых равновесных конфигураций, смешиваемых псевдовращением Берри. Важно, что это смешивание происходит через три одновременно не существующие и пространственно различно расположенные промежуточные конфигурации, то есть преобразования принадлежат разным геометрическим фигурам и их вращательную интерпретацию уже нельзя переносить на систему в целом. Поэтому выделение вращательных преобразований является весьма сложной задачей, решение которой требует детального анализа структуры полной геометрической группы.

## 12.5. Разделение внутренних движений

В описании внутренней динамики жестких молекул существенную роль играет вращательная подгруппа  $G_{вр}$  прямого произведения точечной группы молекулы и группы пространственной инверсии. Группа  $G_{вр}$ , все преобразования которой соответствуют вращениям без барьера молекулы как целого, определяет симметрию вращательного движения при учете всех внутренних взаимодействий. Поэтому

именно она, а не вращательная подгруппа точечной группы характеризует тип волчка, к которому относится жесткая молекула. Например, точечная группа  $D_{2d}$  содержит вращательные оси только второго порядка. В то же время группа  $D_{2d} \times C_i$  имеет вращательную ось четвертого порядка, и поэтому молекулы с точечной группой  $D_{2d}$  относятся к типу симметричного волчка. Кроме того, поскольку инверсионные дублеты в жестких молекулах не расщеплены (или отсутствуют), то группа  $G_{\text{вр}}$  описывает также реальную структуру энергетических уровней внутреннего движения.

В нежестких молекулах с одной промежуточной конфигурацией строятся уже две вращательные группы. Одна из них — это полная вращательная подгруппа  $G_{\text{вр}}^{(1)}$  прямого произведения расширенной точечной группы и группы пространственной инверсии. Поскольку группа  $G_{\text{вр}}^{(1)}$  в общем случае включает не только вращения молекулы как целого, то выделение из нее таких вращений приводит к ее подгруппе  $G_{\text{вр}}^{(2)}$ . Когда все рассматриваемые нежесткие движения задаются вращательными операциями, группа  $G_{\text{вр}}^{(1)}$  описывает реальную структуру энергетического спектра внутреннего движения.

Достаточно часто в нежестких молекулах возникает проблема разделения внутренних движений. Хорошо известный пример — молекулы с двумя тождественными волчками на линейном остове, где торсионное движение требуется отделить от поворота молекулы как целого вокруг линейного остова. Нетривиальность этой проблемы приводит даже к идеологическим трудностям при работе с MS-группой [6, 8]. В результате отдельные чисто координатные движения (вращательное, торсионное и колебательное) описываются с помощью двузначных волновых функций. Поэтому MS-группа заменяется ее двойной группой (детально этот вопрос будет изложен в разделах 14.7 и 14.8). Естественно, такая картина физически некорректна, так как согласно фундаментальным принципам квантовой механики любые координатные движения могут описываться лишь однозначными волновыми функциями [4]. В концепции цепочки групп никаких трудностей не возникает и общий рецепт отделения вращательного движения формулируется очень просто. Достаточно потребовать, чтобы операции группы  $G_{\text{вр}}^{(2)}$ , соответствующие вращениям молекулы как целого без барьера, определялись только во вращательном подпространстве. Например, для молекулы этана  $C_2H_6$  имеем (см. раздел 9.3)

$$G_{\text{вр}}^{(1)} = B_6 \times G_{\text{вр}}^{(2)}, \quad G_{\text{вр}}^{(2)} = D_3. \quad (12.46)$$

Представление  $G_{\text{вр}}^{(1)}$  в виде (12.46) позволяет независимо описывать торсионное и вращательное движения с помощью групп  $B_6$  и  $D_3$ . Вариант с независимым описанием возможен лишь при жестких требованиях для симметрии задачи. Менее симметричный случай реализуется в молекулах с плоскими торсионными волчками, таких как этилен  $C_2H_4$  (точечная группа  $D_{2h}$ ) и аллен  $C_3H_4$  (точечная группа  $D_{2d}$ ). Здесь ось волчка является лишь осью второго порядка, и группу  $G_{\text{вр}}^{(1)}$  уже нельзя представить в виде прямого произведения групп, описывающих разные типы движения (см. главу 10). Дело в том, что тождественность волчков требует симмет-

ричного использования торсионных операций  $c_2^1 \times E$  и  $E \times c_2^1$ . Однако их произведение  $c_2^1 \times c_2^1$  описывает уже вращение молекулы как целого без барьера, так как этот элемент не связывает независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала и поэтому не переводит молекулу из одного минимума в другой. Для разделения вращательного и торсионного движений достаточно потребовать, чтобы операция  $c_2^1 \times c_2^1$  была определена только во вращательном подпространстве.

Интересна ситуация с описанием псевдovращения в молекуле циклобутана  $C_4H_8$  и в молекулах типа  $ХРF_4$  (см. разделы 12.2 и 12.3). Так, для молекулы типа  $ХРF_4$  имеем

$$\begin{aligned} G_{\text{вр}}^{(1)} &= D_4 = C_4 \wedge U_2, \\ G_{\text{вр}}^{(2)} &= G_{\text{вр}}^{(1)}. \end{aligned} \quad (12.47)$$

Псевдovращение задается операциями  $C_4^1$  и  $C_4^3$  группы  $C_4$ , которые одновременно являются и вращениями молекулы как целого через барьер, соответствующий псевдovращению. Поэтому эти операции определены в подпространстве псевдovращения и вращательном подпространстве. В то же время операция  $C_4^2$  группы  $C_4$  соответствует вращению молекулы без барьера и определена только во вращательном подпространстве. Характерное отличие между ними заключается в том, что элементы  $C_4^1$  и  $C_4^3$  связывают независимые минимумы эффективного потенциала ядер и поэтому переводят молекулу из одного минимума в другой, в то время как элемент  $C_4^2$  оставляет ее в исходном минимуме. Как следствие, полный базисный набор в подпространстве псевдovращения состоит всего из двух ортов, принадлежащих в группе  $C_4$  полносимметричному представлению  $A$  и антисимметричному по элементам  $C_4^1$  и  $C_4^3$  представлению  $B$ . Лишь такие орты инвариантны по отношению к чисто вращательному элементу  $C_4^2$ . Размерность этого подпространства определяет число смешиваемых независимых равновесных конфигураций (получаем две конфигурации, что и должно быть). Таким образом, применяется прежний рецепт разделения движений. В молекуле циклобутана разделение проводится аналогично.

Ситуация, вообще говоря, серьезно усложняется при описании нежестких движений, характеризуемых несколькими промежуточными конфигурациями. Проблема заключается в том, что эти конфигурации могут быть пространственно различно расположены. В этом случае интерпретацию преобразований, задаваемых относительно разных промежуточных конфигураций, весьма непросто перенести на систему в целом. В первую очередь речь идет о выделении вращательных преобразований молекулы как целого. Такая ситуация имеет место для молекулы пентафторида фосфора  $PF_5$  (см. раздел 12.4).

### 12.6. Некоторые выводы

1. На примере описания псевдovращения в молекуле циклобутана  $C_4H_8$  (раздел 12.2) показано, как построить строгую алгебраическую модель для всей полосы возбуждений нежесткого движения в невырожденном электронном состоянии (модель является строгой в том смысле, что ее корректность ограничивается только правильностью выбора симметрии внутренней динамики). Такая модель при обработке экспериментальных данных позволяет учитывать влияние часто встречающихся случайных резонансов между псевдovращательными состояниями. Речь здесь идет о влиянии не только на положение энергетических уровней, но и на интенсивность переходов между ними, что иногда бывает не менее важным. Последнее обусловлено тем, что случайные резонансы могут менять эту интенсивность на порядки. В главе 20 рассматривается построение подобных моделей для полного энергетического спектра нежесткой молекулы в невырожденном электронном состоянии. Пожалуй, такой подход является в настоящее время единственно возможным для корректного решения сколько-нибудь серьезных задач внутренней динамики нежестких молекул.

2. В немалой степени эффективность излагаемых качественных методов обусловлена тем обстоятельством, что для нежесткого движения не нужно рассматривать его траекторию в каком-то наборе внутренних координат. Необходимо только указать промежуточную конфигурацию, преобразованиями которой задается геометрия этого движения. Такое преимущество становится все более важным при увеличении сложности нежесткого движения.

3. Легко решается задача разделения вращения молекулы как целого без барьера с торсионными и псевдovращательными нежесткими движениями. Достаточно потребовать, чтобы операции вращения молекулы как целого без барьера определялись только во вращательном подпространстве. Характерным признаком этих операций является то, что они не связывают независимые минимумы эффективного ядерного потенциала и поэтому не переводят молекулу из одного минимума в другой. В частности, не возникает проблем с разделением вращательного и торсионного движений в молекулах с двумя тождественными волчками на линейном остове. При работе с CNPI-группой решение этой задачи ведет к идеологическим трудностям, из-за которых отдельные координатные движения описываются с помощью двузначных волновых функций, что согласно фундаментальным принципам квантовой механики физически некорректно (см. разделы 14.7 и 14.8).

## Глава 13

### МОЛЕКУЛЫ С ПЕРЕХОДАМИ НЕОБМЕННОГО ТИПА МЕЖДУ ЭКВИВАЛЕНТНЫМИ КОНФИГУРАЦИЯМИ

#### 13.1. Расширенные точечные группы

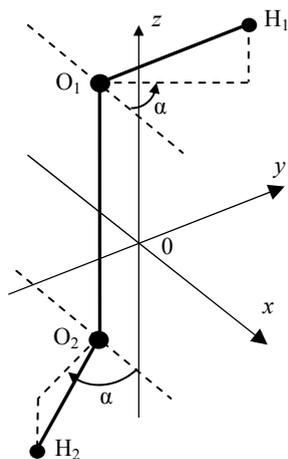
Движения необменного типа между эквивалентными конфигурациями довольно часто встречаются в нежестких молекулах. Простой пример — так называемое *инверсионное движение* в молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  [4], в котором ядро N туннелирует сквозь плоскость ядер H и оказывается в энергетически эквивалентном положении с другой ее стороны. Естественно, что при этом двигается и эта плоскость для сохранения положения центра масс молекулы, то есть равновесная конфигурация в виде правильной треугольной пирамиды как бы выворачивается относительно точки центра масс и меняет свое положение в пространстве, причем все ядра занимают новое положение. Расширенная точечная группа имеет вид

$$F_{12} = C_{3v} \times C_S, \quad (13.1)$$

где  $C_{3v}$  — это точечная группа молекулы, а определяющий инверсионное движение нетривиальный элемент группы  $C_S$  есть отражение в плоскости, проходящей через центр масс молекулы ортогонально оси третьего порядка группы  $C_{3v}$ . То есть учиты-

вающая наличие связанных инверсионным движением двух независимых конфигураций группа  $F_{12}$  является динамической неинвариантной группой с подгруппой  $F_H$  симметрии гамильтониана, совпадающей с точечной группой  $C_{3v}$ .

В качестве следующего примера рассмотрим молекулу перекиси водорода  $\text{HOOH}$ . Показанная на рис. 13.1 ее равновесная конфигурация отвечает точечной группе  $C_2 = (E, C_2^{(x)})$  [26]. Поэтому молекула обладает стереоизомерами. Напомним, наличие стереоизомерии у молекулы означает [4], что ее инвертированная равновесная конфигурация не совмещается с исходной никаким пространственным поворотом конфигурации как целого. Это возможно лишь в том случае, если точечная группа не имеет несобственных преобразований. В жестких молекулах отсутствует смешивание стереоизомеров, и можно говорить об их «правой» и «левой» модификациях, энергетические уровни которых совпадают. Легко понять, что только нежесткие движения необменного типа могут смешивать стереоизомеры, так как для этого требуется из-



**Рис. 13.1.** Равновесная конфигурация молекулы  $\text{HOOH}$  ( $O$  — точка центра масс,  $2\alpha$  — двугранный угол между плоскостями  $\text{H}_1\text{O}_1\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_1$ )

менение пространственного положения исходной конфигурации. В молекуле перекиси водорода структуры ОН туннелируют между энергетически эквивалентными положениями. Поскольку центр масс молекулы в равновесной конфигурации не лежит на химической связи ОО, то нежесткое движение можно представить как синхронное вращение этих структур вокруг оси  $z$  навстречу друг другу (*цис*-переход) или друг от друга (*транс*-переход), причем *транс*-переход является доминирующим [29]. Вполне очевидно, что расширенная точечная группа имеет вид

$$F_8 = C_2 \times C_S \times C'_S, \quad (13.2)$$

где группа  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$  задает *транс*-переход, а  $C'_S = (E, \sigma^{(xz)})$  — *цис*-переход. Подгруппой симметрии гамильтониана инвариантной группы  $F_8$  является точечная группа молекулы  $C_2$ . В этом плане ситуация аналогична молекуле аммиака.

Гораздо более сложный пример — нежесткие движения необменного типа в молекуле гидразина  $N_2H_4$ . Важная особенность молекулы — близость ее равновесной конфигурации, отвечающей точечной группе  $C_2 = (E, C_2^{(y)})$  [26], к промежуточной конфигурации, показанной на рис. 13.2. В последней две эквивалентные структуры  $NH_2$  являются равнобедренными треугольниками, а двугранный угол между ними равен  $\pi/2$ . Как следствие, каждая такая структура может быть переведена через довольно низкий потенциальный барьер в энергетически эквивалентное положение как с помощью отражения  $\sigma_2$  в плоскости, проходящей через ось  $z$  параллельно отрезку  $H_1H_2$  или  $H_3H_4$  (инверсионное движение), так и с помощью поворота на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$  (внутреннее вращение) [43, 44]. Эти движения необменного типа делокализуют молекулу по восьми независимым положениям равновесия, что учитывает группа

$F_r = c_{2v} \times c_{2v}$ . Здесь две группы  $c_{2v} = (E, c_2^{(z)}, \sigma_1, \sigma_2)$  характеризуют геометрию нежестких движений двух структур  $NH_2$ , причем для произвольного элемента  $p \times q$  группы  $F_r$  и элемента  $C_2^{(y)}$  выполняется соотношение

$$(p \times q)C_2^{(y)} = C_2^{(y)}(q \times p). \quad (13.3)$$

Подчеркнем, что если элемент  $p \times q$  меняет пространственное положение одной структуры  $NH_2$ , то меняется и положение оси симметрии точечной группы  $s$  у на  $x$ . Однако при этом выражение (13.3) сохраняется, так как его правая часть по-прежнему записывается в терминах симметрии задачи:

$$C_2^{(y)}(q \times p) = C_2^{(x)}C_2^{(z)}(q \times p) = C_2^{(x)}(c_2^{(z)}q \times c_2^{(z)}p), \quad (13.4)$$

где учтено, что элемент  $c_2^{(z)} \times c_2^{(z)}$  меняет положение обеих структур  $NH_2$  и поэтому оставляет положение оси симметрии точечной группы неизменным.

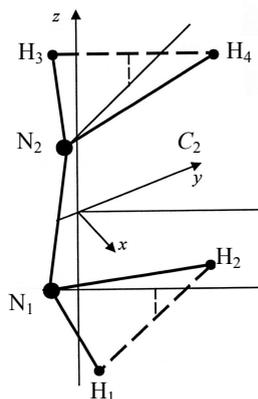


Рис. 13.2. Промежуточная конфигурация молекулы  $N_2H_4$  (ось  $z$  совпадает с прямой, соединяющей центры масс эквивалентных структур  $NH_2$ )

Из (13.3) следует, что расширенная точечная группа молекулы  $N_2H_4$  может быть представлена в виде

$$F_{32} = (c_{2v} \times c_{2v}) \wedge C_2, \quad (13.5)$$

так как группа  $F_r$  — это инвариантная подгруппа группы  $F_{32}$ . Группа  $F_{32}$  изоморфна группе  $G_{32}$ , разбиение элементов которой по классам и таблица характеров даны в табл. 10.1 (элементы группы  $F_{32}$  получаются из элементов группы  $G_{32}$  заменой  $I \rightarrow C_2^{(y)}$ ). Понятно, что  $F_{32}$  является неинвариантной динамической группой с подгруппой симметрии гамильтониана

$$F_H = (c_S \times c_S) \wedge C_2, \quad (13.6)$$

где  $c_S = (E, \sigma_1)$ . Относящийся к обменному типу элемент  $\sigma_1$  возникает как результат последовательной реализации двух движений необменного типа структуры  $NH_2$ . Как следствие, группа  $F_H$  значительно шире точечной группы молекулы.

В молекулах с переходами необменного типа имеются очень серьезные особенности в построении качественного описания, так как необходимая внутренняя геометрическая группа уже не совпадает с группой симметрии координатного гамильтониана в заданном электронном состоянии, а только включает ее в качестве своей подгруппы.

### 13.2. Молекула аммиака $NH_3$

Инверсионное движение в молекуле  $NH_3$ , пожалуй, наиболее известный пример нежесткого движения необменного типа. В жестком приближении эта молекула была рассмотрена в разделе 8.1. Чтобы учесть инверсионное движение, необходимо в цепочку между группами  $\pi_3$  и  $C_{3v}$  ввести расширенную точечную группу  $F_{12} = C_{3v} \times C_S$  (см. раздел 13.1). Это динамическая неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана, совпадающей с точечной группой  $C_{3v}$ . Поскольку сшивка групп  $F_{12}$  и  $\pi_3$  сводится к сшивке групп  $C_{3v}$  и  $\pi_3$ , то разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы имеют следующий вид:

$$4A_{2s}, 4A_{2a}, 2E_s, 2E_a. \quad (13.7)$$

По сравнению с мультиплетами (8.15) для жесткой молекулы появляются индексы  $s$  и  $a$ , указывающие на симметрию и антисимметрию мультиплета относительно отражения в плоскости  $\sigma_h$  группы  $C_S$ . Типы симметрии этих мультиплетов следующим образом сшиваются с типами симметрии базисных функций отдельных типов внутреннего движения:

$$\underbrace{(\Gamma_{\text{мульти}})_{C_{3v} \times C_S \times C_i}}_{\uparrow} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_{3v}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_{3v}} \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})_{C_{3v} \times C_S \times C_i}. \quad (13.8)$$

Вращательно-конфигурационное представление  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  учитывает все конфигурации, возникающие в данной задаче. Операция  $\sigma_h$  не входит в точечную группу и по-

этому аналогично операции  $i$  характеризует только мультиплет. Допустимые типы  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_\infty$  жесткого симметричного волчка следуют из приведенной в табл. 13.1 связи групп  $D_\infty$  и  $F_{12} \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_6$ . Последнюю можно записать как  $D_3 \times C_2$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $C_2 = (E, C_2^{(\pm)})$  обозначаются индексами  $e$  и  $o$ .

Таблица 13.1

**Корреляция между неприводимыми представлениями групп  $D_\infty$  и  $F_{12} \times C_i$**

$D_\infty$	$D_3 \times C_2$	$C_{3v} \times C_S \times C_i$
$A_1$	$A_{1e}$	$A_{1s}^{(+)}, A_{2a}^{(-)}$
$A_2$	$A_{2e}$	$A_{2s}^{(+)}, A_{1a}^{(-)}$
$E_1$	$E_o$	$E_s^{(-)}, E_a^{(+)}$
$E_2$	$E_e$	$E_s^{(+)}, E_a^{(-)}$
$E_3$	$A_{1o} + A_{2o}$	$A_{2s}^{(-)}, A_{1a}^{(+)} + A_{1s}^{(-)}, A_{2a}^{(+)}$
$E_4$	$E_e$	$E_s^{(+)}, E_a^{(-)}$
$E_5$	$E_o$	$E_s^{(-)}, E_a^{(+)}$
$E_6$	$A_{1e} + A_{2e}$	$A_{1s}^{(+)}, A_{2a}^{(-)} + A_{2s}^{(+)}, A_{1a}^{(-)}$
....	.....	.....

На рис. 13.3 показана классификация инверсионно-вращательных уровней для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Введение  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  вместо  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  позволило учесть зависимость конфигураций, получаемых с помощью действующих одновременно на электронные и ядерные координаты операций  $i$  и  $\sigma_h$ . Эти конфигурации связаны операцией вращения молекулы как целого через нулевой барьер. Всего группа  $F_{12} \times C_i$  «видит» четыре эквивалентные конфигурации с точечной группой  $C_{3v}$ , из которых только две оказываются независимыми. Сшивка типа (13.8) учитывает этот факт, и, как следствие, в классификации нет лишних уровней. Действительно, на рис. 13.3 индексы  $s, a$  и  $(\pm)$  не являются независимыми, между ними имеется достаточно нетривиальная корреляция. Группа  $F_{12} \times C_i$  представляется также в виде  $D_6 \times C_S$ . Следовательно, все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. Другими словами, всем операциям отвечают нулевые или достаточно малые барьеры. В результате реальная структура энергетических уровней описывается полной группой  $F_{12} \times C_i$ . В частности, это приводит к расщепле-

нию инверсионных дублетов. Вращательная подгруппа  $D_6$  играет здесь только вспомогательную роль (позволяет, например, выделить расщепления вследствие эффекта  $k$ -удвоения).

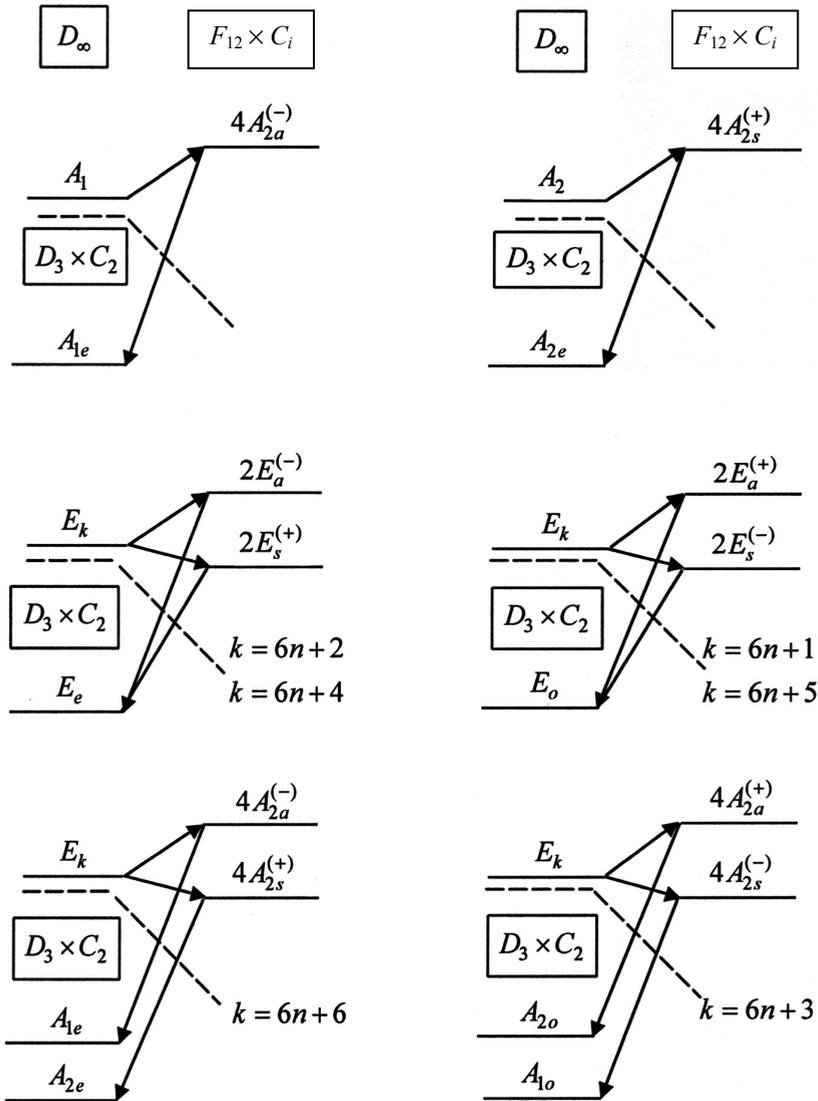


Рис. 13.3. Классификация инверсионно-вращательных уровней молекулы  $\text{NH}_3$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Полный базисный набор инверсионных ортов  $|s\rangle, |a\rangle$  определяется двумя неприводимыми представлениями группы  $C_S$ . Так как эти представления вещественны, то можно выбрать

$$T|s\rangle = |s\rangle, \quad T|a\rangle = |a\rangle. \quad (13.9)$$

Вращательные орты задаются неприводимыми представлениями группы  $D_6$ , включающей вращения молекулы как целого из группы  $F_{12} \times C_i$ . В результате получаем приведенное в табл. 13.2 разбиение базисных инверсионно-вращательных ортов для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  по неприводимым представлениям группы  $F_{12} \times C_i$ .

Двумерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве базисных инверсионных ортов  $|s\rangle, |a\rangle$  записывается в виде (7.29), причем будем считать, что эти орты являются собственными функциями оператора  $e_3$ . Зная свойства симметрии базисных ортов для преобразований  $\sigma_h$  и  $T$ , нетрудно получить, что оператор  $e_3$  принадлежит представлению  $s$  группы  $C_S$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  принадлежат представлению  $a$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В двумерном пространстве в полный набор самосопряженных операторов входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Таблица 13.2

**Разбиение базисных инверсионно-вращательных ортов для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  молекулы  $\text{NH}_3$  по неприводимым представлениям группы  $C_{3v} \times C_S \times C_i$**

$F_{12} \times C_i$	Функции	$F_{12} \times C_i$	Функции
$A_{1s}^{(+)}$	$A_{1e}  s\rangle$	$A_{1s}^{(-)}$	$A_{2o}  s\rangle$
$A_{1a}^{(+)}$	$A_{1o}  a\rangle$	$A_{1a}^{(-)}$	$A_{2e}  a\rangle$
$A_{2s}^{(+)}$	$A_{2e}  s\rangle$	$A_{2s}^{(-)}$	$A_{1o}  s\rangle$
$A_{2a}^{(+)}$	$A_{2o}  a\rangle$	$A_{2a}^{(-)}$	$A_{1e}  a\rangle$
$E_s^{(+)}$	$E_e  s\rangle$	$E_s^{(-)}$	$E_o  s\rangle$
$E_a^{(+)}$	$E_o  a\rangle$	$E_a^{(-)}$	$E_e  a\rangle$

Примечание. Вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы  $D_3 \times C_2$ .

Эффективный инверсионно-вращательный оператор любой физической величины, и в том числе эффективный гамильтониан, принадлежит координатной схеме Юнга [3] группы  $\pi_3$ , и в группе  $F_{12}$  для него возможны представления

$$A_{1s}, A_{1a}. \quad (13.10)$$

Из-за наличия в гамильтониане инвариантных членов для преобразований группы  $C_S$  индексы  $s$  и  $a$  не являются индексами симметрии для стационарных волно-

вых функций. Именно по этой причине в табл. 13.2 записаны вместе волновые функции, неприводимые представления для которых отличаются только этими индексами. Соответственно, в группе  $D_6 \times C_S$  получаем представления

$$A_{1e}s, A_{1o}a \quad (13.11)$$

для физических величин, инвариантных относительно операции инверсии  $i$ , и представления

$$A_{2o}s, A_{2e}a \quad (13.12)$$

для величин, меняющих знак при ее действии. Полное выражение для инверсионно-вращательного гамильтониана можно записать как

$$H = (I, e_3) \times A_{1e} + (e_1, e_2) \times A_{1o}. \quad (13.13)$$

Расписывая это выражение с учетом  $t$ -четности гамильтониана, получаем

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A_{1e})} + H_{2n+4}^{(A_{1o})} + H_{2n+3}^{(A_{1o})} \right). \quad (13.14)$$

В правой части верхний индекс  $u$  вклада в гамильтониан определяет тип неприводимого представления группы  $D_3 \times C_2$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. Данные вклады имеют вид

$$H_{2n}^{(A_{1e})} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,6t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (13.15)$$

$$H_{2n+4}^{(A_{1o})} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,6t+3} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}), \quad (13.16)$$

$$H_{2n+3}^{(A_{1o})} = \sum_{p,s,t} i \hat{g}_{2p,2s,6t+3} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}), \quad (13.17)$$

где  $p + s + 3t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета инверсионного движения параметры  $\hat{c}$ ,  $\hat{d}$  и  $\hat{g}$  являются спиновыми операторами:

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3, \quad \hat{d} = de_1, \quad \hat{g} = ge_2, \quad (13.18)$$

где  $c^{(k)}$ ,  $d$  и  $g$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Вклады в гамильтониан (13.16) и (13.17) являются неинвариантными для преобразования  $\sigma_h$  и смешивают базисные функции, неприводимые представления для которых отличаются только индексами  $s$  и  $a$ . Поэтому матрица гамильтониана (13.14) для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму только шести различных типов энергетических матриц.

Эффективный оператор электродипольного момента преобразуется по представлениям (13.12) группы  $D_6 \times C_S$ . Это позволяет легко написать электродипольные правила отбора, а также построить сам оператор электродипольного момента.

### 13.3. Молекула перекиси водорода НООН

Для основного изотопа  $^{16}\text{O}$  ядра кислорода спин равен нулю. В этом случае в качестве группы перестановок тождественных ядер молекулы без ущерба для общности анализа можно использовать группу перестановок  $\pi_2$  ядер водорода. Из ее сшивки с точечной группой  $C_2$  равновесной конфигурации (необходимые корреляции даны в табл. 13.3) имеем для жесткой молекулы следующие разрешенные координатные мультиплеты:

$$1A, 3B. \quad (13.19)$$

Далее типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мультиплет}} \right)_{C_2 \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{C_2} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{C_2} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{C_2 \times C_i}, \quad (13.20)$$

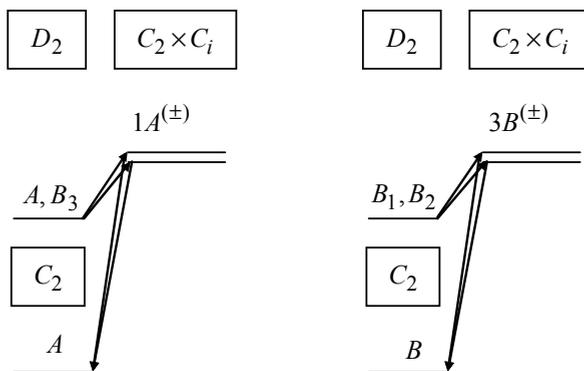
где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2 = (E, C_2^{(3)}, C_2^{(2)}, C_2^{(x)})$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_2 \times C_i$  по их общей подгруппе  $C_2$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$  на рис. 13.4.

Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2$ . Отметим, что для молекулы со стереоизомерами такая подгруппа просто совпадает с точечной группой молекулы, а в инверсионный дублет входят состояния, различающиеся только поведением относительно операции пространственной инверсии  $i$ .

Таблица 13.3

Таблицы корреляции для молекулы НООН

$\pi_2$	$C_2$	$F_8 \times C_i$	$H_2 \times D'_2$
[2]	A	$A_{cp}^{(+)}, A_{dq}^{(-)}$	$A_s$
[1 <sup>2</sup> ]	B	$A_{cp}^{(-)}, A_{dq}^{(+)}$	$A_a$
$D_2$	$C_2 \times C_i$	$A_{cq}^{(+)}, A_{dp}^{(-)}$	$B_{3s}$
A, B <sub>3</sub>	$A^{(\pm)}$	$A_{cq}^{(-)}, A_{dp}^{(+)}$	$B_{3a}$
B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	$B^{(\pm)}$	$B_{cp}^{(+)}, B_{dq}^{(-)}$	$B_{1a}$
		$B_{cp}^{(-)}, B_{dq}^{(+)}$	$B_{1s}$
		$B_{cq}^{(+)}, B_{dp}^{(-)}$	$B_{2a}$
		$B_{cq}^{(-)}, B_{dp}^{(+)}$	$B_{2s}$



**Рис. 13.4.** Классификация уровней энергии жесткой молекулы НООН в вибронном состоянии типа  $A$

Для нежесткой молекулы расширенная точечная группа  $F_8$  имеет вид (13.2), причем задающие *транс*- и *цис*-переход нетривиальные элементы групп  $C_S$  и  $C'_S$  относятся к необменному типу. Поэтому сшивка групп  $\pi_2$  и  $F_8$  сводится к сшивке групп  $\pi_2$  и  $C_2$ , что приводит для нежесткой молекулы к разрешенным мультиплетам

$$1A_{ik}, 3B_{ik}, \quad (13.21)$$

где значения индексов  $i = c, d$  и  $k = p, q$  определяют симметричное и антисимметричное представления групп  $C_S$  и  $C'_S$  соответственно. Вращательное движение нежесткой молекулы задается группой

$$D'_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma^{(yz)}\sigma^{(xz)}, C_2^{(y)} = C_2^{(x)}\sigma^{(yz)}\sigma^{(xz)}, C_2^{(x)}),$$

включающей вращения молекулы как целого из группы  $F_8 \times C_i$ . Заметим, что группа  $D_2$  не сохраняется, поскольку соответствующий ей эллипсоид инерции меняет при нежестких переходах свою ориентацию (из группы  $D_2$  остается лишь элемент  $C_2^{(x)}$ , который входит теперь в группу  $D'_2$ ). Для построения мультиплетов (13.21) вместо (13.20) имеем

$$\left(\Gamma_{\text{мульти}}\right)_{C_2 \times C_S \times C'_S \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{C_2} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{C_2} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-конф}}\right)_{C_2 \times C_S \times C'_S \times C_i}, \quad (13.22)$$

где возможные типы  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  для заданного вращательного представления группы  $D'_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D'_2$  и  $F_8 \times C_i$  по их общей подгруппе  $D'_2$ . Дополнительно важную роль играет тот факт, что у каждого элемента группы  $D'_2$  есть два аналога в группе  $F_8 \times C_i$ . Так, для элемента  $C_2^{(x)}$  существуют аналоги  $C_2^{(x)}$  и  $\sigma^{(yz)}i$ . Из требования совпадения аналогов получаем корреляцию вида

$$C_2^{(z)}\sigma^{(yz)}\sigma^{(xz)} \leftrightarrow E, \quad (13.23)$$

где действие операции  $C_2^{(z)}$  определяется симметрией вращательной части, а действие операций  $\sigma^{(yz)}$  и  $\sigma^{(xz)}$  — симметрией мультиплетта (эта ситуация подобна рассмотренной в разделе 8.2 для жестких молекул с центром инверсии). Интересно, что из (13.23) сразу следуют полученные в работе [45] ограничения, выделяющие физически корректные решения модельного уравнения Шредингера для нежесткой молекулы НООН.

Полученная согласно (13.21)—(13.23) классификация уровней энергии нежесткой молекулы показана на рис. 13.5 для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$ . Реальная структура уровней описывается полной группой  $F_8 \times C_i$ , так как все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. Вращательная подгруппа  $H_2 \times D_2'$  группы  $F_8 \times C_i$  используется как вспомогательная. Симметричное и антисимметричное представления группы  $H_2 = (E, C_2^{(z)}\sigma^{(yz)}\sigma^{(xz)})$  обозначаются  $s$  и  $a$ . Понятно, что во вращательном пространстве операция  $C_2^{(z)}\sigma^{(yz)}\sigma^{(xz)}$  эквивалентна  $E$ . Из картины расщепления вращательных уровней хорошо видно, что нежесткие переходы смешивают всего две независимые конфигурации. Это значит, что конфигурации, получаемые из исходной с помощью *транс*- и *цис*-перехода, являются зависимыми. Подчеркнем, что такой вывод — следствие процедуры построения, причем он согласуется с экспериментальными данными. Наличие только двух независимых конфигураций ведет к достаточно нетривиальной корреляции между индексами симметрии задачи, характеризующими энергетические уровни.

Рассмотрим описание энергетических уровней нежесткой молекулы в вибронном состоянии типа  $A$ . Полные наборы базисных *транс*-ортов  $|c\rangle, |d\rangle$  и *цис*-ортов  $|p\rangle, |q\rangle$  задаются соответственно неприводимыми представлениями групп  $C_S$  и  $C_S'$ . Базисные вращательные орты задаются неприводимыми представлениями группы  $D_2'$ . Теперь надо получить разбиение произведений ортов различных движений по неприводимым представлениям группы  $F_8 \times C_i$ . Все ее операции легко выражаются в виде произведения элементов, действие которых определено в пространстве базисных *транс*-*цис*-вращательных ортов. В самом деле, операции групп

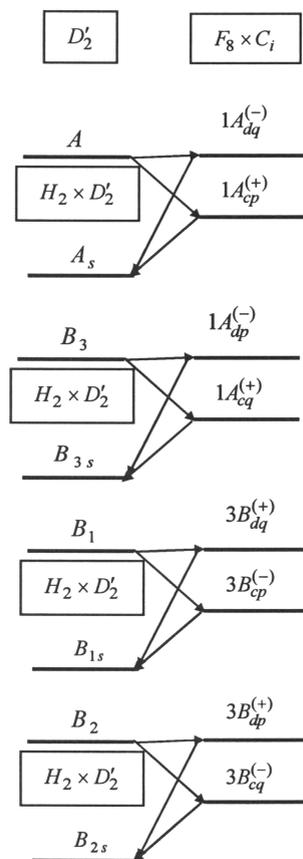


Рис. 13.5. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы НООН в вибронном состоянии типа  $A$

$C_S$ ,  $C'_S$  и  $D'_2$  действуют соответственно только на *транс*-, *цис*- и вращательные орты. Что касается операции  $i$ , то она записывается в виде

$$i = \sigma^{(yz)} C_2^{(x)} = \sigma^{(xz)} C_2^{(y)}. \quad (13.24)$$

Отсюда следует, что как *транс*-, так и *цис*-переход смешивают стереоизомеры. Естественно, что приведенные в табл. 13.4 допустимые *транс*-*цис*-вращательные орты должны удовлетворять условию корреляции (13.23).

Для описания *транс*-перехода введем оператор координатного спина  $e$ . Двумерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве *транс*-ортов  $|c\rangle, |d\rangle$  записывается в виде (7.29), причем будем считать, что эти орты являются собственными функциями оператора  $e_3$ . Зная свойства симметрии базисных ортов для преобразований группы  $C_S$  и операции  $T$

$$T|c\rangle = |c\rangle, \quad T|d\rangle = |d\rangle, \quad (13.25)$$

нетрудно получить, что оператор  $e_3$  принадлежит представлению  $c$  группы  $C_S$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  принадлежат представлению  $d$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. Для *цис*-перехода введем оператор координатного спина  $\sigma$ . Свойства симметрии его компонент аналогичны таковым для компонент оператора  $e$  с точностью до замены группы  $C_S$  на  $C'_S$ . Единичный оператор в пространстве *транс*- и *цис*-перехода обозначим как  $I_1$  и  $I_2$ .

Таблица 13.4

**Разбиение полного набора *транс*-*цис*-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $F_8 \times C_i$**

$F_8 \times C_i$	Базисные орты	$F_8 \times C_i$	Базисные орты
$A_{cp}^{(+)}$	$ c\rangle p\rangle A$	$B_{cp}^{(-)}$	$ c\rangle p\rangle B_1$
$A_{cq}^{(+)}$	$ c\rangle q\rangle B_3$	$B_{cq}^{(-)}$	$ c\rangle q\rangle B_2$
$A_{dp}^{(-)}$	$ d\rangle p\rangle B_3$	$B_{dp}^{(+)}$	$ d\rangle p\rangle B_2$
$A_{dq}^{(-)}$	$ d\rangle q\rangle A$	$B_{dq}^{(+)}$	$ d\rangle q\rangle B_1$

Примечание. Вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы  $D'_2$ .

Эффективный оператор любой физической величины нежесткой молекулы относится к координатной схеме Юнга [2] группы  $\pi_2$ . Поэтому в группе  $F_8$  имеем для этих операторов совокупность представлений

$$A_{ik} \quad (i = c, d; \quad k = p, q).$$

Однако условие корреляции (13.23) и ограниченность допустимых типов симметрии для вращательных операторов в группе  $H_2 \times D'_2$  приводят к тому, что для операторов физических величин в группе  $F_8 \times C_i$  возможны только представления

$$A_{cp}^{(+)}, A_{cq}^{(+)}, A_{dp}^{(-)}, A_{dq}^{(-)}. \quad (13.26)$$

В частности, эффективный гамильтониан принадлежит первой паре представлений в (13.26), а эффективный оператор электродипольного момента — второй паре.

Принимая во внимание, что гамильтониан  $l$ -четен, его полное выражение можно записать в виде

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_3)} + H_{2n+1}^{(B_3)}), \quad (13.27)$$

где верхний индекс задает тип неприводимого представления группы  $D_2'$ , по которому преобразуются комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс определяет суммарную степень комбинаций по этим компонентам:

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (13.28)$$

$$H_{2n+2}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (13.29)$$

$$H_{2n+1}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (13.30)$$

где  $p+s+t=n$ . Из-за учета нежестких движений параметры  $\hat{c}$ ,  $\hat{d}$  и  $\hat{g}$  являются спиновыми операторами вида

$$\begin{aligned} \hat{c} &= (c^{(1)} I_1 + c^{(2)} e_3) I_2 + (c^{(3)} I_1 + c^{(4)} e_3) \sigma_3, \\ \hat{d} &= (d^{(1)} I_1 + d^{(2)} e_3) \sigma_1, \\ \hat{g} &= (g^{(1)} I_1 + g^{(2)} e_3) \sigma_2 \end{aligned} \quad (13.31)$$

с вещественными спектроскопическими константами  $c^{(k)}$ ,  $d^{(k)}$  и  $g^{(k)}$ . Отметим, что *транс*-переход дает вклады лишь в диагональные члены гамильтониана (13.27) в пространстве спиновых состояний, в то время как *цис*-переход дает вклады и в недиагональные (или резонансные) члены. Вследствие неинвариантных вкладов матрица гамильтониана разбивается на прямую сумму только четырех различных типов энергетических матриц. Эти матрицы относятся к четырем неприводимым представлениям группы  $C_2 \times C_i$ , где группа  $C_2$  присутствует как подгруппа симметрии гамильтониана в неинвариантной группе  $F_8$ . Поэтому орты в табл. 13.4 разделены на четыре блока. Соответственно, электродипольные правила отбора в группе  $F_8 \times C_i$

$$(A_{cp}^{(+)}, A_{cq}^{(+)}) \leftrightarrow (A_{dp}^{(-)}, A_{dq}^{(-)}), \quad (B_{dp}^{(+)}, B_{dq}^{(+)}) \leftrightarrow (B_{cp}^{(-)}, B_{cq}^{(-)}) \quad (13.32)$$

также записываются с помощью четырех семейств состояний, принадлежащих различным неприводимым представлениям группы  $C_2 \times C_i$ .

#### 13.4. Молекула гидразина $N_2H_4$

Нежесткие движения необменного типа в молекулах аммиака и перекиси водорода имеют одно общее свойство, упрощающее их описание. Дело в том, что хотя

связанные этими движениями независимые равновесные конфигурации и занимают разное положение в пространстве, однако элементы их точечных групп пространственно совпадают (в молекуле аммиака ось  $C_3$  и три плоскости  $\sigma_v$  для обеих конфигураций одни и те же, а в молекуле перекиси водорода сохраняется пространственное положение оси  $C_2$ ). В этом плане ситуация аналогична имеющей место для нежестких движений обменного типа. Естественно, что это скорее исключение из правил. Здесь на примере молекулы гидразина  $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$  рассматривается ситуация, когда нежесткие движения не сохраняют пространственное положение элементов точечной группы.

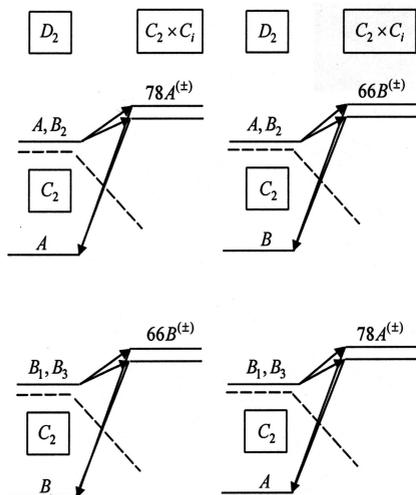
Группа перестановок тождественных ядер молекулы  $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$  имеет вид  $\pi_2 \times \pi_4$ . Учитывая, что  $s(^{14}\text{N}) = 1$  и  $s(\text{H}) = 1/2$ , легко найти допустимые спиновые и соответствующие им координатные схемы Юнга этой группы. Приведенная на рис. 13.2 равновесная конфигурация относится к точечной группе  $C_2 = (E, C_2^{(y)})$ . Поэтому молекула гидразина обладает стереоизомерами. Сшивка групп  $\pi_2 \times \pi_4$  и  $C_2$  (необходимые корреляции представлены в табл. 13.5) дает следующие разрешенные координатные мультиплеты жесткой молекулы:

$$78A, 66B. \quad (13.33)$$

Далее типы симметрии волновых функций нулевого приближения сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$\left( \Gamma_{\text{мультиплет}} \right)_{C_2 \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{C_2} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{C_2} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-ин}} \right)_{C_2 \times C_i}, \quad (13.34)$$

где допустимые типы  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_2 \times C_i$  по их общей подгруппе  $C_2$ . Классификация вращательных уровней жесткой молекулы гидразина для обоих возможных типов вибронного состояния показана на рис. 13.6.



**Рис. 13.6.** Классификация вращательных уровней жесткой молекулы  $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$  в вибронных состояниях типа *A* (слева) и типа *B* (справа)

Таблица 13.5

Таблицы корреляции для молекулы  $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$ 

$\pi_2 \times \pi_4$	$C_2$
$[2] \times [1^4]$	$A$
$[2] \times [21^2]$	$A + 2B$
$[2] \times [2^2]$	$2A$
$[1^2] \times [1^4]$	$B$
$[1^2] \times [21^2]$	$2A + B$
$[1^2] \times [2^2]$	$2B$

$\pi_2 \times \pi_4$	$F_H$
$[2] \times [1^4]$	$a_3$
$[2] \times [21^2]$	$a_4 + e$
$[2] \times [2^2]$	$a_1 + a_3$
$[1^2] \times [1^4]$	$a_4$
$[1^2] \times [21^2]$	$a_3 + e$
$[1^2] \times [2^2]$	$a_2 + a_4$

$F_H$	$F_{32}$
$a_1$	$A_1, A_5, E_3$
$a_2$	$A_2, A_6, E_3$
$a_3$	$A_3, A_7, E_4$
$a_4$	$A_4, A_8, E_4$
$e$	$E_1, E_2, E_5, E_6$

$D_2$	$C_2 \times C_i$
$A, B_2$	$A^{(\pm)}$
$B_1, B_3$	$B^{(\pm)}$

$B_2 \times H_8$	$F_{32} \times C_i$
$a_{1a}$	$A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E_1^{(-)}$
$a_{2a}$	$A_2^{(+)}, A_4^{(+)}, E_1^{(-)}$
$a_{3a}$	$A_5^{(+)}, A_7^{(+)}, E_2^{(-)}$
$a_{4a}$	$A_6^{(+)}, A_8^{(+)}, E_2^{(-)}$
$e_a$	$E_3^{(+)}, E_4^{(+)}, E_5^{(-)}, E_6^{(-)}$

$D_4$	$B_2 \times H_8$
$A_1$	$a_{1a}, a_{3b}$
$A_2$	$a_{2b}, a_{4a}$
$B_1$	$a_{1b}, a_{3a}$
$B_2$	$a_{2a}, a_{4b}$
$E$	$e_a, e_b$

Примечание. Корреляция представления  $\Gamma_b$  группы  $B_2 \times H_8$  с представлениями группы  $F_{32} \times C_i$  следует из корреляции представления  $\Gamma_a$  с помощью замены индексов  $+ \leftrightarrow -$  в представлениях группы  $F_{32} \times C_i$ .

Для учета нежестких движений структур  $\text{NH}_2$  в цепочку между группами  $\pi_2 \times \pi_4$  и  $C_2$  вводится неинвариантная расширенная точечная группа  $F_{32}$  в виде (13.5) с подгруппой симметрии гамильтониана  $F_H$  в виде (13.6). На рис. 13.7 приведены промежуточная конфигурация молекулы  $\text{N}_2\text{H}_4$  и ее стереоизомер, которые связаны операцией пространственной инверсии  $i$ . Из сравнения конфигураций можно получить

$$i = (\sigma_2 \times \sigma_1) U_2^{(1)} = (\sigma_1 \times \sigma_2) U_2^{(2)}, \quad (13.35)$$

где  $U_2^{(k)}$  — повороты молекулы на угол  $\pi$  вокруг осей  $k = 1, 2$ , проходящих по бисектрисам углов между осями  $x$  и  $y$ . То есть группа  $F_{32}$  учитывает возможность смешивания стереоизомеров. Относящийся к обменному типу элемент  $\sigma_1 = c_2^{(z)} \sigma_2$

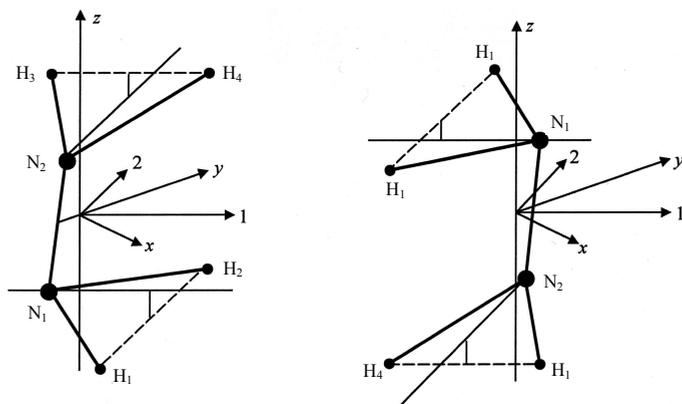


Рис. 13.7. Промежуточные конфигурации стереоизомеров молекулы  $N_2H_4$  (ось  $z$  проходит через центры масс эквивалентных структур  $NH_2$ )

описывает последовательную реализацию для структуры  $NH_2$  двух движений необменного типа. Поэтому смешивание стереоизомеров происходит через достаточно низкий потенциальный барьер. Для полного определения операций  $U_2^{(k)}$  необходимо указать их перестановочные соотношения с операциями группы  $F_{32}$ . Это легко сделать, используя коммутацию операции  $i$  со всеми элементами группы  $F_{32}$ . В результате из (13.35) следует, что операции  $U_2^{(k)}$  коммутируют с операциями группы  $F_r = c_{2v} \times c_{2v}$ , а их перестановочные соотношения с  $C_2^{(y)}$  являются обычными вращательными соотношениями:

$$C_2^{(y)}U_2^{(1)} = U_2^{(2)}C_2^{(y)}. \quad (13.36)$$

Группа симметрии гамильтониана  $F_H$ , разбиение элементов по классам и таблица характеров которой даны в табл. 13.6, определяет координатные вырождения уровней в энергетическом спектре и их ядерные статистические веса. Из сшивки групп  $\pi_2 \times \pi_4$  и  $F_H$  следует, что полная координатная волновая функция относится к следующим неприводимым представлениям последней:

$$6a_1, 3a_2, 45a_3, 36a_4, 27e. \quad (13.37)$$

Сшивая теперь группы  $F_H$  и  $F_{32}$ , получаем следующие разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы:

$$\begin{aligned} &6(A_1, A_5, E_{3,2}), \quad 3(A_2, A_6, E_{3,1}), \quad 45(A_3, A_7, E_{4,2}), \\ &36(A_4, A_8, E_{4,1}), \quad 27(E_1, E_2, E_5, E_6). \end{aligned} \quad (13.38)$$

В этой записи учтено, что двумерные представления  $E_3, E_4$  группы  $F_{32}$  при ее редукции на подгруппу  $F_H$  распадаются на одномерные. Поэтому компоненты данных представлений, задаваемые соотношениями

$$E_{3,1} \rightarrow a_2, \quad E_{3,2} \rightarrow a_1, \quad E_{4,1} \rightarrow a_4, \quad E_{4,2} \rightarrow a_3, \quad (13.39)$$

соответствуют отдельным невырожденным уровням.

Таблица 13.6

Разбиение элементов по классам и таблица характеров для группы симметрии гамильтониана нежесткой молекулы  $N_2H_4$ 

$E$	$E \times E$	$r_2$	$C_2 \equiv C_2^{(y)}$
$\sigma_1$	$\sigma_1 \times \sigma_1$		$(\sigma_1 \times \sigma_1)C_2$
$r_1$	$E \times \sigma_1$	$r_3$	$(E \times \sigma_1)C_2$
	$\sigma_1 \times E$		$(\sigma_1 \times E)C_2$

$F_H$	$E$	$\sigma_1$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
$a_1$	1	1	1	1	1
$a_2$	1	1	1	-1	-1
$a_3$	1	1	-1	1	-1
$a_4$	1	1	-1	-1	1
$e$	2	-2	0	0	0

Симметрия вращательного движения при учете нежестких переходов определяется вращениями молекулы как целого из группы  $F_{32} \times C_i$ , которые формируют группу  $D_4$ . Для однозначной привязки элементов группы  $D_4$  укажем, что классы  $C_2$  и  $2C_4$  содержат вращения вокруг оси  $z$ , а классы  $2U_2$  и  $2\bar{U}_2$  — вращения вокруг осей 1, 2 и  $x, y$  соответственно. Типы симметрии координатных мультиплетов для заданного вращательного представления группы  $D_4$  следующим образом сшиваются с типами симметрии базисных функций отдельных типов внутреннего движения:

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{(F_r \wedge C_2) \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})_{(F_r \wedge C_2) \times C_i} \quad (13.40)$$

Вращательно-конфигурационное представление  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  учитывает все конфигурации, возникающие в данной задаче, причем поведение относительно операций группы  $F_r$  характеризует мультиплет, так как они не относятся к точечной группе. Возможные типы симметрии  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_4$  следуют из связи групп  $D_4$  и  $F_{32} \times C_i$ .

На рис. 13.8 приведена классификация уровней в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$ . Применение в сшивке  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  позволило учесть наличие зависимых конфигураций. Всего группа  $F_{32} \times C_i$  «видит» 32 эквивалентные конфигурации, отвечающие точечной группе  $C_2$ , из которых согласно классификации лишь восемь оказываются независимыми. Учитывая соотношение (13.35), нетрудно показать, что все элементы группы  $F_{32} \times C_i$  выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. Поэтому реальная структура энергетического спектра описывается полной группой  $F_{32} \times C_i$ . Ее вращательной подгруппой, играющей только вспомогательную роль, является группа  $B_2 \times H_8$ , где

$$B_2 = (E, (E \times c_2^{(z)})U_2^{(2)}), \quad H_8 = (c_2 \times c_2) \wedge C_2. \quad (13.41)$$

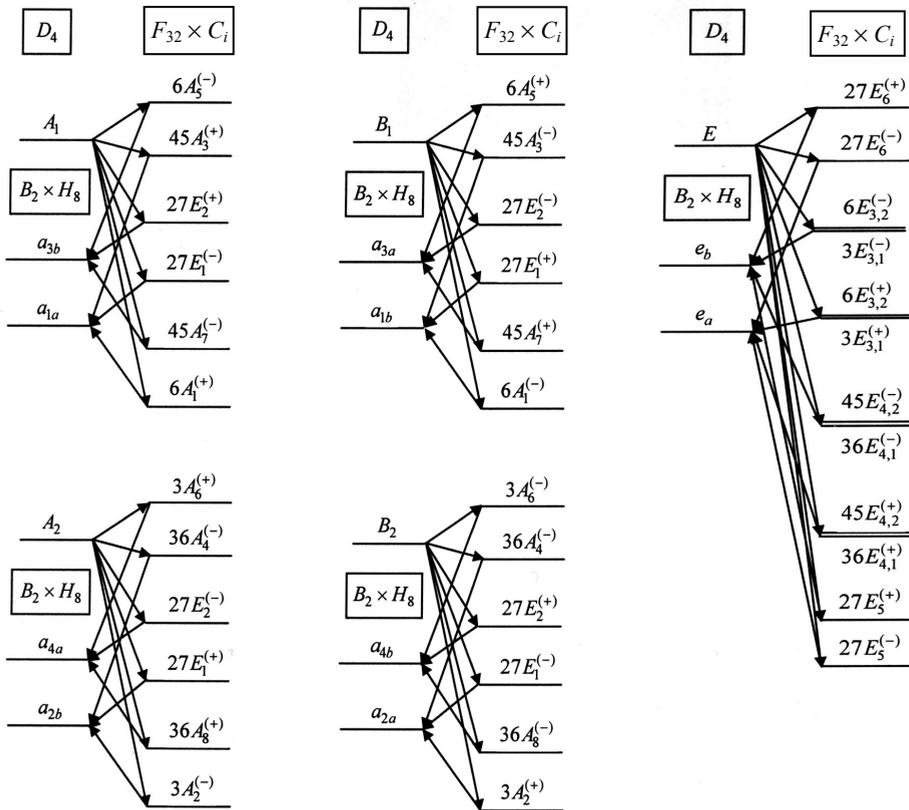


Рис. 13.8. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы  $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$  в вибронном состоянии типа  $A$

Вращательная подгруппа представляется в виде прямого произведения групп  $B_2$  и  $H_8$ , поскольку нетривиальный элемент группы  $B_2$  есть произведение операций  $\sigma_1 \times \sigma_1$  и  $i$ , коммутирующих со всеми операциями группы  $H_8$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $B_2$  обозначаются индексами  $a$  и  $b$ , а для неприводимых представлений группы  $H_8$  используются обозначения изоморфной ей группы  $F_H$ . Как уже отмечалось, уровни типа  $E_3$  и  $E_4$  расщепляются на дублеты. Картина уровней для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = B$  следует из приведенной на рис. 13.8 с помощью формальной замены представлений группы  $D_4$ :

$$A_1 \leftrightarrow B_2, \quad A_2 \leftrightarrow B_1. \quad (13.42)$$

Элементы, задающие торсионное движение структур  $\text{NH}_2$ , формируют группу  $c_2 \times c_2$ . В результате полный базисный набор для описания этого движения состоит из ортов  $|c_1\rangle$ ,  $|d_1\rangle$  и  $|c_2\rangle$ ,  $|d_2\rangle$ , относящихся к симметричному и антисимметричному представлениям групп  $c_2 \times E$  и  $E \times c_2$ . В группе  $F_{32}$  из-за свойств полупрямого

произведения элементы фактор-группы  $C_2$  действуют и на базисные орты торсионного движения:

$$C_2^{(y)}|c_1\rangle|c_2\rangle = |c_1\rangle|c_2\rangle, \quad C_2^{(y)}|d_1\rangle|d_2\rangle = |d_1\rangle|d_2\rangle, \quad C_2^{(y)}|c_1\rangle|d_2\rangle = |d_1\rangle|c_2\rangle. \quad (13.43)$$

Знак в первых двух выражениях (13.43) выбирается для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$ . Группа, задающая инверсионное движение, в качестве образующего элемента вместо  $c_2^{(z)}$  содержит  $\sigma_2$ . Поэтому аналогично вводится набор ортов  $|s_1\rangle, |a_1\rangle$  и  $|s_2\rangle, |a_2\rangle$  для описания инверсионного движения. Вращательные функции классифицируются по группе  $D_4$ . В результате все операции группы  $F_{32} \times C_i$  легко выражаются в виде произведений элементов, чье действие на базисные инверсионно-торсионно-вращательные функции определено. Например, операция  $C_2^{(y)}$  действует на инверсионные, торсионные и вращательные части таких функций. Что касается операции  $i$ , то она выражается в виде (13.35). Существенным моментом здесь является задание действия операции  $C_2^{(z)} = c_2^{(z)} \times c_2^{(z)}$ . Хотя эта операция возникает как описание последовательного торсионного движения на угол  $\pi$  обеих структур  $\text{NH}_2$ , она соответствует вращательному движению на тот же угол молекулы как целого через нулевой барьер, и поэтому ее действие должно определяться только во вращательном подпространстве. Фактически это условие является решением проблемы разделения торсионного и вращательного движений в молекуле гидразина (см. раздел 12.5). Разбиение инверсионно-торсионно-вращательных базисных функций по неприводимым представлениям группы  $F_{32} \times C_i$  для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$  приведено в табл. 13.7.

Из двух компонент двумерных представлений  $E_n$ , определенных условиями  $C_2^{(y)}E_{n,1} = -E_{n,1}$  и  $C_2^{(y)}E_{n,2} = E_{n,2}$ , дана только компонента  $E_{n,1}$  (нормировочный множитель  $1/\sqrt{2}$  опущен), а компонента  $E_{n,2}$  получается путем изменения знака в симметризации выражения для компоненты  $E_{n,1}$ . Вращательные части всех одномерных представлений и двумерных  $E_1$ -,  $E_2$ -представлений задаются неприводимыми представлениями группы  $D_4$ , а для остальных двумерных представлений — представлениями  $B_2$  и  $B_3$  группы  $D_2$  в осях  $(z, 2, 1)$ , причем  $(B_2, B_3) = \Psi_{J,2n+1}^{\pm}$  [4] и  $\kappa = i^{2n+1}$ .

Торсионные части эффективных операторов физических величин построим на основе операторов координатных спинов  $\mathbf{e}^{(1)}$  и  $\mathbf{e}^{(2)}$  (заданы в пространствах ортов  $|c_1\rangle, |d_1\rangle$  и  $|c_2\rangle, |d_2\rangle$  соответственно), а инверсионные части — на основе операторов координатных спинов  $\mathbf{\sigma}^{(1)}$  и  $\mathbf{\sigma}^{(2)}$  (заданы в пространствах ортов  $|s_1\rangle, |a_1\rangle$  и  $|s_2\rangle, |a_2\rangle$  соответственно). Алгебраические свойства и свойства симметрии этих операторов аналогичны свойствам оператора  $\mathbf{e}$  из раздела 13.2 в описании инверсионного движения в молекуле аммиака. В полный набор самосопряженных операторов

ров в двумерном пространстве входит также полносимметричный единичный оператор ( $E_1, E_2$  — для внутреннего вращения и  $I_1, I_2$  — для инверсионного движения).

Таблица 13.7

**Разбиение базисных функций для вибронного состояния  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A$  нежесткой молекулы  $N_2H_4$  по неприводимым представлениям группы  $F_{32} \times C_i$**

$F_{32} \times C_i$	Базисные функции	$F_{32} \times C_i$	Базисные функции
$A_1^{(+)}$	$A_1c_1c_2s_1s_2$	$E_1^{(+)}$	$A_2c_1c_2(s_1a_2 + a_1s_2)$
$A_3^{(+)}$	$A_1c_1c_2a_1a_2$		$B_1c_1c_2(s_1a_2 - a_1s_2)$
$A_7^{(-)}$	$A_1d_1d_2s_1s_2$	$E_1^{(-)}$	$A_1c_1c_2(s_1a_2 - a_1s_2)$
$A_5^{(-)}$	$A_1d_1d_2a_1a_2$		$B_2c_1c_2(s_1a_2 + a_1s_2)$
$A_2^{(-)}$	$A_2c_1c_2s_1s_2$	$E_2^{(+)}$	$A_1d_1d_2(s_1a_2 - a_1s_2)$
$A_4^{(-)}$	$A_2c_1c_2a_1a_2$		$B_2d_1d_2(s_1a_2 + a_1s_2)$
$A_8^{(+)}$	$A_2d_1d_2s_1s_2$	$E_2^{(-)}$	$A_2d_1d_2(s_1a_2 + a_1s_2)$
$A_6^{(+)}$	$A_2d_1d_2a_1a_2$		$B_1d_1d_2(s_1a_2 - a_1s_2)$
$A_1^{(-)}$	$B_1c_1c_2s_1s_2$	$E_3^{(+)}$	$B_3c_1d_2s_1a_2 + \kappa B_2d_1c_2a_1s_2$
$A_3^{(-)}$	$B_1c_1c_2a_1a_2$	$E_3^{(-)}$	$B_3d_1c_2a_1s_2 + \kappa B_2c_1d_2s_1a_2$
$A_7^{(+)}$	$B_1d_1d_2s_1s_2$	$E_4^{(+)}$	$B_3c_1d_2a_1s_2 + \kappa B_2d_1c_2s_1a_2$
$A_5^{(+)}$	$B_1d_1d_2a_1a_2$	$E_4^{(-)}$	$B_3d_1c_2s_1a_2 + \kappa B_2c_1d_2a_1s_2$
$A_2^{(+)}$	$B_2c_1c_2s_1s_2$	$E_5^{(+)}$	$(B_3d_1c_2 + \kappa B_2c_1d_2)s_1s_2$
$A_4^{(+)}$	$B_2c_1c_2a_1a_2$	$E_5^{(-)}$	$(B_3c_1d_2 + \kappa B_2d_1c_2)s_1s_2$
$A_8^{(-)}$	$B_2d_1d_2s_1s_2$	$E_6^{(+)}$	$(B_3d_1c_2 + \kappa B_2c_1d_2)a_1a_2$
$A_6^{(-)}$	$B_2d_1d_2a_1a_2$	$E_6^{(-)}$	$(B_3c_1d_2 + \kappa B_2d_1c_2)a_1a_2$

Эффективные операторы координатных физических величин инвариантны относительно преобразований группы  $F_H$ . Поэтому для них в группе  $F_{32}$  допустимы следующие типы симметрии:

$$A_1, A_5, E_{3,2}. \quad (13.44)$$

Возникновение здесь одной компоненты неприводимого представления  $E_3$  не ведет к противоречиям, так как компоненты этого представления смешиваются лишь при преобразованиях неинвариантного (или необменного) типа, меняющих также положение ряда геометрических элементов группы  $F_H$  (меняется положение оси симметрии точечной группы  $C_2$  с  $y$  на  $x$  или наоборот).

Эффективный гамильтониан запишем в виде  $H = H_I + H_{II} + H_{III}$ , где три типа вкладов соответствуют трем разрешенным типам симметрии из (13.44). При их построении необходимо также учитывать инвариантность гамильтониана относительно операций пространственной инверсии и обращения времени. Вклады типа  $A_1^{(+)}$  формируются на основе спиновых операторов типа  $c_1 c_2 s_1 s_2$  в группе  $c_{2v} \times c_{2v}$  (табл. 13.8). Все 14 таких операторов  $t$ -четны, причем десять из них инвариантны относительно операции  $C_2^{(y)}$  ( $A$ -тип), а четыре меняют свой знак ( $B$ -тип). Общее выражение для таких вкладов в гамильтониан представляется в виде

$$H_I = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A_1)} + H_{2n+2}^{(B_2)} \right). \quad (13.45)$$

Таблица 13.8

**Полный набор независимых спиновых операторов  
типа  $c_1 c_2 s_1 s_2$  в группе  $F_r$**

$A$ -тип		$B$ -тип
$E_1 E_2 I_1 I_2$	$r_+^{(e)} I_1 I_2$	$r_-^{(e)} I_1 I_2$
$e_3^{(1)} e_3^{(2)} I_1 I_2$	$r_+^{(e)} \sigma_3^{(1)} \sigma_3^{(2)}$	$r_-^{(e)} \sigma_3^{(1)} \sigma_3^{(2)}$
$E_1 E_2 \sigma_3^{(1)} \sigma_3^{(2)}$	$E_1 E_2 r_+^{(\sigma)}$	$E_1 E_2 r_-^{(\sigma)}$
$e_3^{(1)} e_3^{(2)} \sigma_3^{(1)} \sigma_3^{(2)}$	$e_3^{(1)} e_3^{(2)} r_+^{(\sigma)}$	$e_3^{(1)} e_3^{(2)} r_-^{(\sigma)}$
	$r_+^{(e)} r_+^{(\sigma)}$	
	$r_-^{(e)} r_-^{(\sigma)}$	

Примечание.  $r_{\pm}^{(e)} = E_1 e_3^{(2)} \pm e_3^{(1)} E_2$  и  $r_{\pm}^{(\sigma)} = I_1 \sigma_3^{(2)} \pm \sigma_3^{(1)} I_2$ .

В правой части выражения (13.45) верхний индекс определяет тип неприводимого представления группы  $D_4$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам.

$$H_{2n}^{(A_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,4t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t} + J_-^{4t}), \quad (13.46)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s,4t+2} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t+2} + J_-^{4t+2}), \quad (13.47)$$

где  $p + s + 2t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета нежестких движений параметры  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  линейно зависят соответственно от десяти спиновых операторов  $A$ -типа и четырех спиновых операторов  $B$ -типа. Аналогично строятся вклады в гамильтониан и для двух остальных типов симметрии. Здесь не будут приводиться их конкретные выражения (см. [46]). Отметим лишь, что именно они ответственны за расщепление уровней  $E_3$ -,  $E_4$ -типа на дублеты.

Из-за неинвариантных вкладов матрица гамильтониана разбивается на прямую сумму лишь десяти различных типов энергетических матриц (относятся к различным неприводимым представлениям группы  $F_H \times C_i$ ). Пяти неприводимым представлениям группы  $F_H$  соответствуют пять семейств (13.38) представлений группы  $F_{32}$ . В группе  $F_{32} \times C_i$  они переходят в десять семейств, поскольку каждое семейство в (13.38) может иметь поведение  $\pm$  по отношению к операции пространственной инверсии  $i$ .

Пример молекулы гидразина наглядно показывает, что анализ свойств симметрии внутренней динамики может быть весьма нетривиальным даже для молекул с достаточно простой геометрией нежестких движений.

### 13.5. Некоторые выводы

1. При описании молекулы с переходами необменного типа между энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями в цепочке групп дополнительно появляется расширенная точечная группа  $F$ , характеризующая как локальные движения в минимумах, так и переходы между ними. Поэтому группа  $F$  включает точечную группу  $F_0$  в качестве подгруппы. Задающие нежесткие движения элементы не являются преобразованиями симметрии эффективного гамильтониана. То есть группа  $F$  — неинвариантная группа. Характерным признаком таких элементов является изменение ими пространственного положения равновесной конфигурации. При наличии нескольких движений необменного типа подгруппа симметрии гамильтониана  $F_H$  в группе  $F$  становится шире  $F_0$ , если в результате последовательной реализации этих движений появляются не принадлежащие  $F_0$  элементы обменного типа (см. раздел 13.4). Подчеркнем, что группы  $F_H$  недостаточно для описания внутренней динамики, так как в ней нет элементов, задающих нежесткие переходы. Здесь следует также отметить, что проведение анализа на основе CNPI-группы является в том числе и попыткой ограничить этот анализ группой симметрии гамильтониана. Естественно, это приводит к серьезным идеологическим трудностям.

2. Для всех рассмотренных в данной главе молекул реальную структуру уровней энергии определяет группа  $F \times C_i$ , так как все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. При этом координатное вырождение энергетических уровней и их ядерные статистические веса определяет группа  $F_H$ . Поэтому если компоненты вырожденного представления группы  $F$  относятся к разным неприводимым представлениям ее подгруппы  $F_H$ , то они соответ-

ствуют отдельным уровням. Что касается координатного вырождения энергетических уровней в группе  $F_H$ , то оно не является физически значимым, так как каждому преобразованию группы ставится в соответствие перестановка тождественных ядер. В результате спин-координатная волновая функция должна удовлетворять фундаментальным требованиям симметрии по отношению к таким перестановкам. Как следствие, все волновые функции, относящиеся к вырожденному координатному представлению группы  $F_H$ , входят в одну правильную спин-координатную функцию.

3. Поскольку эффективный гамильтониан внутреннего движения молекулы содержит инвариантные вклады относительно преобразований группы  $F$ , то не все индексы симметрии этой группы являются хорошими квантовыми числами. Вот почему энергетическая матрица разбивается лишь на прямую сумму матриц, отвечающих различным неприводимым представлениям группы  $F_H \times C_i$ . По этой же причине в электродипольных переходах в общем случае сохраняется только тип неприводимого представления подгруппы  $F_H$ .

## Глава 14

### О СМЫСЛЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА — ОППЕНГЕЙМЕРА

При описании изолированных атомов и молекул, включая их ионы, в хорошем приближении можно пренебречь вкладами, связанными со спинами электронов и ядер (называемыми тонкими и сверхтонкими взаимодействиями [4]). Координатный гамильтониан в НСК записывается в виде

$$H = T_{\text{эл}} + T_{\text{яд}} + V_{\text{эл-эл}} + V_{\text{яд-яд}} + V_{\text{эл-яд}}, \quad (14.1)$$

где  $T_{\text{эл}}$  и  $T_{\text{яд}}$  — кинетические энергии электронов и ядер, а  $V_{\text{эл-эл}}$ ,  $V_{\text{яд-яд}}$  и  $V_{\text{эл-яд}}$  — энергии кулоновского взаимодействия электронов, ядер и электронов с ядрами. Как уже отмечалось в главе 7, внутренние динамики атомных и молекулярных систем кардинально различаются. В частности, характерным признаком атомной системы является отсутствие вращательного движения, а молекулярной системы — его наличие, причем под таким движением здесь понимается вращение системы как целого. Физически корректным исходным приближением для описания этого движения всех обладающих им микросистем является рассмотренная в разделе 6.2 модель свободного вращения твердого тела. Это означает, что молекулярная система представляет собой некоторую структуру (микрористалл), движения частиц которой необходимо рассматривать как коллективные. В связи с этим подчеркнем, что в атоме хорошим исходным приближением является описание каждого электрона в отдельности в некотором усредненном поле, созданном ядром и остальными электронами. То есть конфигурационное пространство является прямой суммой конфигурационных пространств отдельных частиц. При наличии коллективных движений строить так конфигурационное пространство нельзя принципиально. Поэтому возникает весьма нетривиальная задача его формирования, для чего требуются определения отдельных типов движений, и в том числе определение вращательного движения. Причем необходимо учитывать, что микрористалл должен характеризоваться некоторой неявной геометрической группой симметрии. Оказывается, ввести само понятие молекулярной структуры удастся только с помощью приближения БО. При этом правильное конфигурационное пространство коллективных движений строится отдельно в каждом электронном состоянии. Другими словами, делается переход к области описания, ограниченной одним электронным состоянием. Для такой ограниченной области неявная симметрия заменяется аналогичной ей явной симметрией. Фактически это приближение позволяет для стационарного уравнения Шредингера сформулировать условия, выделяющие физические значимые решения дискретного спектра коллективных движений на фоне очень большого числа формальных решений. Только тогда задача описания спектра внутримолекулярной динамики поставлена и ее можно решать аналитическими или/и численными методами. Следовательно, именно благодаря приближению БО становится формализуемой сама постановка такой задачи. При этом появляются связанные со свойствами симметрии динамики ограничения в определениях отдельных типов

внутренних движений, нарушение которых приводит к физически некорректным следствиям.

### 14.1. Невырожденные электронные состояния

Рассмотрим задачу о связанных стационарных состояниях молекулы. Приближение БО [1—3] основано на сильном различии в массах электронов и ядер:

$$m_{\text{эл}} \ll M_{\text{яд}}. \quad (14.2)$$

Условие (14.2) позволяет считать ядра медленной подсистемой, а электроны — быстрой. Это означает, что состояние электронной подсистемы адиабатически следует за состоянием ядерной подсистемы. Поэтому сначала решается задача о движении электронов в поле неподвижных ядер при некоторой заданной их конфигурации:

$$(T_{\text{эл}} + V_{\text{эл-эл}} + V_{\text{яд-яд}} + V_{\text{эл-яд}})\Psi_{\text{эл}}^{(n)} = E_{\text{эл}}^{(n)}\Psi_{\text{эл}}^{(n)}, \quad (14.3)$$

где индекс  $n$  задает совокупность электронных квантовых чисел. Далее в каждом электронном состоянии решается задача о движении ядер с эффективным потенциалом взаимодействия  $E_{\text{эл}}^{(n)}(X_{\text{яд}})$ , по определению зависящим от мгновенной ядерной конфигурации:

$$[T_{\text{яд}} + E_{\text{эл}}^{(n)}(X_{\text{яд}})]\Phi_{\text{яд}}^{(n,v)} = E_{\text{яд}}^{(n,v)}\Phi_{\text{яд}}^{(n,v)}, \quad (14.4)$$

где индекс  $v$  задает совокупность ядерных квантовых чисел. Идеологическая простота реализации такого подхода является только кажущейся, поскольку пока не принимается во внимание наличие у молекулы динамической структуры. В связи с этим необходимо дополнительно сделать следующие важные замечания.

1. Уравнение движения ядер фактически пока не задано. Дело в том, что наличие молекулярной структуры ведет к появлению вращательного движения молекулы как целого и в эффективный ядерный гамильтониан в модели (14.4) необходимо еще вручную ввести связанную с молекулой ПСК, позволяющую определить само понятие такого движения, а затем разбить на отдельные типы оставшуюся часть ядерного движения. Тем самым формируется правильное ядерное конфигурационное пространство. Это нетривиальная процедура [2], для реализации которой необходим переход к коллективным переменным. Физически правильное определение вращательного движения требует в заданном электронном состоянии «вморозить» ПСК в эффективный потенциал ядер в этом состоянии, что для жесткой нелинейной молекулы эквивалентно фиксации ПСК относительно ее равновесной конфигурации (см. раздел 14.4). Подчеркнем, что критерий отсутствия вращения молекулы как целого не совпадает с требованием равенства нулю ее углового момента [4].

2. Кинетическая и потенциальная части ядерного гамильтониана, записанного в коллективных переменных, должны быть инвариантными по отношению к преобразованиям геометрической группы, определенным в ПСК. Тем самым делается переход от описания с неявной геометрической симметрией (см. разделы 6.1 и 7.2) к модели уже с явной аналогичной симметрией. Подчеркнем, что при этом кинетический член  $T_{\text{эл}}$  в (14.1) использован для получения эффективного ядерного потенциала в (14.4). За такой переход приходится платить более узкой областью применимости, поскольку структура и характеризующая ее геометрическая группа зависят, вообще говоря, от электронного возбуждения. Полезно также отметить, что гамильтониан (14.1) описывает и непрерывный спектр. Причем при переходе к непрерывному спектру геометрическая группа заведомо меняется, поскольку кратность вырождения энергетических уровней становится при этом бесконечной.

В связанных невырожденных электронных состояниях жестких молекул эффективный потенциал имеет один минимум и, как следствие, симметрия равновесной конфигурации обязательно совпадает с симметрией эффективного потенциала. Другими словами, симметрия равновесной конфигурации является элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это часто утверждается. Причем лишь для жесткой молекулы в невырожденном электронном состоянии эти две симметрии совпадают. Во всех остальных случаях геометрическая симметрия внутренней динамики шире симметрии равновесной конфигурации.

3. Правильная координатная волновая функция стационарного состояния в приближении БО должна принадлежать одному из неприводимых представлений геометрической группы. Только для невырожденного электронного состояния данное условие выполняется при выборе такой функции в виде простого произведения

$$\Psi_{\text{эл}}^{(n)} \Phi_{\text{яд}}^{(n,v)}, \quad (14.5)$$

где электронная функция отвечает равновесной конфигурации. Запись (14.5) означает разделение электронного и ядерного движений. Другими словами, образуются независимые электронная и ядерная структуры. Этот результат нарушается только малыми неадиабатическими поправками в эффективный ядерный гамильтониан  $H_{\text{яд}}$  в модели (14.4). Однако независимо от степени приближенности записи  $H_{\text{яд}}$  используется одна и та же реально реализуемая в заданном электронном состоянии строгая внутренняя геометрическая группа симметрии.

## 14.2. Вырожденные электронные состояния

Прежде всего подчеркнем, что стационарное уравнение Шредингера в случае вырожденных электронных состояний также решается в два этапа с использованием уравнений (14.3), (14.4), написанных в предположении адиабатического слежения электронной подсистемы за ядерной подсистемой. И в полученном таким образом решении электронное и ядерное движения не разделяются (!). Все дело в том, что при записи решения для координатной волновой функции в виде (14.5) не удастся выполнить требование, чтобы оно принадлежало одному из неприводимых представлений геометрической группы. Правильное решение строится в виде некоторой линейной комбинации произведений электронной и ядерной функций, коэффициенты которой целиком определяются требованиями геометрической симметрии и не имеют отношения к условию (14.2). Это означает, что образуется единая электронно-ядерная структура (нет малого параметра, позволяющего хотя бы приближенно разделить ее на отдельные электронную и ядерную структуры). Такие стационарные состояния называются *вибронными*, а присущие им отличия связаны с эффектами Яна — Теллера [3, 24] и Реннера [2] соответственно в нелинейных и линейных молекулах. Традиционно считается, что в вырожденных электронных состояниях электронное и ядерное движения сильно взаимодействуют и поэтому приближение БО нарушается. На самом деле требования симметрии ведут здесь к жесткой несилевой связи между этими движениями, в то время как силовая связь благодаря условию (14.2) по-прежнему мала. Такая жесткая связь аналогична связи между координатным и спиновым типами движения из-за требований перестановочной симметрии тождественных частиц. Другими словами, лишь симметрия не позволяет свести условие адиабатического слежения электронной подсистемы за ядерной подсистемой к условию разделения электронного и ядерного движений.

Рассмотрим достаточно нетривиальный вопрос о геометрической группе жесткой молекулы в вырожденном электронном состоянии. Согласно теореме Яна — Теллера [25] симметричная равновесная ядерная конфигурация нелинейной молекулы в орбитально вырожденном из-за наличия этой симметрии электронном состоянии всегда нестабильна. Или точнее, найдутся ядерные смещения, для которых эффективный потенциал имеет отличную от нуля первую производную в такой конфигурации. Вырожденное электронное состояние вместе с колебательными модами, дестабилизирующими симметричную ядерную конфигурацию, образует ян-теллеровскую систему. Такие моды называются *активными в смысле эффекта Яна — Теллера*. Так, молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  в невырожденном основном электронном состоянии отвечает геометрическая группа  $C_{3v}$ . В двукратно вырожденном электронном состоянии типа  $E$  равновесная конфигурация симметрии  $C_{3v}$  становится нестабильной по колебательным смещениям такого же типа (ян-теллеровская  $E-E$ -система). В течение нескольких десятилетий считалось, что понижение симметрии равновесной конфигурации ведет к снятию вырождения. Однако многочисленные экспериментальные попытки подтвердить это оказывались безуспешными (краткий исторический экскурс есть в [3]). Дело в том, что в симметричной молекуле всегда имеется несколько эквивалентных направлений искажения равновесной конфигурации. Например, в молекуле  $\text{NH}_3$  их три (соответствуют трем связям  $\text{NH}$  в симметричной равновесной конфигурации). Поэтому эффективный потенциал имеет уже три эквивалентных минимума с равновесной конфигурацией симметрии  $C_s$  в каждом из них [24]. То есть молекула становится нежесткой и геометрическая симметрия гамильтониана определяется теперь расширенной точечной группой вида

$$C_{3v} = C_3 \wedge C_s, \quad (14.6)$$

где инвариантная подгруппа  $C_3$  учитывает симметрию движения между тремя минимумами, а фактор-группа  $C_s$  — симметрию движения в одном минимуме. Как следствие, вырождение по-прежнему определяется группой  $C_{3v}$ , отвечающей теперь нестабильной конфигурации. Последняя играет роль промежуточной конфигурации, через которую задается геометрическая симметрия при учете всех трех минимумов (см. раздел 9.1). При этом тип вырождения становится электронно-ядерным. То есть опять приходим к единой электронно-ядерной структуре.

Итак, если нужно учесть переходы между ян-теллеровскими минимумами эффективного потенциала, то просто требуется рассматривать молекулу как нежесткую. Когда она имеет и другие нежесткие переходы, общая картина может быть весьма сложной. Но для ее корректного анализа достаточно построить правильную расширенную точечную группу.

Для линейных молекул возможно лишь двукратное вырождение электронных состояний, причем эффективный потенциал в вырожденных состояниях имеет в линейной конфигурации равную нулю первую производную по всем ядерным смещениям. Однако в случае сильного эффекта Реннера в линейной конфигурации может оказаться максимум эффективного потенциала, в то время как минимум будет соответствовать изогнутой конфигурации. Тем не менее аксиальная симметрия внутренней динамики восстанавливается благодаря переходам через барьер, соответствующий линейной конфигурации. Естественно, что в данном случае эти пере-

ходы связывают зависимые конфигурации, так как конечная конфигурация может быть также получена с помощью обычного вращения исходной конфигурации относительно оси линеаризации.

Геометрическая симметрия является характеристикой строгого координатного гамильтониана, и поэтому она сохраняется и при учете поправок к описанию вибронных состояний, полученному на основе приближения, задаваемого уравнениями (14.3), (14.4). Понятно, что вычисление поправок отличается от случая невырожденного электронного состояния. Но само исходное приближение по-прежнему играет определяющую роль в получении решений с правильными свойствами симметрии.

Наконец, заметим, что достаточно регулярной является задача описания целой совокупности квазивырожденных электронных состояний. Дело в том, что отдельное или изолированное рассмотрение таких состояний на основе уравнений (14.3), (14.4) приводит к решениям, поправки к которым, как правило, не содержат параметра малости. То есть такие решения довольно далеки от реальности (иногда говорят, что между состояниями, описываемыми уравнениями (14.3), (14.4), остаются «сильные взаимодействия»). Поэтому возникает серьезная проблема суммирования поправок. Чтобы ее избежать, квазивырожденные состояния рассматривают совместно. Для нелинейных молекул подобная ситуация означает необходимость учитывать псевдоэффект Яна — Теллера. С точки зрения симметрии такие эффекты можно трактовать как наличие для некоторого главного вклада в строгий координатный гамильтониан более широкой геометрической группы.

### 14.3. Внутренняя геометрическая симметрия гамильтониана

В качестве простого примера рассмотрим сначала жесткую молекулу воды  $\text{H}_2\text{O}$ . Выберем систему координат, в которой наиболее удобно рассматривать преобразования точечной группы. Традиционно, и это проще всего, такие преобразования вводят как преобразования объекта при неизменном положении системы координат. Поскольку ПСК не удовлетворяет этому требованию (ориентация ее осей меняется при преобразованиях, соответствующих вращению молекулы как целого), будет использоваться декартова система координат, оси которой  $x, y, z$  фиксированы относительно элементов точечной группы.

Равновесная конфигурация молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в основном электронном состоянии, показанная на рис. 14.1 светлыми кружками, принадлежит точечной группе

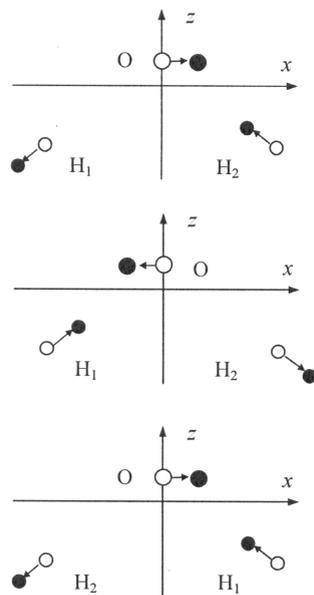
$$C_{2v} = (E, C_2^{(z)}, \sigma_v^{(xz)}, \bar{\sigma}_v^{(yz)}) \quad (14.7)$$

и является равнобедренным треугольником [26]. Все неприводимые представления этой группы одномерны, и поэтому возможные связанные электронные состояния невырождены. В этом случае симметрия равновесной конфигурации, будучи следствием симметрии внутренней динамики, просто совпадает с последней. То есть эффективный ядерный гамильтониан представляется как сумма кинетической и потенциальной частей, инвариантных относительно преобразований группы  $C_{2v}$  и описывающих колебательно-вращательное движение ядер. Подчеркнем, что хотя понятие эффективного ядерного гамильтониана возникает благодаря приближению БО, задаваемому уравнениями (14.3), (14.4), оно сохраняется и при учете поправок [23]. Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет три колебательные моды — две симметрии  $A_1$  и одну

симметрии  $B_1$ . Наиболее интересен случай асимметричных ядерных смещений. Поэтому рассмотрим действие преобразований группы  $C_{2v}$  на показанную в верхней части рис. 14.1 темными кружками ядерную конфигурацию, соответствующую моде  $B_1$ . Начнем с преобразования  $C_2^{(z)}$ . Поскольку эффективный ядерный потенциал инвариантен относительно преобразований точечной группы, остается определить действие  $C_2^{(z)}$  в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве. Преобразование колебательных координат (результат показан в средней части рис. 14.1) ведет к достаточно простому изменению смещений ядер согласно операции  $C_2^{(z)}$  при сохраняющемся положении равновесной конфигурации, поскольку ПСК не вращается. Более сложен вопрос о вращательных преобразованиях. Дело в том, что вращательное движение задается поворотом ПСК, а в воздействии на вращательные координаты и, следовательно, на вращательную волновую функцию бесконечно малые повороты ПСК эквивалентны обратным бесконечно малым поворотам неподвижной системы координат [4]. Поэтому в системе координат  $x, y, z$  повороты, соответствующие вращательным преобразованиям, должны быть обратными по отношению к поворотам, соответствующим колебательным преобразованиям. Это достаточно важный момент, хотя конкретно для жесткой молекулы  $H_2O$  он не играет роли (здесь все геометрические элементы симметрии совпадают со своими обратными). Суммарный результат действия операции  $C_2^{(z)}$  на колебательные и вращательные координаты показан в нижней части рис. 14.1. Хорошо видно, что этот результат эквивалентен перестановке тождественных ядер водорода. Подчеркнем здесь следующее:

1. При преобразовании  $C_2^{(z)}$  колебательные и вращательные изменения компенсируются таким образом, что пространственное положение произвольной ядерной конфигурации сохраняется и происходит лишь обмен местами тождественных ядер. То есть это преобразование обменного типа. Инвариантность эффективного колебательно-вращательного гамильтониана в заданном электронном состоянии по отношению к таким преобразованиям сразу следует из фундаментальных свойств симметрии для перестановок тождественных ядер.

2. Действие преобразования  $C_2^{(z)}$  на мгновенную конфигурацию в случае асимметричных смещений ядер не совпадает с его обычным геометрическим действием. Естественно, что последнее не эквивалентно перестановке тождественных ядер. Но этот факт неправильно считать аргументом [8] в пользу неприменимости



**Рис. 14.1.** Действие преобразования  $C_2^{(z)}$  на ядерную конфигурацию молекулы  $H_2O$ , соответствующую колебательной моде  $B_1$

точечной группы для описания строгой симметрии задачи о внутримолекулярном движении.

3. Эквивалентную преобразованию  $C_2^{(z)}$  перестановку тождественных ядер легко получить исходя из равновесной конфигурации молекулы, так как в этом случае действие преобразования  $C_2^{(z)}$  совпадает с его обычным геометрическим действием.

Перейдем к преобразованию  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$ . Здесь необходимо дополнительно учесть, что движения, соответствующие несобственным преобразованиям точечной группы, не реализуются в жесткой молекуле. Поэтому операция  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  не определена в полном конфигурационном пространстве жесткой молекулы и реальная структура ее энергетического спектра задается вращательной подгруппой группы  $G_{\text{точ}} \times C_i$  (см. главу 8). Действие связанной со свойствами пространства внешней операции симметрии необменного типа  $i$  на пространственные декартовы координаты частиц молекулы является обычным геометрическим действием. Для заданного электронного состояния в системе координат  $x, y, z$  эта операция инвертирует эффективный потенциал взаимодействия ядер и координаты ядер. Вращательная подгруппа в данном случае имеет вид

$$D_2 = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)} = i\sigma_v^{(xz)}, C_2^{(x)} = i\bar{\sigma}_v^{(yz)}). \quad (14.8)$$

Достаточно определить действие преобразования  $i\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  на положения ядер, так как пространственное положение эффективного потенциала сразу следует из пространственного положения равновесной конфигурации. Данное преобразование допускает только единственное представление в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве:

$$(i\bar{\sigma}_v^{(yz)})_{\text{яд}} = (C_2^{(x)})_{\text{вр}} \times (\bar{\sigma}_v^{(yz)})_{\text{кол}}, \quad (14.9)$$

причем колебательное преобразование сохраняет положение равновесной конфигурации, что и должно быть. Из (14.9) получаем

$$(\bar{\sigma}_v^{(yz)})_{\text{яд}} = (C_2^{(x)})_{\text{вр}} \times (\bar{\sigma}_v^{(yz)})_{\text{кол}} \times i_{\text{яд}}. \quad (14.10)$$

На рис. 14.2 сверху вниз показаны все три этапа действия преобразований в правой части выражения (14.10) на исходную ядерную конфигурацию, приведенную в верхней части рис. 14.1. Легко видеть, что действие преобразования  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  эквивалентно перестановке тождественных ядер водорода в инвариантном по отношению к нему эффективном ядерном потенциале. Понятно, что такое действие  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  не совпадает с его обычным геометрическим действием.

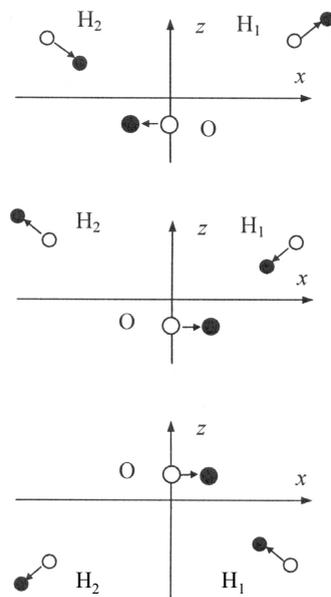
Из выражения  $\sigma_v^{(xz)} = C_2^{(z)}\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  нетрудно получить, что действие преобразования  $\sigma_v^{(xz)}$  эквивалентно тождественной перестановке ядер в инвариантном по отношению к нему эффективном ядерном потенциале. Для молекулы воды этот результат очевиден, так как все три ее ядра всегда лежат в плоскости  $xz$ . Подчеркнем, что проведенное рассмотрение действия операций точечной группы на мгновенную ядерную конфигурацию молекулы в существенной степени основывается на использовании физически корректного рецепта введения самих понятий колеба-

тельного и вращательного движений. А именно: при фиксации центра масс вращательным называется движение, отвечающее за изменение пространственного положения равновесной конфигурации, а колебательным — отвечающее за изменение смещений ядер относительно равновесных положений (см. раздел 14.4). Важно, что в этом рецепте отсутствуют ограничения на величину смещений ядер от положения равновесия.

Из изложенного ясно, что отдельный анализ для случая симметричных ядерных смещений не требуется. Таким образом, действие преобразований точечной группы  $C_{2v}$  эквивалентно перестановкам тождественных ядер в инвариантном по отношению к этим преобразованиям эффективном ядерном потенциале. Как следствие, возникает сшивка группы  $C_{2v}$  с группой  $\pi_2$ , показанная в табл. 8.1. Операторы физических величин, характеризующих полное внутреннее координатное движение, относятся к полносимметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_2$  (см. раздел 7.1). Из табл. 8.1 следует, что все такие операторы (и в том числе гамильтониан) принадлежат единичному представлению точечной группы. Таким образом, точечная группа в электронном состоянии, которое она характеризует, является геометрической группой строгой симметрии электронно-колебательно-вращательного движения, причем в этом выводе отсутствуют ограничения на величину смещений ядер от положения равновесия.

Расширим полученные результаты на произвольную жесткую молекулу. В общем случае точечная группа может иметь преобразования поворотов, отражений и зеркальных поворотов. Эффективный ядерный потенциал инвариантен по отношению ко всем этим преобразованиям. Остается рассмотреть их действие в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве. Начнем с преобразования поворота. Его действие в колебательном и вращательном пространствах противоположно по направлению, причем действие в колебательном пространстве не меняет положение равновесной конфигурации. В итоге колебательные и вращательные изменения компенсируют друг друга так, что пространственное положение произвольной неравновесной ядерной конфигурации сохраняется с точностью до обмена местами тождественных ядер. Соответствующую перестановку тождественных ядер просто получить исходя из действия поворота на равновесную конфигурацию молекулы. Отметим, что точечная группа молекулы с линейной равновесной конфигурацией включает непрерывную совокупность поворотов вокруг оси бесконечного порядка, для которых колебательные и вращательные изменения полностью компенсируют друг друга. Поэтому все такие повороты эквивалентны тождественной перестановке ядер.

Движения, соответствующие несобственным преобразованиям точечной группы, не реализуются в жесткой молекуле, и, соответственно, операции отражения и



**Рис. 14.2.** Действие преобразования  $\bar{\sigma}_v^{(yz)}$  на ядерную конфигурацию молекулы  $H_2O$ , соответствующую колебательной моде  $B_1$

зеркального поворота не определены в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве. Описывающая реальную структуру энергетического спектра вращательная подгруппа группы  $G_{\text{точ}} \times C_i$  вместо несобственных элементов включает их произведения с элементом  $i$  пространственной инверсии. Для преобразования  $i\sigma$  аналогично результатам предыдущего раздела имеем следующее представление в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве:

$$(i\sigma)_{\text{яд}} = (C_2^1)_{\text{вр}} \times (\sigma)_{\text{кол}}, \quad (14.11)$$

где  $C_2^1$  — поворот на угол  $\pi$  вокруг оси ортогональной плоскости  $\sigma$ . Ядра молекулы могут быть по отношению к операции отражения одиночными или парными в зависимости от того, лежат они в равновесной конфигурации в плоскости  $\sigma$  или расположены симметрично относительно нее. Очевидно, что парные ядра обязательно являются тождественными. Рассмотрение преобразования  $\sigma$  в обоих случаях было выполнено на примере молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Согласно определению (см. раздел 5.1) зеркальный поворот  $S_n^1$  на угол  $2\pi/n$  записывается в виде

$$S_n^1 = C_n^1 \sigma_h, \quad (14.12)$$

где  $\sigma_h$  — плоскость отражения, ортогональная оси вращения  $C_n$ . То есть зеркальный поворот является комбинацией уже рассмотренных типов преобразований. Соответственно, для преобразования  $iS_n^1$  в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве получаем

$$(iS_n^1)_{\text{яд}} = (C_n^1 C_2^1)_{\text{вр}} \times (S_n^1)_{\text{кол}}, \quad (14.13)$$

где  $C_n^1 C_2^1$  — поворот на угол  $(2\pi/n) + \pi$ .

Таким образом, все преобразования точечной группы произвольной молекулы эквивалентны перестановкам ее тождественных ядер, которые просто получить исходя из действия этих преобразований на равновесную конфигурацию. В шивке по эквивалентным элементам группы перестановок и точечной группы в общем случае возникает гомоморфное отображение последней на подгруппу группы перестановок, причем полносимметричной координатной схеме Юнга группы перестановок соответствует единичное представление точечной группы. Поэтому точечная группа, характеризующая молекулу в выбранном электронном состоянии, должна использоваться как группа строгой симметрии полного (электронно-колебательно-вращательного) движения в таком состоянии. Важно, что в этом выводе отсутствуют ограничения на величину смещений ядер жесткой молекулы от положения равновесия.

Гомоморфизм в шивке приводит к геометрическим запретам для координатных мультиплетов и имеет место лишь для молекул с плоской и линейной равновесной конфигурацией. В последнем случае этот факт играет наиболее яркую роль. Так, для мультиплетов молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  из бесконечного (хотя и счетного) числа неприводимых представлений возможно лишь одно единичное (см. табл. 8.8). Как следствие, допустимы только те стационарные состояния, в которых

проекция полного координатного углового момента на ось  $C_\infty$  обусловлена вибронным движением.

Для многих молекул в выбранном электронном состоянии даже при возбуждениях, значительно меньше энергии диссоциации, необходимо учитывать переходы между различными минимумами эффективного ядерного потенциала. В связи с этим возникает принципиальный вопрос о соответствии между преобразованиями симметрии при замене жесткой модели молекулы на нежесткую. Для нежесткой молекулы строится расширенная точечная группа, характеризующая локальные движения в каждом минимуме и переходы между ними. Понятно, что расширенная точечная группа должна включать точечные группы, соответствующие минимумам потенциала, в качестве подгрупп. Элементы, задающие переходы, могут относиться как к обменному, так и к необменному типу. Последние не являются элементами симметрии гамильтониана полного координатного движения и здесь нас интересовать не будут.

Переходы обменного типа могут связывать только энергетически эквивалентные минимумы эффективного потенциала с одной и той же точечной группой. При действии элементов, задающих такие переходы, эффективный ядерный потенциал переходит сам в себя и пространственное положение равновесной конфигурации сохраняется. Рассмотрим молекулу этана  $C_2H_6$ . Ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $D_{3d} = C_{3v} \times C_I$  (см. рис. 8.8). В этой молекуле имеется внутреннее вращение двух тождественных волчков  $CH_3$  вокруг химической связи атомов углерода, заторможенное низким потенциальным барьером. Вращение каждого внутреннего волчка из точки минимума потенциала на углы  $2\pi/3$  и  $4\pi/3$  приводит в эквивалентный минимум, причем пространственное положение равновесной конфигурации сохраняется. Согласно (9.2) расширенная точечная группа имеет вид  $G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I$ . Операции группы  $G_{72}$ , не входящие в ее подгруппу  $D_{3d}$ , действуют на равновесные положения ядер и смешивают жесткие молекулы, относящиеся к различным минимумам эффективного ядерного потенциала. Понятно, что в этом случае положение в пространстве произвольной ядерной конфигурации сохраняется с точностью до изменения номеров тождественных ядер. Таким образом, группа  $G_{72}$  является группой симметрии полного внутреннего координатного движения нежесткой молекулы. Операции точечной группы  $D_{3d}$  можно сформировать из операций группы  $G_{72}$ , не входящих в точечную группу. Например,  $C_3^1 = (c_3^1 \times E) \times (E \times c_3^1)$ . Здесь важно, чтобы действие левой и правой частей в подобных равенствах на произвольную ядерную конфигурацию совпадало. Нетрудно убедиться, что это действительно так.

С качественной точки зрения конфигурационное пространство ядерных смещений нежестких молекул в выбранном электронном состоянии разбивается на области, соответствующие отдельным жестким молекулам. Естественно, смещения ядер каждой жесткой молекулы ограничены своей областью. Следует также подчеркнуть, что не реализуемые в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве жесткой молекулы несобственные операции точечной группы являются операциями смешивания с эквивалентными жесткими молекулами. Легко видеть, что рассмотренное ранее в этом разделе действие таких операций на произ-

вольную ядерную конфигурацию аналогично перестановке равновесных положений тождественных ядер.

#### 14.4. Определение внутренних движений жесткой молекулы

Для введения физически корректных понятий поступательного, вращательного и колебательного движений жесткой молекулы используем то, что форма эффективного потенциала является твердым телом. Действительно, эффективный потенциал можно сдвигать только как целое и вращать как целое. Поэтому под поступательным движением будем понимать сдвиг эффективного потенциала, а под вращательным движением — вращение эффективного потенциала вокруг оси, проходящей через центр масс молекулярной системы, при неизменном положении ядер в этом потенциале. Так как ядра в эффективном потенциале не смещаются, то определенные таким образом поступательное и вращательное движения свободны, что и требуется для однородного и изотропного пространства. Соответственно под колебательным движением будем понимать смещение ядер в эффективном потенциале при неизменном положении этого потенциала в пространстве. Для описания введенных так внутренних движений используем НСК и ПСК с началом в центре масс молекулярной системы, что позволяет отделить поступательное движение. В итоге изменение ориентации ПСК при сохранении в ней координат ядер описывает свободное вращательное движение, а изменение координат ядер в ПСК при сохранении ее ориентации — колебательное движение в эффективном потенциале. Изложение в этой главе строится на работе [47].

Важнейшее условие приведенного физически корректного определения вращательного и колебательного движений — фиксация осей ПСК относительно являющегося твердым телом эффективного потенциала. Для нелинейной молекулы в качестве твердого тела можно также выбрать равновесную конфигурацию, поскольку в этом случае пространственные положения эффективного потенциала и равновесной конфигурации жестко связаны. Отказ от данного рецепта фиксации приводит к очень серьезным проблемам вследствие возникновения поворотов ПСК, обусловленных смещением ядер в эффективном потенциале. В качестве примера рассмотрим приведенный в [8] выбор осей ПСК вдоль главных осей мгновенного эллипсоида инерции молекулы. Легко понять, что ориентация главных осей может меняться при колебательном смещении ядер в эффективном потенциале. Это ведет к повороту осей ПСК, причем на такой поворот действует поле и соответствующее вращательное движение перестает быть свободным. Более того, аналогичный поворот всегда можно получить и путем свободного вращения с фиксированными положениями ядер в эффективном потенциале. Таким образом, поле в пространстве углов Эйлера при заданном повороте меняется в зависимости от того, каким образом реализуется этот поворот. Это означает, что такое поле не потенциально. Естественно, что оставшаяся часть поля для колебательных движений также не потенциальна. Тем не менее в последние несколько десятилетий появилось достаточно много работ с попытками упростить описание спектра нелинейной молекулы путем отказа от ПСК, фиксированной относительно ее равновесной конфигурации (см., например, [48—50] и ссылки там). При этом вообще не учитывалось, что в таком случае принципиально меняются свойства внутренних движений. Внимание на это обратили относительно недавно [9, 10, 64].

После сделанных определений нетрудно для заданных вращательных и колебательных смещений ядер получить их полные смещения. Но при описании внутренней динамики требуется решение обратной задачи. А именно: для произвольного смещения ядер необходимо указать вращательную и колебательную части. Для однозначного решения этой задачи необходимо дополнительное условие, определяющее поворот ПСК при заданном смещении ядер. В нелинейной жесткой молекуле задача выбора такого поворота при фиксации ПСК относительно равновесной конфигурации впервые рассматривалась Эккартом [51]. В качестве дополнительного условия использовалось требование минимальности кинетического взаимодействия получаемых внутренних движений. Тогда при смещениях ядер из равновесных положений  $\mathbf{r}_0^{(a)}$  в положения  $\mathbf{r}^{(a)}$  ( $a$  — индекс ядра) углы Эйлера, задающие происходящий при этом поворот ПСК, должны удовлетворять условию Экарта

$$\sum_a M_a [\mathbf{r}_0^{(a)} \mathbf{r}^{(a)}] = 0, \quad (14.14)$$

где  $M_a$  — масса ядра  $a$ . Важно, что условие (14.14) минимальности взаимодействия применимо не к любым ПСК, а только к их довольно узкому классу с фиксацией относительно твердого тела. Поэтому неправомерно утверждение [8], что отказ от такой фиксации обязательно ведет к росту взаимодействия внутренних движений из-за нарушения условия Экарта. Отметим в связи с этим, что в [50] при отказе от фиксации ПСК относительно твердого тела построено описание, в котором кинетическое колебательно-вращательное взаимодействие отсутствует полностью. В [8] считается, что подход с отказом от условия Экарта все-таки более предпочтителен для малых многоатомных молекул из-за упрощения выражения для  $T_{\text{яд}}$  в (14.4). Но при этом игнорируется, что вращательное движение в таком случае уже не свободно. Причем это намного более принципиальный недостаток по сравнению с предполагаемым увеличением взаимодействия внутренних движений, так как он ведет к потере физической корректности получаемого описания.

Условие Экарта задает угол поворота для ПСК с фиксацией относительно равновесной конфигурации, что приводит к определенному разделению полного ядерного движения на колебательное и вращательное. Другой выбор поворота приведет к изменению этого разделения, причем вращательное движение остается свободным. Возникает естественный вопрос, имеются ли ограничения для такого выбора. Для ответа на него рассмотрим условие выбора, использованное в [2, 9, 10]. Пусть ядра совершают малые смещения  $\delta \mathbf{r}^{(a)}$  из какой-то исходной конфигурации к некоторой близкой ей конечной. В качестве системы координат выберем НСК исходной конфигурации. Изменение положения равновесной конфигурации можно задать как смещения  $\delta \mathbf{r}_0^{(a)}$  равновесных положений ядер:

$$\delta \mathbf{r}_0^{(a)} = \delta \mathbf{r} + d\boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}_0^{(a)}, \quad (14.15)$$

где  $\delta \mathbf{r}$  — поступательное смещение центра масс, а  $d\boldsymbol{\phi}$  — вектор поворота относительно оси, проходящей через центр масс. Смещения (14.15) точек твердого тела выберем так, чтобы они наилучшим образом отображали смещения  $\delta \mathbf{r}^{(a)}$ :

$$\sum_a M_a (\delta \mathbf{r}^{(a)} - \delta \mathbf{r}_0^{(a)})^2 = \sum_a M_a (\delta \mathbf{r}^{(a)} - \delta \mathbf{r} - d\boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}_0^{(a)})^2 = \min. \quad (14.16)$$

Из равенства нулю первых вариаций квадратичной формы по  $\delta \mathbf{r}$  и  $d\phi$  получаем оптимальные значения поступательного и вращательного смещений. Оставшаяся часть смещений  $\delta \mathbf{r}^{(a)}$  относится к колебательному типу. Для ПСК должны выполняться требования

$$\delta \mathbf{r}_{\text{opt}} = 0, \quad d\phi_{\text{opt}} = 0. \quad (14.17)$$

Первое из них приводит к условию

$$\sum_a M_a \delta \mathbf{r}^{(a)} = 0. \quad (14.18)$$

То есть при движении ядер ПСК должна оставаться в центре масс, что соответствует правильному отделению поступательного движения. Из (14.18) понятно, почему в качестве весов в квадратичной форме (14.16) используются массы ядер (иначе ПСК не будет оставаться в центре масс). Второе требование в (14.17) приводит к условию Экарта (14.14) с точностью до замены  $\mathbf{r}^{(a)}$  на  $\delta \mathbf{r}^{(a)}$ . Данный вывод сделан для малых смещений  $\delta \mathbf{r}^{(a)}$ . Однако можно показать [2], что он справедлив и для конечных смещений  $\mathbf{r}^{(a)}$ .

Таким образом, принцип (14.16) в максимально возможной степени относит смещения ядер к свободным поступательному и вращательному движениям. Поэтому нарушение условия Экарта означает, что к свободному вращательному движению ядер относится только часть возможного поворота системы как целого. Смещение, соответствующее оставшейся части такого поворота, заменяется дополнителем колебательным смещением в эффективном потенциале. Данная интерпретация условия Экарта позволяет методами симметрии показать, что только удовлетворяющий этому условию выбор ПСК является физически корректным.

В заданном электронном состоянии молекулы кинетическая и потенциальная части колебательно-вращательного гамильтониана инвариантны относительно преобразований геометрической группы. Для жесткой молекулы такая группа совпадает с точечной группой ее равновесной конфигурации. В частности, для жесткой молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  в основном электронном состоянии это группа  $C_{3v}$ . Пусть ядра молекулы находятся в положениях равновесия. Тогда  $\mathbf{r}^{(a)} = \mathbf{r}_0^{(a)}$  и условие Экарта (14.14) выполняется. Понятно, что квадратичная форма

$$\sum_a M_a (\mathbf{r}^{(a)} - \mathbf{r}_0^{(a)})^2 \quad (14.19)$$

обращается в нуль, что отвечает ее минимуму. Предположим, что ядра совершают движение, отвечающее преобразованию  $C_3^1$  группы  $C_{3v}$ . Тогда ядро  $\text{H}_1$  переходит на место ядра  $\text{H}_2$ , ядро  $\text{H}_2$  на место ядра  $\text{H}_3$ , а ядро  $\text{H}_3$  на место ядра  $\text{H}_1$ . Поскольку такое преобразование эквивалентно пространственной перестановке тождественных ядер, то оно является элементом симметрии гамильтониана. Данное движение соответствует повороту ПСК на угол  $2\pi/3$ . Так как ядра снова находятся в положениях равновесия, то квадратичная форма (14.19) обращается в нуль, что отвечает ее минимуму. То есть поворот ПСК удовлетворяет условию Экарта и преобразование  $C_3^1$  является чисто вращательным элементом симметрии гамильтониана. Именно с такой интерпретацией он применяется в анализе свойств симметрии внутренней динамики молекулы [4, 9, 10], причем выводы согласуются с экспери-

ментальными данными. В случае отказа от условия Экарта указанное движение и, как следствие, преобразование  $C_3^1$  не будет чисто вращательным, так как дополняется некоторым смещением ядер в эффективном потенциале. Однако при такой интерпретации преобразования  $C_3^1$  невозможен анализ свойств симметрии внутренней динамики, соответствующий экспериментальным данным.

Наконец, важно, что в заданном электронном состоянии понятие эффективного колебательно-вращательного гамильтониана, включающего эффективный потенциал взаимодействия ядер, сохраняется и при учете поправок к приближению БО [23]. Поэтому сохраняются и все сделанные здесь выводы о выборе ПСК. Итак, единственный физически корректный выбор поворота ПСК при заданном движении ядер задается условием Экарта. При этом любой мгновенной конфигурации ядер однозначно ставятся в соответствие как положение ПСК, так и смещения ядер от положения равновесия.

С учетом условия Экарта вращательная часть колебательно-вращательного гамильтониана имеет вид (см., например, [8, 23])

$$\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ik} (J_i - l_i) \mu_{ik} (J_k - l_k), \quad (14.20)$$

где  $J_i$  и  $l_i$  — компоненты вдоль осей ПСК углового момента, определенного в пространстве углов Эйлера, и колебательного углового момента, определенного в пространстве колебательных координат, а  $\mu_{ik}$  — обратный тензор инерции. Поскольку задаваемые углами Эйлера повороты являются свободными, то определенный в пространстве этих углов момент  $\mathbf{J}$  является полным внутренним угловым моментом системы ядер. Этот очень важный вывод следует из закона сохранения полного углового момента вследствие изотропии пространства и условия  $J$ - $J$ -совпадения (см. раздел 6.2).

Использование принципа (14.16) для линейных молекул приводит к некоторым особенностям [2]. Одно из трех уравнений для трех скалярных условий Экарта (14.14) становится тождеством. Два других уравнения приводят к условиям для ПСК, впервые полученным Сэйвцем [52] из требования минимальности кинетического колебательно-вращательного взаимодействия в линейной молекуле. Из этих условий получаем два угла, задающих ориентацию линейной равновесной конфигурации. Третий угол Эйлера, задающий поворот вокруг такой конфигурации, остается произвольным. Данная неопределенность легко устраняется при фиксации ПСК относительно эффективного потенциала [9, 10], так как этот потенциал остается нелинейным. Требуется выяснить, какие условия такая фиксация дополнительно накладывает на ПСК.

Линейные молекулы отвечают непрерывным аксиальным точечным группам  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_I$ . Появление непрерывной точечной группы вместо конечной точечной группы для нелинейной молекулы говорит о серьезном качественном изменении внутренней динамики при переходе к линейной молекуле. Действительно, конечные точечные группы нелинейной молекулы ведут к разбиению  $3 + (3n - 6)$  на вращательные и колебательные степени свободы, в то время как указанные непрерывные группы — к разбиению  $2 + (3n - 5)$ , где  $n$  — число ядер молекулы [4] (см. приложение IV). Анализ методами симметрии на основе цепочки групп в разделе 8.3 показывает, что все допустимые координатные мультиплеты линейных

молекул принадлежат единичному представлению группы  $C_{\infty v}$ . Для таких координатных мультиплетов выполняется соотношение

$$k = l + \lambda, \quad (14.21)$$

где  $k$ ,  $l$  и  $\lambda$  — квантовые числа проекций полного внутреннего, колебательного и электронного моментов на ось молекулы. Условие (14.21) задает оставшийся произвольным угол Эйлера и отвечает тому известному факту, что проекция углового момента на ось линейной молекулы обусловлена лишь электронно-колебательным движением [4]. В невырожденных электронных состояниях  $\lambda = 0$ .

Важно, что при таком выборе ПСК компоненты в ней полного координатного, колебательного и электронного угловых моментов удовлетворяют правильным соотношениям коммутации, аналогичным случаю нелинейной молекулы:

$$\begin{aligned} [J_j, J_i] &= -i\epsilon_{jik} J_k, \quad [l_j, l_i] = i\epsilon_{jik} l_k, \quad [\Lambda_j, \Lambda_i] = i\epsilon_{jik} \Lambda_k, \\ [J_j, l_i] &= 0, \quad [J_j, \Lambda_i] = 0, \end{aligned} \quad (14.22)$$

где  $\Lambda_i$  — компоненты в ПСК электронного углового момента. Заметим, что анализ внутренней динамики линейной молекулы традиционными методами симметрии на основе CNPI-группы приводит к серьезным трудностям [8] в связи с невозможностью однозначно зафиксировать ПСК относительно линейной конфигурации. Поэтому очень громоздкий анализ разбивается на два этапа. На первом этапе из трех углов Эйлера независимыми считаются только два. Третий угол, задающий вращение вокруг оси молекулы, обычно выбирают постоянным (наиболее общим считается выбор, в котором третий угол является функцией первых двух). Из-за отсутствия независимого третьего угла описание сильно искажается. В частности, совершенно неправильны коммутационные соотношения типа (14.22). Поэтому на втором этапе делается переход к так называемому изоморфному гамильтониану путем формального введения дополнительной степени свободы, задаваемой третьим углом Эйлера. Это позволяет убрать искажения, полученные на первом этапе.

Используя свойство минимальности квадратичной формы (14.19), аналогично случаю нелинейной молекулы для являющихся элементами симметрии конечных поворотов имеем, что единственный физически корректный выбор поворота ПСК при заданном движении ядер задается условиями Сэйвеца и условием (14.21). При этом произвольной мгновенной конфигурации ядер однозначно ставятся в соответствие как положение ПСК, так и смещения ядер от положения равновесия.

#### 14.5. Выделение физически значимых состояний

В квантовом описании связанных стационарных состояний очень велика роль правильного определения базисных волновых функций, поскольку в этом случае во внимание принимаются не все решения уравнения Шредингера, а только так называемые физически значимые. Это позволяет получить в описании наблюдаемый для таких состояний дискретный энергетический спектр. Например, для одномерного гармонического осциллятора с массой  $m$  и частотой  $\omega$  стационарное уравнение Шредингера имеет вид [4]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \Psi = E\Psi. \quad (14.23)$$

Его решение для дискретного энергетического спектра хорошо известно:

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (14.24)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — квантовое число осциллятора. Однако при получении данного решения дополнительно к уравнению (14.23) учитывалось условие, что волновые функции стационарных состояний относятся к функциональному пространству  $L_2$  (пространству функций, интегрируемых с квадратом), так как лишь они удовлетворяют условию нормировки. Иначе на счетное множество физически значимых решений накладывается множество формальных решений мощностью континуум. Поэтому поиск связанных состояний численными методами без предварительного аналитического выписывания пространства правильных базисных волновых функций дополнительно требует еще выделения решений, относящихся к дискретному спектру. При этом важно, что процедура выделения дискретного спектра существенно зависит от геометрии движений, которая задается координатами конфигурационного пространства рассматриваемой системы. Например, для осциллятора

$$-\infty < x < \infty \quad (14.25)$$

и частица движется по прямой линии. Однако если считать ее движущейся по окружности радиусом  $r$ ,

$$x = r\varphi, \quad (14.26)$$

то при  $\omega = 0$  уравнение (14.23) описывает теперь свободное вращение одномерного ротатора с дискретным спектром вида

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l^2, \quad (14.27)$$

где  $l = 0, 1, 2, \dots$  — квантовое число ротатора, а  $I = mr^2$  — его момент инерции. Для выделения этого спектра дополнительно использовалось условие однозначности волновой функции

$$\Psi(\varphi + 2\pi) = \Psi(\varphi). \quad (14.28)$$

Однозначность понимается в физическом смысле. А именно: волновая функция должна совпадать на интервалах  $0 \div 2\pi$ ,  $2\pi \div 4\pi$  и так далее, так как с физической точки зрения эти интервалы эквивалентны. Такое условие надо рассматривать как закон природы для координатных движений (описание спиновых движений систем с полусцельным спином требует использования двузначных функций [4]). Важно, что здесь оно не сводится к условию принадлежности волновых функций к пространству  $L_2$ . Как следствие, зависящие от переменной  $\varphi = x/r$  периодические волновые функции стационарных состояний ротатора и волновые функции стационарных состояний гармонического осциллятора не раскладываются друг по другу, хотя каждое семейство стационарных волновых функций образует полный базис в своем функциональном пространстве. Фактически различно определяется гильбертово пространство, которому принадлежат решения дискретного спектра. Поэтому дискретные спектры в этих примерах относятся к различным сегментам решений уравнения (14.23). Другими словами, изменение геометрии движения приводит к совершенно другому типу дискретного спектра.

Процедура выделения дискретного спектра атома достаточно проста. Когда мы пренебрегаем движениями ядра, считая его массу бесконечной, конфигурационное

пространство атома становится прямой суммой конфигурационных пространств отдельных электронов:

$$(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (r_i, \theta_i, \phi_i), \quad (14.29)$$

где  $r_i$  — радиус-вектор электрона  $i$ , а  $\theta_i, \phi_i$  — два его полярных угла. Поэтому базисные функции дискретного спектра записываются в виде линейных комбинаций, определяемых свойствами симметрии задачи, произведений базисных функций всех электронов. Базисные функции электрона имеют хорошо известный вид [4]

$$R(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (14.30)$$

Здесь  $R(r)$  — радиальная функция, принадлежащая пространству  $L_2$ , а  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  — сферические функции. Заметим, что в задаче о движении одного электрона нет никаких геометрических ограничений на его смещения и угловые координаты введены только затем, чтобы наиболее просто учесть сферическую симметрию задачи. Но можно использовать и координаты  $x, y, z$ . Поэтому процедура выделения дискретного спектра сводится к условию, что полная координатная волновая функция электрона принадлежит пространству  $L_2$ . Так как базисные функции задаются квантовыми числами отдельных электронов, то состояние атома является суперпозицией состояний независимых частиц. Последнее означает, что во всех реализуемых внутренних движениях атома смещения любой частицы геометрически не ограничиваются другими частицами. Для учета конечности массы ядра центр системы координат помещают в центр масс атома. В результате вместо системы электронов получаем систему квазичастиц (их массы несколько отличаются от масс электронов). При этом конфигурационное пространство по-прежнему формируется как прямая сумма конфигурационных пространств (14.29), но уже относящихся к отдельным квазичастицам.

Здесь важно подчеркнуть, что в квантовой механике очень велика роль определения совокупности движений, на которые разбивается полное движение микросистемы. Дело в том, что именно для отдельных движений в этой совокупности и формулируются условия выделения дискретного спектра. То есть задача выделения дискретного спектра тесно связана с задачей определения отдельных типов внутренних движений. В случае атома полное движение является совокупностью независимых одночастичных движений.

Выделение дискретного спектра молекулы — намного более сложная проблема. Описание, в котором центр системы координат помещается в центр масс молекулы и конфигурационное пространство формируется в виде прямой суммы конфигурационных пространств отдельных квазичастиц, не пригодно для объяснения характеристик наблюдаемого молекулярного спектра. Дело в том, что в коллективных движениях частиц смещения одной частицы ограничиваются положениями других частиц и эти ограничения зависят от геометрии движений. В результате базисные функции отдельных молекулярных движений не могут задаваться суперпозицией базисных функций независимых одночастичных движений. Построить конфигурационное пространство коллективных движений, позволяющее сформулировать физически корректные условия выделения дискретного спектра молекулы, удастся лишь в приближении БО. Только тогда задача описания такого спектра является поставленной и ее можно решать аналитическими или/и численными методами. В основе здесь лежит возникающее в приближении БО понятие молекулярной структуры, характеристики которой зависят от электронного состояния.

Вращательное движение определяется с помощью связанной с молекулой ПСК, введение которой рассматривалось в разделе 14.4. Полный набор  $|J, k, M\rangle$  вращательных волновых функций, где  $k$  и  $M$  — квантовые числа проекций углового момента на одну из осей ПСК и НСК соответственно, выделяется условиями их однозначности. Важно, что эти условия не сводятся здесь к условию принадлежности базисных функций к пространству  $L_2$ . То есть вращательные функции заведомо не раскладываются по базисным функциям одночастичных движений. Для жесткой молекулы условие принадлежности базисных функций к пространству  $L_2$  применяется только для выделения базисных функций колебательного движения. В записи правильных волновых функций внутренних движений требуется также учесть свойства симметрии задачи. Из изложенного следует, что в построении описания дискретного молекулярного спектра на основе гамильтониана (14.1) в декартовых координатах неизвестно, как вводить информацию, позволяющую выделять физически значимые решения при наличии коллективных движений. Поэтому такой гамильтониан и не удастся использовать. Заметим, что структура молекулы и, соответственно, процедура выделения зависят от электронного состояния. Однако в записи гамильтониана (14.1) имеются координаты электронов, но нет электронных состояний.

#### 14.6. О методах описания без приближения Борна — Оппенгеймера

Попытки создать методы описания дискретного спектра молекулы на основе гамильтониана (14.1) без применения приближения БО предпринимались неоднократно. Например, в [8] излагается метод описания на основе распределенных гауссовых базисов. Рассмотрим суть его сначала в случае конфигурационного пространства, состоящего из одной декартовой координаты  $x$ . Пусть в описании дискретного спектра наиболее существенна некоторая конечная часть такого пространства, симметричная относительно точки  $x = 0$ . Разобьем ее с помощью  $2n + 1$  эквидистантных точек с шагом  $\Delta$ :

$$x = -n\Delta, (-n+1)\Delta, \dots, 0, \dots, (n-1)\Delta, n\Delta. \quad (14.31)$$

Введем систему гауссовых функций, центрированных при значениях  $x = m\Delta$ :

$$g_m(x) = \exp[-a(x - m\Delta)^2], \quad (14.32)$$

где  $a > 0$  — свободный параметр. Напишем разложение для волновой функции:

$$\Psi(x) = \sum_{m=-n}^n c_m g_m(x). \quad (14.33)$$

В данном методе считается, что если область разбиения является достаточно широкой, а число эквидистантных точек — достаточно большим, то при оптимальном выборе комплексных констант  $c_m$  разложение (14.33) будет приближаться к волновой функции дискретного спектра с любой заранее заданной точностью.

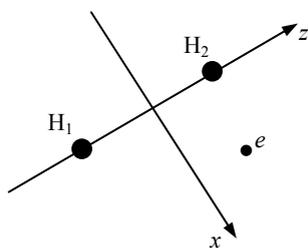
Для многомерного пространства молекулы вместо (14.33) записывают

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_k) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_k = -n}^n c_{m_1, m_2, \dots, m_k} g_{m_1}(x_1) g_{m_2}(x_2) \cdots g_{m_k}(x_k). \quad (14.34)$$

Здесь  $k = 3N - 3$ , где  $N$  — суммарное число ядер и электронов. Считается, что такой подход ограничивается только необходимостью иметь чрезвычайно мощную вычислительную технику.

Объем вычислений действительно просто гигантский, но основная проблема этого метода связана с некорректностью его основ. Дело в том, что выражение (14.34) соответствует конфигурационному пространству, являющемуся прямой суммой пространств отдельных частиц. Как уже отмечалось, в этом случае невозможно ввести само понятие вращательного движения молекулы как целого с соответствующими условиями выделения физически значимых решений. По этой же причине неясно, как учесть геометрическую симметрию молекулярного кристалла. Тем более что такая симметрия может меняться в зависимости от электронного состояния, в то время как в записи гамильтониана (14.1) имеется информация о координатах электронов, но нет информации об электронных состояниях.

Другой метод описания без приближения БО был предложен для самых простых молекулярных систем, состоящих из двух ядер и одного электрона (см. [53, 54] и ссылки там). В частности, к таким относится изображенная на рис. 14.3 система  $\text{H}_2^+$ . В этом методе сразу в трехчастичной задаче вводится ПСК и тем самым делается переход к коллективным переменным. Напомним, что при использовании приближения БО для каждого связанного электронного состояния получаем двухчастичную задачу о движении ядер в эффективном потенциале, относительно которого и фиксируется ПСК с центром в центре масс системы двух ядер.



**Рис. 14.3.** Трехчастичная молекулярная система  $\text{H}_2^+$  (электрон лежит в плоскости  $xz$ )

Как уже отмечалось, в этом случае невозможно ввести само понятие вращательного движения молекулы как целого с соответствующими условиями выделения физически значимых решений. По этой же причине неясно, как учесть геометрическую симметрию молекулярного кристалла. Тем более что такая симметрия может меняться в зависимости от электронного состояния, в то время как в записи гамильтониана (14.1) имеется информация о координатах электронов, но нет информации об электронных состояниях.

Другой метод описания без приближения БО был предложен для самых простых молекулярных систем, состоящих из двух ядер и одного электрона (см. [53, 54] и ссылки там). В частности, к таким относится изображенная на рис. 14.3 система  $\text{H}_2^+$ . В этом методе сразу в трехчастичной задаче вводится ПСК и тем самым делается переход к коллективным переменным. Напомним, что при использовании приближения БО для каждого связанного электронного состояния получаем двухчастичную задачу о движении ядер в эффективном потенциале, относительно которого и фиксируется ПСК с центром в центре масс системы двух ядер.

Так как геометрическая симметрия внутренней динамики задается группой  $D_{\infty h}$ , то в качестве оси  $z$  удобно выбрать проходящую через равновесные положения ядер ось  $C_{\infty}$ , а конкретный выбор осей  $x, y$  из-за аксиальной симметрии задачи ни на что не влияет. В трехчастичной задаче центр ПСК также помещают в центр масс системы двух ядер. В качестве оси  $z$  выбирается ось, проходящая через мгновенные положения ядер. В этом простом случае она обязательно совпадает с осью, проходящей через неизвестные теперь равновесные положения ядер. Что касается осей  $x, y$ , то одна выбирается лежащей в плоскости, заданной тремя частицами, а другая — ортогонально этой плоскости. Понятно, что повороты вокруг таких осей  $x, y, z$  потенциальную энергию трехчастичной системы не меняют. Нетрудно видеть, что выбор ПСК делается подобно (насколько это возможно) ее выбору в двухчастичной задаче. Но в результате возникает противоречие, так как центр ПСК не совпадает с центром масс трех частиц. То есть повороты вокруг осей ПСК меняют положение центра масс изолированной системы, что невозможно при реальных вращательных движениях. Другими словами, данный выбор ПСК ведет к необходимости сопровождать вращение некоторым компенсирующим движением, сохраняющим положение центра масс.

Здесь хорошо видна разница между независимыми и коллективными движениями частиц. Действительно, в данном описании проводилось отделение движения центра масс и трехчастичная задача сводилась к задаче о движении двух квази-

частиц. Если квазичастицы считать независимыми, никаких ограничений на их смещения не возникает («исключенная» частица движется так, чтобы сохранить пространственное положение центра масс). Однако ситуация полностью меняется при рассмотрении коллективного, в данном случае вращательного, движения. Тогда движения всех частиц жестко связаны и оси ПСК должны обязательно проходить через центр масс системы. В связи с этим полезно отметить, что молекулярная структура образуется только при определенном пространственном «размазывании» электрона, то есть в определенных электронных состояниях. Причем в этих состояниях положение центра масс молекулы совпадает с центром масс ядерной подсистемы. Последнее подтверждает тот факт, что не наблюдаются нарушения геометрической симметрии  $D_{\infty h}$ . Переход к «размазанному» электрону (или эффективному ядерному потенциалу) выполняется с помощью приближения БО. Заметим, что в этом приближении более правильно считать ядра квазичастицами, так как из-за неадиабатических поправок их массы не только не совпадают с массами изолированных ядер, но и являются функциями от координат конфигурационного пространства.

#### 14.7. Методы симметрии во внутримолекулярной динамике

Прежде всего подчеркнем, что независимо от используемых методов расчета дискретного спектра молекулярной системы принципиально необходимым первым этапом в получении корректного описания является построение методами симметрии классификации ее стационарных состояний. В настоящее время существуют два идеологически различных подхода к использованию свойств симметрии внутримолекулярной динамики. В первом, изложенном на ряде примеров для жестких нелинейных молекул еще в самом раннем издании «Квантовая механика. Нерелятивистская теория» [55] курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, симметрия электронно-колебательно-вращательного движения в заданном электронном состоянии определяется точечной группой. Обоснование и обобщение такого применения геометрической группы дается в рамках излагаемой в этой книге концепции цепочки групп симметрии, причем обобщение в значительной степени касается распространения на нежесткие молекулы. Сформулируем суть этой концепции. Как уже было показано, методы решения стационарного уравнения Шредингера принципиально опираются на теорию возмущений. Переход к нулевому приближению осуществляется путем построения цепочки вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка характеризующих эти модели групп симметрии. В первую очередь трудности решения уравнения Шредингера связаны с декларативностью получаемых рядов теории возмущений, описывающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить уже нижние поправки. Однако ситуация кардинально меняется при ограничении свойствами симметрии молекулы.

Рассмотрим модели и отвечающие им группы симметрии для жесткой молекулы. Строгая внутренняя симметрия гамильтониана задается группой перестановок электронов и тождественных ядер, а также неявной геометрической группой, характеризующей структуру молекулы или молекулярный микрокристалл. В приближении БО внутреннее движение разбивается на электронное и ядерное. В заданном электронном состоянии неявная симметрия заменяется аналогичной явной симметрией, совпадающей с определяемой точечной группой симметрией равно-

весной конфигурации в этом состоянии. Волновые функции электронного и ядерного движений могут быть отдельно классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы. В электронной задаче ее преобразования действуют на электронные координаты, а в ядерной задаче — на смещения ядер. Ядерное движение разбивается на колебательное и вращательное, для описания которых в нулевом приближении применяются модели гармонического осциллятора и жесткого волчка. Симметрия колебательной модели также определяется точечной группой, но ее преобразования действуют здесь только на колебательные координаты. Что касается симметрии вращательной модели, то она определяется внутренней группой симметрии жесткого волчка, преобразования которой действуют на углы Эйлера. Все группы объединяются в связанную цепочку условиями сшивки. Для этого в группах соседних моделей выделяются эквивалентные элементы, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаково. Другими словами, переходы между соседними моделями подчиняются определенным нетривиальным ограничениям на соответствия по типам симметрии.

В нежесткой молекуле в приближении БО дополнительно появляется расширенная точечная группа, характеризующая как локальные движения в минимумах эффективного ядерного потенциала, так и движения между этими минимумами. Данная группа может быть неинвариантной (см. раздел 6.2). Преимущества подхода на основе цепочки групп, как указывалось в разделе 7.4, прежде всего, связаны с тем, что сшивки являются строгими (!).

Цепочка групп обладает очень широкими возможностями. Во-первых, индексами симметрии ее групп задаются базисные орты функциональных пространств отдельных движений, из которых строятся симметризованные базисные орты полного функционального пространства. Во-вторых, в функциональном пространстве каждого движения задается полный набор самосопряженных операторов, причем их матричные элементы являются функциями только индексов симметрии базисных ортов. Из них строятся операторы физических величин, заданные уже в полном функциональном пространстве. При этом свойства симметрии физических величин определяются их известным поведением по отношению к строгим фундаментальным законам. В итоге удастся в терминах симметрии получить точное решение задачи о связанных молекулярных состояниях, причем с простой алгебраической схемой расчета положения энергетических уровней и интенсивностей переходов между ними. Корректность такого подхода ограничивается только правильностью выбора групп симметрии, что очень важно. Действительно, в обычном подходе эффективный гамильтониан  $H_{\text{яд}}$  записывается лишь приближенно. И работа с ним (в том числе и численно) осуществляется также приближенными методами. Но в подходе с помощью цепочки групп таких проблем нет. Можно сказать, что цепочка автоматически учитывает все разрешенные симметрией взаимодействия, и в том числе слабые (например, релятивистские).

Во втором подходе, предложенном в пионерской работе [20] (современному состоянию посвящена монография [8]), считается, что геометрическая группа не может характеризовать симметрию полного внутримолекулярного движения. Для этого вводится полная ядерная перестановочно-инверсионная (или CNPI) группа, которая определяется как прямое произведение группы перестановок тождественных ядер и группы инверсии пространственных координат ядер и электронов отно-

сительно центра масс. Для упрощения рассмотрения, учитывая ограниченную точность экспериментальных данных, из CNPI-группы выделяют лишь так называемые возможные элементы (соответствуют таким преобразованиям молекулы, которые отвечают нулевому или достаточно малому по сравнению с энергией диссоциации барьеру), образующие группу молекулярной симметрии, или MS-группу. Считается, что MS-группа содержит все элементы симметрии, необходимые для характеристики задачи об энергетическом спектре молекулы. Для жесткой нелинейной молекулы в невырожденном электронном состоянии эта группа изоморфна точечной группе и эффективность последней в описании внутренней динамики объясняется только этим фактом и трактуется как случайная.

Однако применение MS-группы сталкивается с серьезными трудностями. Например, легко убедиться в наличии молекул с качественно разными внутренними динамиками, в то время как их MS-группы совпадают. К таким относятся нежесткие молекулы этана  $C_2H_6$  и ацетона  $(CH_3)_2CO$ . Учет торсионного движения метильных волчков ведет для них к одинаковой MS-группе  $G_{36}$  [8]. Однако подтвержденное экспериментально различие в их внутренней динамике связано с тем, что в молекуле этана волчки вращаются вокруг одной оси, а в молекуле ацетона вокруг разных осей (см. разделы 9.3 и 9.5). То есть различие определяется разной геометрией внутренних движений. Но такая информация в MS-группе полностью отсутствует. Поэтому для применения этой группы сначала необходимо построить конфигурационное пространство молекулы с учетом всех необходимых для описания экспериментальных данных движений и выписать в явном виде полный набор базисных волновых функций, зависящих от переменных этого пространства (обычно выписывается набор приближенных волновых функций стационарных состояний). Затем вручную задается действие элементов MS-группы в конфигурационном пространстве и вычисляется их действие на базисные функции. В итоге можно получить классификацию стационарных состояний. Фактически данная очень громоздкая и сложная процедура позволяет в некоторой степени учесть геометрию внутренних движений. При этом симметрия заведомо «вторична», поскольку ее применение опирается на знание хотя бы приближенного решения для волновых функций энергетического спектра.

Общие проблемы, связанные с применением MS-группы, можно сформулировать следующим образом:

1. Элементы MS-группы являются элементами симметрии строгой задачи, а действуют они на переменные конфигурационных пространств ряда приближенных моделей, на основе которых вводятся сами понятия интересующих нас внутренних движений (например, действие перестановок тождественных ядер на углы Эйлера, задающие вращательное движение). Это весьма нетривиальная плохо формализуемая процедура, которая может приводить к серьезным ошибкам (см. следующий раздел).

2. Для нежестких молекул даже приближенные волновые функции дискретного спектра могут быть неизвестны или очень громоздкими. В первом случае анализ невозможен, а во втором определение свойств симметрии функций — очень сложная и громоздкая процедура. Хорошим примером является димер аммиака  $(NH_3)_2$ , классификация уровней которого на основе MS-группы приведена в [8], а на основе цепочки групп — в главе 21.

3. Геометрическая группа может иметь элементы, которым нет аналога в MS-группе. Как, например, для жестких плоских и линейных молекул (см. раздел 8.5). При переходе к нежестким молекулам класс таких молекул резко расширяется. Достаточно указать на молекулы с нежесткими движениями необменного типа. Для таких молекул возникают серьезные идеологические трудности и во многих случаях анализ вообще невозможен. Например, если требуется учесть нежесткие переходы между энергетически неэквивалентными равновесными конфигурациями (см. главы 18 и 19).

4. Естественно, что для описания энергетического спектра требуется также найти выражение для  $H_{яд}$  с необходимой степенью точности, что является самостоятельной сложной задачей. Причем классификация волновых функций в MS-группе позволяет лишь несколько упростить получение его собственных значений.

#### 14.8. О двузначных волновых функциях координатных движений

Хорошо известно [8], что при работе с MS-группой в случае нежесткой молекулы с линейным остовом и двумя тождественными волчками возникают идеологические трудности при разделении торсионного движения и поворота молекулы как целого вокруг линейного остова. В результате отдельные чисто координатные движения (вращательное, торсионное и колебательное) описываются с помощью двузначных волновых функций, а MS-группа заменяется ее двойной группой. Естественно, такая картина физически некорректна, так как согласно фундаментальным принципам квантовой механики любые координатные движения могут описываться только однозначными волновыми функциями [4]. В этом разделе на примерах молекул с двумя симметричными, плоскими и линейными тождественными волчками показывается, что противоречие с фундаментальным законом появляется из-за физически некорректного задания действия операций MS-группы на переменные конфигурационного пространства молекулы. Можно сказать, что ошибки в таком задании не случайны, так как найти его физически корректный вариант в отсутствие ясной геометрической интерпретации элементов симметрии очень сложно. Изложение строится на основе работы [56].

Классический пример молекулы с двумя симметричными волчками — молекула этана  $C_2H_6$  в основном электронном состоянии. Показанная на рис. 8.8 равновесная конфигурация является шахматной и отвечает точечной группе  $D_{3d}$ . Нужно отделить торсионное движение метильных волчков  $CH_3$  от поворота молекулы как целого вокруг линейного остова. Именно в этой задаче при работе с MS-группой  $G_{36}$  молекулы этана впервые появились двузначные волновые функции в описании координатных движений [57], чему в [8] дается следующее объяснение. Конфигурационное торсионно-вращательное пространство имеет 4 координаты:  $\theta, \varphi$  — полярные углы ориентации линейного остова;  $\chi_1, \chi_2$  — углы поворота двух метильных волчков вокруг этого остова. Для разделения вращательного и торсионного движений вводятся вращательный и торсионный углы, определенные по модулю  $2\pi$ :

$$\chi = (\chi_1 + \chi_2)/2, \quad \gamma = (\chi_1 - \chi_2)/2. \quad (14.35)$$

Тогда двугранный торсионный угол  $\tau = \chi_1 - \chi_2 = 2\gamma$  определяется по модулю  $4\pi$ . Поворачивая один волчок на угол  $2\pi/3$  (преобразование  $(123)$  группы  $G_{36}$ ), имеем для угла  $\chi$

$$(123)\chi = (123)(\chi_1 + \chi_2)/2 = (\chi_1 + 2\pi/3 + \chi_2)/2 = \chi + \pi/3. \quad (14.36)$$

Заменяя  $\chi_1$  на  $\chi_1 + 2\pi$ , что оставляет положение ядер в пространстве неизменным, получаем вместо (14.36)

$$(123)\chi = \chi + 4\pi/3. \quad (14.37)$$

Тот же результат имеет место и для угла  $\gamma$ . Такие же неопределенности возникают для всех элементов группы  $G_{36}$ . Поэтому в ней нельзя однозначно классифицировать вращательные, торсионные и даже колебательные функции. Чтобы обойти эту трудность, предлагается считать, что описываемые углами  $(\chi, \gamma)$  и  $(\chi + \pi, \gamma + \pi)$  конфигурации не одинаковы. В итоге возникают двузначные волновые функции в описании этих движений, а группа  $G_{36}$  заменяется ее двойной группой  $G_{36}(EM)$ . Так как такое описание противоречит фундаментальному закону квантовой механики об однозначности волновых функций любых координатных движений, двузначные функции в [8] называются искусственными (artificial wave functions). Однако все дело здесь в неправильном выборе действия операций MS-группы на переменные конфигурационного пространства. Покажем это на основе правильного разделения торсионного и вращательного движений, полученного с учетом геометрической симметрии задачи (см. раздел 9.3).

Согласно (9.26) реальную структуру уровней энергии молекулы этана описывает изоморфная MS-группе  $G_{36}$  геометрическая группа  $H_{36} = B_6 \times D_3$ . Такая запись группы  $H_{36}$  позволяет однозначно разложить торсионно-вращательное движение на торсионное и вращательное, определяемые элементами групп  $B_6$  и  $D_3$  соответственно. Важно, что элементы этих групп коммутируют между собой. Поэтому элементы группы  $B_6$  не действуют во вращательном пространстве, а элементы группы  $D_3$  — в торсионном. Изящное решение, целиком определяемое геометрией задачи. Подчеркнем, что хотя элемент  $C_3^k$  ( $k = 1, 2$ ) группы  $D_3$  может быть записан как  $c_3^k \times c_3^k$ , он не переводит молекулу из одного минимума эффективного ядерного потенциала в другой (первая операция  $c_3^k$  действительно переводит молекулу в другой минимум, однако вторая операция возвращает ее в исходный минимум). Поэтому операция  $c_3^k \times c_3^k$  не связывает независимые локальные минимумы и, как следствие, описывает обычное вращение молекулы как целого без барьера. Подчеркнем, что согласно данному рецепту разделения поворот одного волчка не является чисто торсионным движением. В частности, поворот  $c_3^1 \times E$  — это суперпозиция торсионного движения  $c_3^2 \times c_3^1$  и вращения  $C_3^2$  молекулы как целого.

Естественно, что рецепт разделения торсионного и вращательного движений на основе геометрической группы  $H_{36}$  качественно отличается от рецепта разделения

на основе MS-группы. Суть различия хорошо видна из сравнения действия элемента (123)(456) группы  $G_{36}$  и соответствующего ему элемента  $C_3^1$  группы  $H_{36}$ :

$$(123)(456)\chi = \chi, \quad (123)(456)\tau = \tau + 4\pi/3, \quad (14.38)$$

$$C_3^1\chi = \chi + 2\pi/3, \quad C_3^1\tau = \tau. \quad (14.39)$$

То есть вращение молекулы как целого в MS-группе представляется в виде суперпозиции торсионных движений двух волчков. Естественно, что такое представление ошибочно, поскольку в отличие от торсионного движения вращение молекулы как целого в изотропном пространстве должно быть свободным.

Полезен пример молекулы диметилацетилена  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$  в основном электронном состоянии (см. главу 11). Она дополнительно интересна тем, что торсионный барьер очень низкий и в качестве равновесной конфигурации возможна или шахматная, или затененная. Показанная на рис. 11.1 затененная конфигурация отвечает точечной группе  $D_{3h} = C_{3v} \times C_s$ . Возникает вопрос о следствиях в свойствах симметрии внутренней динамики нежесткой молекулы диметилацетилена при изменении типа ее равновесной конфигурации. При применении MS-группы ответ на него очень сложен, так как в ней нет информации о геометрии системы и в обоих вариантах она одна и та же [8]. Кроме того, в описании появляются физически некорректные двузначные волновые функции координатных движений. В итоге это приводит к неправильному ответу на данный вопрос (см. главу 11). Совсем другая ситуация при рассмотрении методами цепочки групп. Согласно (11.7) реальная структура уровней нежесткой молекулы в случае затененной равновесной конфигурации описывается геометрической группой  $M_{36} = A_6 \times D_3$ . Хотя группы  $M_{36}$  и  $H_{36}$  изоморфны, но их элементы имеют разную геометрическую интерпретацию. Наиболее важно, что теперь вращение молекулы как целого определяется элементами группы  $D_6 = C_2 \times D_3$ , причем элемент  $C_2^{(\pm)}$  группы  $C_2$  входит в группу  $A_6$  и из-за геометрии задачи не коммутирует с определяющими торсионное движение элементами группы  $B_3$ . Поэтому элемент  $C_2^{(\pm)}$  нетривиальным образом, определяемым свойствами полупрямого произведения, действует и в торсионном пространстве. Данное различие групп  $M_{36}$  и  $H_{36}$  ведет к целому ряду заметных изменений в классификации стационарных состояний и выражениях для эффективных операторов физических величин (включая эффективный гамильтониан) при смене типа равновесной конфигурации.

Очень интересно с точки зрения влияния симметрии равновесной конфигурации на наблюдаемый спектр нежесткой молекулы проведенное в главе 10 рассмотрение молекул этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  и аллена  $\text{C}_3\text{H}_4$  с плоскими волчками  $\text{CH}_2$ . Точечные группы этих молекул не изоморфны, и молекула этилена является асимметричным волчком, а молекула аллена — симметричным. Однако геометрические группы, описывающие реальную структуру уровней энергии с учетом торсионного движения волчков, уже изоморфны, что подчеркивает однотипность этих молекул с точки зрения нежестких движений. Но при этом налицо качественные различия в их спектрах. Так, в молекуле этилена инверсионные дублеты отсутствуют и в торсионных расщеплениях оба подуровня имеют одинаковое поведение относительно операции пространственной инверсии  $i$ . Причем расщепляется только половина

вращательных уровней энергии, а остальные просто становятся двукратно вырожденными. В то же время в молекуле аллена инверсионные дублеты имеются и именно они расщепляются вследствие торсионного движения, так как такое движение из-за плоскостности волчков приводит к реализуемости операции пространственной инверсии. В результате в расщеплениях подуровни имеют разное поведение относительно  $i$ , причем расщепляются все вращательные уровни. Важно, что эти различия целиком объясняются разной геометрической интерпретацией элементов их расширенных точечных групп. Понятно, что правильно описать такие различия на основе MS-группы, имеющей одинаковый вид группы  $G_{16}$  для обеих молекул [8], малореально.

Пожалуй, наиболее отчетливо трудности подхода на основе MS-группы применительно к молекулам с двумя тождественными волчками на линейном остове видны в случае нежестких движений необменного типа. Классическим примером является молекула перекиси водорода  $\text{HOON}$ , рассмотренная в главе 13. Показанная на рис. 13.1 ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $C_2$ . То есть молекула обладает стереоизомерами, смешивание которых в жестких молекулах отсутствует. В нежесткой молекуле  $\text{HOON}$  линейные структуры  $\text{OH}$  туннелируют между энергетически эквивалентными положениями. Согласно (13.2) расширенная точечная группа  $F_8 = C_2 \times C_S \times C'_S$ , где группы  $C_S$  и  $C'_S$  задают *транс*-переход и *цис*-переход соответственно, является неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_2$ . Реальная структура уровней энергии описывается полной группой  $F_8 \times C_i$ , так как все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений.

В качестве MS-группы для нежесткой молекулы  $\text{HOON}$  используется [8]

$$G_4 = (E, (12)(34)) \times (E, i), \quad (14.40)$$

где (12)(34) — операция одновременной перестановки тождественных ядер Н и О. Группа  $G_4$  значительно беднее группы  $F_8 \times C_i$ , поскольку по своему определению MS-группа является группой симметрии гамильтониана и изоморфна подгруппе симметрии гамильтониана  $C_2 \times C_i$  группы  $F_8 \times C_i$ . Из-за бедности MS-группы *транс*-переход задается элементом (12)(34) $i$ , хотя внешняя операция симметрии  $i$  не должна иметь отношения к заданию внутренних движений молекулы. Но в данном случае элемент (12)(34) $i$  в геометрической группе действительно переходит в задающий *транс*-переход элемент  $C_2^{(x)}i = \sigma^{(yz)}$ . Дело в том, что согласно (13.24) отражение  $\sigma^{(yz)}$  является элементом симметрии гамильтониана, хотя оно и не эквивалентно перестановке тождественных ядер. В методах цепочки групп это учитывается автоматически. Намного хуже ситуация с *цис*-переходом, задаваемым элементом  $E'(12)(34)i$ , где  $E'$  — образующий элемент перехода к двойной группе  $G_4(EM)$ . То есть для задания нежесткого движения используется совершенно абстрактный элемент  $E'$ , и в этом плане ситуация серьезно отличается от молекул с симметричными и плоскими волчками. Там нежесткие движения задаются перестановками тождественных ядер. Это можно сделать по той простой причине, что задающие нежесткие движения геометрические преобразования относятся к обмен-

ному типу. При анализе подобных нежестких движений двойная MS-группа появляется только потому, что некорректно определяется действие операций симметрии MS-группы на переменные конфигурационного пространства молекулы. Последнее связано с отсутствием информации о геометрии внутренних движений. Однако в молекуле перекиси водорода нежесткие движения относятся к необменному типу, которым нельзя сопоставить перестановку тождественных ядер. Здесь ярко проявляется принципиальный недостаток подхода на основе MS-группы. Приходится привлекать для задания *транс*-перехода элемент  $i$ , а для задания *цис*-перехода элементы  $i$  и  $E'$ . То есть двойная группа используется уже на этапе задания нежестких движений. Такая схема анализа свойств симметрии вообще лишена какого-либо физического смысла.

#### 14.9. Геометрическая симметрия и определения нежестких движений

Так как решение задачи о стационарных состояниях молекулы принципиально опирается на теорию возмущений, то необходимо, конечно, позаботиться о переносе правильных свойств симметрии внутренней динамики на приближенные модели. При этом появляются требования к определению отдельных типов движений, нарушение которых также приводит к физически некорректным следствиям. Для вращательного и колебательного движений этот вопрос рассматривался в разделе 14.4. Здесь он будет обсуждаться применительно к нежестким движениям.

Внутренняя геометрическая симметрия нежесткой молекулы характеризуется расширенной точечной группой, которая кроме локальных движений в минимумах эффективного потенциала (область применимости точечных групп) учитывает также и переходы между минимумами. Возникает нетривиальная проблема задания действия преобразований расширенной точечной группы в функциональных пространствах отдельных типов внутреннего движения. Только после ее решения можно считать определения движений полными.

Рассмотрим молекулу метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном электронном состоянии (см. раздел 9.2). Равновесная конфигурация отвечает точечной группе  $C_s$ . Реальная структура энергетических уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2$  группы  $C_s \times C_i$ . Относительно элементов группы  $C_2$  задаются базисные орты электронного, колебательного и вращательного функциональных пространств. Из-за торсионного движения метильного волчка  $\text{CH}_3$ , учитываемого расширенной точечной группой  $G_{12}$ , молекула становится нежесткой. В этом случае реальная структура уровней энергии описывается полной вращательной подгруппой  $H_6 = H_3 \wedge C_2$  группы  $G_{12} \times C_i$ , причем торсионное движение определяется элементами группы  $H_3$ . То есть базисные орты электронного, колебательного и вращательного движений задаются по отношению к преобразованиям группы  $C_2$ , а базисные орты торсионного движения — к преобразованиям группы  $H_3$ . Важно, что группы не пересекаются. При этом в силу геометрии задачи преобразования группы  $C_2$  нетривиально действуют и на торсионные орты согласно (9.13), что принципиально для построения корректного описания. Так, лишь благодаря требованию (9.13) в описании появляются необходимые двукратно вырожденные торсионные состояния. При применении методов цепочки групп все операторы физических величин молекулы

строятся с использованием лишь свойств симметрии задачи. Но даже если описание проводится на основе некоторого модельного гамильтониана  $H_{\text{яд}}$ , при формировании функционального пространства необходимо обязательно вводить требования типа (9.13). В этом смысле симметрия всегда первична. Важность этого вывода хорошо демонстрирует следующий пример.

Рассмотрим молекулу этана  $C_2H_6$  в основном электронном состоянии (см. раздел 9.3). Ее равновесная конфигурация отвечает точечной группе  $D_{3d} = D_3 \times C_i$ . Реальная структура спектра описывается вращательной подгруппой  $H_2 \times D_3$  группы  $D_{3d} \times C_i$ . По отношению к преобразованиям группы  $H_2 \times D_3$  задаются электронные, колебательные и вращательные базисные орты. В этой молекуле имеются также внутренние вращения двух тождественных метильных волчков  $CH_3$  вокруг одной и той же оси, проходящей через ядра углерода. Их учитывает расширенная точечная группа  $G_{72}$ . Инверсионные дублеты остаются нерасщепленными, и реальная структура уровней энергии описывается полной вращательной подгруппой  $H_{36} = B_6 \times D_3$  группы  $G_{72} \times C_i$ , где группа  $B_6$  имеет вид  $B_3 \wedge H_2$ . Эта запись группы  $H_{36}$  значительно упрощает поиск ответа на непростой вопрос, какие преобразования молекулы задают торсионное движение. Такими являются преобразования группы  $B_3$ . Тогда полное внутреннее движение однозначно раскладывается на движения, задаваемые непересекающимися группами  $H_2 \times D_3$  и  $B_3$ . Ответ весьма нетривиален, так как согласно ему поворот одного волчка — это не чисто торсионное движение. Например, поворот  $c_3^1 \times E$  левого волчка является суперпозицией торсионного движения  $c_3^2 \times c_3^1$  и вращения  $C_3^2$  молекулы как целого. Из-за геометрии задачи элементы группы  $H_2$  не коммутируют с элементами торсионной группы  $B_3$ . Поэтому элементы группы  $H_2$  действуют также в торсионном пространстве согласно выражению (9.28). Однако операции свободного вращения молекулы как целого  $C_3^k$  коммутируют с элементами группы  $B_3$  и не действуют в торсионном пространстве, хотя  $C_3^k = c_3^k \times c_3^k$ . Здесь важно отметить, что операции  $C_3^k$  описывают именно свободное вращение, так как они не связывают независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала и поэтому не переводят молекулу из одного минимума в другой.

Для молекул диметилацетилена  $CH_3C_2CH_3$  (глава 11), этилена  $C_2H_4$  и аллена  $C_3H_4$  (глава 10) получаем еще более сложную, чем для молекулы этана, проблему задания действия преобразований расширенной точечной группы в функциональных пространствах отдельных типов внутреннего движения. Однако именно геометрическая интерпретация элементов этой группы позволяет ее успешно решить.

Рассмотрим далее жесткую молекулу воды  $H_2O$  в основном электронном состоянии. Показанная на рис. 8.1 ее равновесная конфигурация нелинейна и отвечает точечной группе  $C_{2v}$ . Можно считать, что такая конфигурация является результатом искажения линейной конфигурации с аксиальной группой симметрии  $D_{\infty h}$ . Причем имеются многочисленные прецизионные экспериментальные данные, для которых требуется учитывать возбуждения по углу между валентными связями ОН

выше барьера, соответствующего линейной конфигурации [58]. То есть нежесткие переходы через нее должны включаться в описание. Наличие этих переходов, целиком связанное с искажением равновесной конфигурации, приводит к восстановлению аксиальной симметрии внутренней динамики. Этот вывод нетрудно сделать исходя из геометрии задачи. Важно, что нежесткие переходы не ведут здесь к расщеплению уровней, так как конечная конфигурация может быть получена из исходной также вращением молекулы как целого без барьера на угол  $\pi$  вокруг оси линеаризации. То есть нежесткий переход не переводит молекулу в независимый локальный минимум. В методах цепочки групп это учитывается автоматически. Появление в описании нежесткой молекулы непрерывной группы  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$  вместо конечной группы  $C_{2v}$  для жесткой молекулы говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учете нежестких переходов. Действительно, группа  $C_{2v}$  приводит к разбиению  $3 + 3$  на вращательные и колебательные степени свободы, в то время как группа  $D_{\infty h}$  — к разбиению  $2 + 4$  (см. приложение IV). Фактически именно к перестройке колебательно-вращательного конфигурационного пространства и сводится здесь роль нежестких переходов, что должно лежать в основе построения функционального пространства и действующих в этом пространстве эффективных операторов физических величин. Эта задача будет рассмотрена в разделах 17.3 и 20.3. Здесь мы отметим только, что подобное рассмотрение на основе CNPI-группы ведет к идеологическим трудностям. Дело в том, что используемая для симметричной линейной трехатомной молекулы CNPI-группа  $D_{\infty h}(M)$  имеет вид

$$D_{\infty h}(M) = \pi_2 \times C_i. \quad (14.41)$$

Но она слишком бедна и даже формально не может учесть аксиальную геометрическую симметрию задачи. В итоге приходится вводить искусственную расширенную CNPI-группу  $D_{\infty h}(EM)$  [8]:

$$D_{\infty h}(EM) = \pi_2^\varepsilon \times C_i, \quad (14.42)$$

где  $\pi_2^\varepsilon$  — группа перестановок двух тождественных ядер H, оба элемента которой непрерывны по некоторому параметру  $\varepsilon$  (?!). Далее вручную задается действие элементов группы  $D_{\infty h}(EM)$  в конфигурационном пространстве и вычисляется их действие на выписанные в явном виде базисные функции. Такой анализ дает необходимый результат только в том случае, если заранее известны как сами базисные функции, так и свойства симметрии, которые требуется для них получить.

Рассмотренные молекулы имеют достаточно простую геометрию нежестких движений. Тем не менее даже для них имеются нетривиальные ограничения в определении действия преобразований симметрии в функциональном пространстве связанных состояний. Их нарушение приводит в описании к физически некорректным следствиям. Так как имеется огромное многообразие молекулярных нежестких движений, то вряд ли удастся получить общую формулировку для таких ограничений. Скорее всего, придется распространять понимание данного вопроса на отдельные классы молекул с определенными типами нежестких движений.

### 14.10. Ядерные статистические веса

Значительные различия в идеологии двух имеющихся подходов к использованию свойств симметрии внутримолекулярной динамики могут приводить к неприятностям при использовании результатов одного подхода в другом. Весьма характерным является недоразумение с вычислением ядерных статистических весов. Как уже говорилось в разделе 8.5, вырождения координатных мультиплетов, связанные с точечной группой, не ведут к реально наблюдаемому вырождению энергетических уровней. Однако координатному мультиpletу заданной симметрии могут отвечать несколько координатных схем Юнга, каждая из которых свертывается с аналогичной или дуальной ей спиновой схемой Юнга в зависимости от того, являются тождественные ядра бозонами или фермионами. В свою очередь, каждой спиновой схеме Юнга отвечает одно или несколько значений суммарного спина тождественных ядер. При пренебрежении связанными со спинами ядер сверхтонкими взаимодействиями энергия молекулярного терма не зависит ни от значения суммарного спина, ни от его ориентации в пространстве. Кратность такого вырождения называется *ядерным статистическим весом* (см. раздел 7.1). Например, для жесткой молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  координатные и дуальные спиновые схемы Юнга группы  $\pi_3$  имеют вид (8.14), что приводит к координатным мультиpletам (8.15). Для учета вклада основного изотопа  $^{14}\text{N}$  ядра азота ядерные статистические веса в (8.15) необходимо увеличить в три раза. В [4] получен метод, значительно упрощающий процедуру определения ядерных статистических весов координатных мультиплетов любой жесткой молекулы. В данном методе сначала вычисляются для операций  $Q$  точечной группы характеры:

$$\chi(Q) = \prod (2s_a + 1)(-1)^{2s_a(n_a - 1)}, \quad (14.43)$$

где  $n_a$  — число ядер в каждой группе тождественных ядер, меняющихся местами при операции  $Q$ , а  $s_a$  — спин ядер в этой группе. Произведение берется по всем группам ядер. Разлагая далее представление (14.43) на неприводимые, имеем все допустимые типы координатных мультиплетов. Причем ядерный статистический вес мультиплета равен числу его вхождения в данное представление. Естественно, для молекулы  $\text{NH}_3$  этот метод дает те же самые ядерные статистические веса. Следует подчеркнуть, что при выводе формулы (14.43) не накладывалось никаких ограничений на внутримолекулярные движения. Поэтому она применима не только к точечным группам жестких молекул, но и к подгруппам симметрии гамильтониана расширенных точечных групп нежестких молекул. Особенно такой метод важен, если при описании внутренней динамики нужно учитывать группы перестановок более чем восьми тождественных ядер. Дело в том, что трудно найти их таблицы характеров, а при работе с формулой (14.43) такие таблицы не требуются.

Между тем в работе [59] утверждается, что в [4] при выводе формулы (14.43) сделана серьезная ошибка (basic mistake), поскольку при действии операций  $Q$  не принималось во внимание поведение мультиплета по отношению к операции пространственной инверсии  $i$ . Поэтому полагается, что формула справедлива только для положительных состояний, а для отрицательных она исправляется. Ошибочность вывода в [59] связана с тем, что там данная формула применяется для MS-группы. Конечно, для жесткой нелинейной молекулы MS-группа изоморфна точечной группе, но эти группы различны по своей физической сути. С этой точки

зрения MS-группа намного ближе к вращательной подгруппе группы  $G_{\text{точ}} \times C_i$  и получается из подгруппы заменой элементов  $G_{\text{точ}}$  эквивалентными им перестановками тождественных ядер. В частности, MS-группа жесткой молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  имеет вид

$$C_{3v}(M) = (\{1^3\}, \{3\}, \{12\}i), \quad (14.44)$$

где обозначения в фигурных скобках задают классы группы  $\pi_3$ . Существенно, что MS-группа (14.44), в отличие от точечной группы  $C_{3v}$  молекулы аммиака, включает элементы, содержащие операцию пространственной инверсии  $i$ , что и приводит к ошибкам для отрицательных уровней. Поэтому результаты в [59] можно трактовать только как адаптацию полученного в [4] метода для работы с MS-группой. К тому же такая адаптация ранее уже проводилась [60]. К сожалению, предложенная в [59] интерпретация оказалась достаточно распространенной (см., например, [8]).

#### 14.11. Некоторые выводы

1. Наличие у молекулярной системы вращательного движения системы как целого означает, что она представляет собой некоторую структуру (микрористалл), движения частиц которой необходимо рассматривать как принципиально коллективные. Симметрия этой структуры характеризуется неявной внутренней геометрической группой. Оказывается, ввести в описание само понятие структуры молекулярной системы удастся только в приближении БО. В этом приближении правильное конфигурационное пространство внутренних коллективных движений строится отдельно в каждом электронном состоянии. Другими словами, делается переход к области возбуждений, ограниченной одним электронным состоянием. Для такой ограниченной области неявная симметрия заменяется аналогичной явной симметрией. Так как необходимо позаботиться о правильном выборе явной симметрии, возникает проблема эмпирического поиска геометрической группы. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях такая группа представляет собой точечную группу их единственной равновесной конфигурации. Но симметрия последней является элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это часто утверждается, и только в указанном простейшем случае эти две симметрии совпадают. Фактически приближение БО позволяет для стационарного уравнения Шредингера сформулировать условия, выделяющие физически значимые решения дискретного спектра внутренних коллективных движений на фоне очень большого числа формальных решений. Лишь тогда задача описания спектра внутримолекулярной динамики является поставленной и ее можно решать аналитическими или/и численными методами. Другими словами, приближение БО принципиально необходимо, чтобы формализовать саму постановку такой задачи. Поэтому распространенное мнение, что при достаточных вычислительных ресурсах дискретный спектр молекулы можно получить сугубо численными методами на основе гамильтониана (14.1) в декартовых координатах ошибочно. Подчеркнем также, что поправки к приближению БО не нарушают основанную на нем постановку задачи.

2. В квантовом описании связанных стационарных состояний очень велика роль правильного определения базисных волновых функций, поскольку в этом случае во внимание принимаются не все решения уравнения Шредингера, а только

физически значимые. Это позволяет получить в описании наблюдаемый для таких состояний дискретный энергетический спектр. При этом очень важно правильно определить совокупность движений, на которые разбивается полное движение квантовой системы, так как именно для отдельных движений в этой совокупности и формулируются условия выделения дискретного спектра. То есть задача выделения дискретного спектра тесно связана с задачей определения отдельных типов внутренних движений. Для атома полное движение является совокупностью независимых одночастичных движений. В случае молекулы правильное разбиение полного внутреннего движения на совокупность отдельных движений можно получить только в приближении БО.

3. Независимо от используемых методов расчета дискретного спектра молекулярной системы принципиально необходимым первым этапом в получении корректного описания является построение методами симметрии классификации ее стационарных состояний. В настоящее время существуют два идеологически различных подхода к использованию свойств симметрии внутримолекулярной динамики. Более распространен подход на основе концепции MS-группы. Его принципиальный недостаток связан с тем, что эта группа не содержит информации о геометрии внутренних движений. Поэтому сначала нужно построить конфигурационное пространство молекулы с учетом всех необходимых для описания экспериментальных данных внутренних движений и выписать в явном виде полный набор базисных волновых функций, зависящих от переменных этого пространства. Обычно выписывается набор приближенных волновых функций стационарных состояний. Затем вручную задается действие элементов MS-группы в конфигурационном пространстве и вычисляется их действие на базисные функции, причем задание действия элементов плохо формализуется и может приводить к серьезным ошибкам. В итоге строится классификация стационарных состояний. Фактически такая очень громоздкая процедура позволяет в какой-то степени учесть геометрию внутренних движений. При этом симметрия заведомо вторична, поскольку ее применение опирается на знание приближенного решения о волновых функциях энергетического спектра. Но для жестких молекул такое решение часто неизвестно. Кроме того, MS-группа по определению является группой симметрии гамильтониана и не может учитывать жесткие движения, которым соответствуют неинвариантные преобразования.

В альтернативном подходе на основе концепции цепочки групп симметрии геометрия внутренних движений учитывается внутренней геометрической группой, характеризующей молекулярную структуру в заданном электронном состоянии. Основное достоинство этого подхода заключается в том, что требования симметрии в нем первичны. То есть как классификация связанных стационарных состояний, так и описание их дискретного спектра строятся исходя лишь из принципов симметрии. Получаемые при этом модели приводят к простой алгебраической схеме расчета положения энергетических уровней и интенсивностей переходов между ними. Важно, что корректность таких моделей ограничивается только правильностью выбора групп симметрии внутренней динамики, то есть цепочка групп автоматически учитывает все разрешенные симметрией взаимодействия, и в том числе слабые.

4. Использование MS-группы для жестких молекул с двумя тождественными волчками на линейном остове приводит к появлению двузначных волновых функций в описании координатных движений. Это целиком связано с ошибками в задании действия элементов MS-группы на переменные конфигурационного пространства.

Причина этих ошибок в том, что MS-группа по самому своему определению не может содержать никакой информации о геометрии внутренних движений молекулы.

5. Традиционно считается, что в вырожденных электронных состояниях электронное и ядерное движения сильно взаимодействуют и поэтому приближение БО нарушается. На самом деле требования симметрии ведут здесь к жесткой несилевой связи между этими движениями. Силовое взаимодействие мало и учитывается в дальнейшем как возмущение. Такая жесткая связь аналогична связи между координатным и спиновым типами движения из-за требований симметрии для перестановок тождественных частиц. Другими словами, лишь симметрия не позволяет свести условие адиабатического слежения электронной подсистемы за ядерной подсистемой к условию разделения электронного и ядерного движений.

6. Согласно теореме Яна — Теллера симметричная равновесная ядерная конфигурация жесткой нелинейной молекулы в орбитально вырожденном из-за наличия этой симметрии электронном состоянии всегда нестабильна. В результате геометрическая симметрия равновесной конфигурации понижается, но геометрическая симметрия внутренней динамики не изменяется и совпадает с геометрической симметрией нестабильной конфигурации. Однако при этом молекула становится нежесткой.

7. Действие преобразований точечной группы жесткой молекулы в заданном электронном состоянии на ее произвольную (прежде всего, неравновесную) мгновенную ядерную конфигурацию эквивалентно перестановкам тождественных ядер в инвариантном по отношению к этим преобразованиям эффективном потенциале взаимодействия ядер. В шивке по эквивалентным элементам группы перестановок и точечной группы в общем случае возникает гомоморфное отображение последней на подгруппу группы перестановок, причем полносимметричной координатной схеме Юнга группы перестановок соответствует единичное представление точечной группы. Поэтому из фундаментальных свойств симметрии по отношению к перестановкам тождественных частиц сразу следует, что точечная группа должна использоваться как группа строгой симметрии полного (электронно-колебательно-вращательного) движения в том электронном состоянии, которое она характеризует. Причем в этом выводе отсутствуют ограничения для величины смещений ядер жесткой молекулы от положения равновесия.

8. С качественной точки зрения конфигурационное пространство ядерных смещений нежестких молекул в выбранном электронном состоянии разбивается на области, соответствующие отдельным жестким молекулам. Естественно, смещения ядер каждой жесткой молекулы ограничены своей областью. Нереализуемые в колебательно-вращательном конфигурационном пространстве жесткой молекулы несобственные операции точечной группы являются операциями смешивания с эквивалентными жесткими молекулами.

9. Понятие вращательного движения молекулы как целого в заданном электронном состоянии определяется путем введения связанной с молекулой ПСК, причем вращательным называется движение, изменяющее ориентацию осей ПСК относительно осей НСК. Естественно, для изолированной молекулы такое движение должно быть свободным. Отсюда сразу следует, что вращательные смещения не должны приводить к изменению положения ядер в эффективном потенциале их взаимодействия. Все остальные внутренние движения связаны с изменением положения ядер в эффективном потенциале, то есть являются «заторможенными» им.

Поэтому физически правильно лишь такое определение вращательного движения, которое ведет к повороту как целого эффективного ядерного потенциала при неизменном положении в нем ядер. Другими словами, ПСК должна быть «вморожена» в эффективный ядерный потенциал, что для жесткой нелинейной молекулы аналогично фиксации ПСК относительно равновесной конфигурации ядер. Последняя формулировка эквивалентна условиям Экарта. Важно, что любой другой выбор ПСК нарушает требование свободного вращательного движения в изотропном пространстве.

10. В основе квантовой механики лежит линейное уравнение Шредингера. Но она тем не менее справляется с качественными скачками в описании дискретного спектра квантовой системы, возникающими при появлении или изменении ее неявной внутренней геометрической группы симметрии. Все дело в том, что при наличии качественного скачка мы меняем условия выделения физически значимых решений, то есть переходим к другому сегменту решений для дискретного спектра.

11. Точность приближения БО, которая в основном определяется неадиабатическими поправками, слишком мала для работы с экспериментальными данными молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Действительно, аналитические оценки и прямые численные расчеты неадиабатического взаимодействия электронных состояний приводят к относительно вкладу этих поправок для уровней энергии малых многоатомных молекул в основном невырожденном электронном состоянии порядка  $10^{-2}$  (см., например, [50]). Однако для описания современных экспериментальных данных о частотах спектральных линий требуется иметь относительную точность расчета уровней энергии порядка  $10^{-7} \div 10^{-8}$  и даже лучше. При этом в настоящее время не видно, как вообще можно считать неадиабатические поправки методами *ab initio* с необходимой для этого точностью. Естественно, что при таких требованиях должны учитываться и поправки значительно меньшие по сравнению с неадиабатическими (например, релятивистские). Поэтому даже для трехатомных молекул при расчете методами *ab initio* колебательно-вращательного спектра в невырожденном электронном состоянии для улучшения описания экспериментальных данных вводится большое число феноменологических констант. Более того, как справедливо подчеркивается в [50], уже выбор конечного сегмента бесконечномерного функционального пространства при решении электронного уравнения (14.3) представляет собой в существенной мере феноменологическую процедуру. В прецизионных расчетах она также используется для улучшения предсказаний. В результате описание частот спектральных линий получают с точностью на порядки лучшей, чем величина вклада неадиабатических поправок, без физически корректного учета последних. Это означает, что теряется физический смысл расчета. В такой ситуации очень перспективно выглядят методы цепочки групп, в которых внутренние взаимодействия учитываются сразу полностью (в том числе без разделения на адиабатические и неадиабатические).

## Глава 15

### МОЛЕКУЛЫ С ПЕРЕХОДАМИ ОБМЕННОГО И НЕОБМЕННОГО ТИПОВ МЕЖДУ ЭКВИВАЛЕНТНЫМИ КОНФИГУРАЦИЯМИ

#### 15.1. Расширенные точечные группы

Методологически интересным примером молекулы с переходами обменного и необменного типов между эквивалентными равновесными конфигурациями является молекула метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Она рассматривалась в разделе 9.2 как нежесткая система с вращением метильного волчка  $\text{CH}_3$  относительно плоской структуры  $\text{COH}$ . Наличие такого движения целиком связано с искажением равновесной конфигурации молекулы от максимально симметричной с точечной группой  $C_{3v}$  до реально наблюдаемой с точечной группой  $C_S$ . Вследствие искажения возникают три эквивалентные равновесные конфигурации, связанные относящимся к обменному типу вращением метильного волчка. Соответствующая расширенная точечная группа  $G_{12}$  имеет вид (9.3).

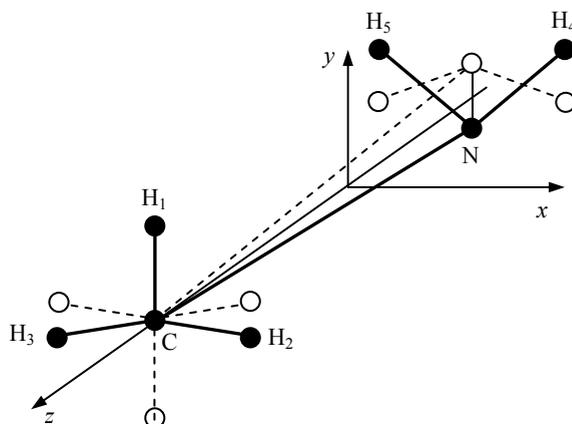
Однако может вращаться и плоская структура  $\text{COH}$  относительно метильного волчка, что группа (9.3) уже не учитывает. При этом возникает важный вопрос, не приводит ли такое движение к качественно новым вкладам в эффективные операторы физических величин. Геометрия нежестких движений задается теперь промежуточной конфигурацией, в которой волчок  $\text{CH}_3$  образует правильную пирамиду с группой симметрии  $c_{3v}$ , ось  $c_3$  которой проходит через центр масс плоской структуры  $\text{COH}$ . В результате расширенная точечная группа имеет вид

$$F_{36} = c_{3v} \times c_{3v}, \quad (15.1)$$

где левая и правая группы  $c_{3v}$  характеризуют структуры  $\text{CH}_3$  и  $\text{COH}$  соответственно. Поскольку задаваемое подгруппой  $c_3$  правой группы  $c_{3v}$  торсионное движение структуры  $\text{COH}$  относится к необменному типу, то  $F_{36}$  уже инвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $G_{12}$ . Последняя определяет только координатные вырождения энергетических уровней и их ядерные статистические веса.

Следующим примером является молекула метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Показанная на рис. 15.1 ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $C_S$  [26]. В этой молекуле имеются торсионное движение метильного волчка  $\text{CH}_3$  и значительно более сложное инверсионное движение структур  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$  [29]. Для задания геометрии данных движений введем промежуточную конфигурацию, в которой ось  $z$ , проходящая через центры масс  $\text{CH}_3$

**Рис. 15.1.** Равновесная конфигурация молекулы метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (ядра  $\text{H}_1$ ,  $\text{C}$  и  $\text{N}$  лежат в плоскости симметрии  $xz$ , ось  $z$  проходит через центры масс структур  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$ ). Штриховыми линиями показана конфигурация, связанная с исходной инверсионным движением



и  $\text{NH}_2$ , совпадает с осью  $c_3$  неискаженного метильного волчка (указанная в работе [26] равновесная конфигурация очень близка к промежуточной). В терминах симметрии такой промежуточной конфигурации торсионное движение учитывает аналогичная (9.3) расширенная точечная группа

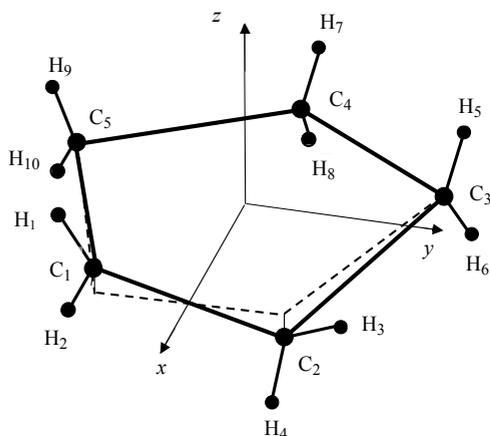
$$G_{12} = c_{3v} \times c_5, \quad (15.2)$$

где группы  $c_{3v}$  и  $c_5$  теперь относятся к структурам  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$  соответственно. Что касается инверсионного движения, то оно выглядит как зеркальное отражение структуры  $\text{NH}_2$  относительно плоскости  $xz$  с одновременным поворотом метильного волчка на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$  для восстановления правильного положения структур  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$  относительно друг друга. Это движение необменного типа задается неинвариантным преобразованием  $F = c_2^{(z)} \times \sigma^{(xz)}$ . Поэтому оба нежестких движения учитывает неинвариантная расширенная точечная группа

$$F_{24} = c_{3v} \times c_5 \times F_2, \quad (15.3)$$

где  $F_2 = (E, F)$ . Очевидно, что в группе  $F_{24}$  подгруппой симметрии гамильтониана является  $G_{12}$ .

Очень красива внутренняя динамика молекулы циклопентана  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ . Считается достаточно общепринятым (см. [61] и ссылки там), что ее равновесной конфигурацией в основном вибронном состоянии является так называемая *twist*-структура, показанная на рис. 15.2. Наиболее важная особенность такой структуры — выход ядер  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$  на одинаковое расстояние соответственно вверх и вниз из плоскости ядер  $\text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5$ . То есть пятичленный цикл ядер углерода становится неплоским. Поэтому точечная группа равновесной конфигурации понижается от  $D_{5h}$  до вращательной группы  $U_2 = (E, U_2^{(x)})$ . В результате возникает нежесткое движение типа псевдоповорота, представляющееся локально в виде последовательности коррели-



**Рис. 15.2.** Равновесная конфигурация молекулы цикlopentана  $C_5H_{10}$  (ядра  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$  лежат в плоскости  $xy$ )

рованных смещений вдоль оси  $z$  соседних ядер цикла. А именно: пусть ядра  $C_1$  и  $C_2$  двигаются вниз до тех пор, пока ядро  $C_1$  не будет находиться в плоскости ядер  $C_3, C_4, C_5$  (понятно, двигается навстречу и эта плоскость для сохранения положения центра масс молекулы). В данной конфигурации, соответствующей вершине барьера для псевдowращения и называемой *конверт*-структурой, ядро  $C_2$  выведено вниз из плоскости остальных ядер. *Конверт*-структура имеет плоскость симметрии, идущей через ось  $z$  и ядро  $C_2$ . Далее ядра  $C_2$  и  $C_3$  двигаются вверх и образуется *твист*-структура, в которой левое ядро  $C_2$  лежит ниже плоскости ядер  $C_4, C_5, C_1$ , а правое ядро  $C_3$  — выше. Важно, что эта *твист*-структура относится уже к другому стереоизомеру молекулы цикlopentана. Поэтому один шаг псевдowращения является также переходом между двумя стереоизомерами. На следующем шаге опять получается *твист*-структура первого стереоизомера, но с выведенными из плоскости ядрами  $C_3$  и  $C_4$ . Кроме локальных движений, на каждом шаге происходит поворот молекулы как целого на угол  $2\pi/5$  в обратном направлении по отношению к переходу *твист*-структуры по кольцу при локальном движении. Легко понять, что всего псевдowращение связывает десять энергетически эквивалентных равновесных конфигураций (по пять для каждого из двух стереоизомеров). Во время такого движения молекула всегда остается неплоской, а барьер для него аномально низкий ( $\sim 1$  кал/моль). Заметим, что понятие псевдowращения в молекуле цикlopentана было введено еще в 1947 году для объяснения аномальных термодинамических свойств цикlopentана.

Промежуточная конфигурация, в терминах которой задается геометрия нежестких движений, характеризуется тем, что участвующие в нежестком движении тождественные ядра располагаются в ней геометрически эквивалентно. В данном случае это требование сразу приводит к конфигурации с точечной группой

$$D_5 = C_5 \wedge U_2, \quad (15.4)$$

где  $C_5$  — группа вращений пятого порядка вокруг оси  $z$ . Действительно, четному числу шагов псевдovращения, связывающему все пять конфигураций одного стереоизомера, соответствуют элементы

$$C_5^2, C_5^4, C_5^6 = C_5^1, C_5^8 = C_5^3, C_5^{10} = C_5^5. \quad (15.5)$$

Рассмотрим интерпретацию их действия на примере элемента  $C_5^2$ . Исходная конфигурация на рис. 15.2 после локальных смещений двух шагов псевдovращения превращается в конфигурацию с неплоским положением ядер  $C_3$  и  $C_4$ . Последняя через нулевой барьер поворотом  $C_5^2$  возвращается в исходное пространственное положение. В результате пространственное положение конфигурации не меняется, что соответствует преобразованию обменного типа. Расширение группы  $U_2$  до группы  $D_5$  с элементами обменного типа отражает тот простой факт, что эффективный гамильтониан внутренней динамики инвариантен по отношению к перестановкам пяти независимых *твист*-структур одного стереоизомера.

Элемент, задающий один шаг псевдovращения, запишем в виде  $C_5^1 P$ , где  $P$  — элемент необменного типа, учитывающий переход между двумя стереоизомерами. Поскольку  $P^2 = E$  и  $C_5^1 P C_5^1 P = C_5^2$ , то элементы  $P$  и  $C_5^1$  коммутируют между собой. Поэтому нечетному числу шагов циклической группы псевдovращения  $F_{10}$  соответствуют элементы

$$C_5^1 P, C_5^3 P, C_5^5 P = P, C_5^7 P = C_5^2 P, C_5^9 P = C_5^4 P. \quad (15.6)$$

Согласно (15.5), (15.6) один цикл псевдovращения включает два поворота вокруг оси  $z$ . Первый поворот приводит к *твист*-структуре с неплоским положением тех же ядер углерода (преобразование  $C_5^5 P = P$ ). Но теперь ядро  $C_1$  лежит ниже, а ядро  $C_2$  — выше плоскости ядер  $C_3, C_4, C_5$ . То есть это структура стереоизомера. Легко видеть, что

$$F_{10} = C_5 \times P_2, \quad (15.7)$$

где  $P_2 = (E, P)$ . Симметричное и антисимметричное неприводимые представления группы  $P_2$  будем обозначать  $p_1$  и  $p_2$ . Необходимо также обязательно принять во внимание, что к обменному типу относится операция  $B = P\sigma^{(xy)}$  (она соответствует перестановке ядер водорода из класса  $\{2^5\}$  группы  $\pi_{10}$ ). Чтобы учесть такую операцию, дополнительно введем группу  $C_5 = (E, \sigma^{(xy)})$  с элементом  $\sigma^{(xy)}$  необменного типа. Тогда расширенная точечная группа запишется в виде

$$F_{40} = D_5 \times P_2 \times C_5. \quad (15.8)$$

Переход между стереоизомерами происходит также путем инверсионного движения цикла ядер  $C$  через его плоскую конфигурацию. Начиная с классической работы [62], такое движение учитывается при построении моделей описания внутренней динамики циклопентана. Результат движения выглядит как отражение ядер  $C$  в плоскости  $xy$ , но сопутствующее движение ядер  $H$  не соответствует этой операции. При инверсионном движении смещения всех ядер достаточно малы, что и

обеспечивает небольшую высоту барьера (около 5 ккал/моль). Напротив, указанная операция отражения ведет к большим смещениям ядер Н и соответствует очень высокому барьеру. Введем для описания инверсионного движения операцию  $Q$ . Она относится к необменному типу, причем  $Q^2 = E$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $Q_2 = (E, Q)$  будем обозначать  $q_1$  и  $q_2$ . Для дальнейшего важно, что учет инверсионного движения не меняет числа независимых равновесных конфигураций, связанных нежесткими переходами. Их по-прежнему остается десять. Это является следствием того простого факта, что действие на некоторую исходную конфигурацию операций  $P$  и  $Q$  ведет к одной и той же конечной конфигурации, хотя и разными путями. Поэтому

$$PQ = E. \quad (15.9)$$

Условия (15.9) достаточно, чтобы записать расширенную точечную группу молекулы циклопентана при учете псевдovращения и инверсионного движения в виде

$$F_{80} = D_5 \times P_2 \times C_S \times Q_2, \quad (15.10)$$

причем для ее разрешенных мультиплетов выполняются следующие правила корреляции между представлениями групп  $P_2$  и  $Q_2$ :

$$p_1 \leftrightarrow q_1, \quad p_2 \leftrightarrow q_2. \quad (15.11)$$

Поэтому нет дополнительных уровней энергии по сравнению со случаем учета только псевдovращения.

## 15.2. Молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$

Отметим сначала, что нежесткие движения в молекуле метанола, задаваемые расширенной точечной группой  $F_{36}$  в виде (15.1), приводят к делокализации плоской структуры  $\text{COH}$ . Однако пространство волновых функций и заданные в нем операторы физических величин можно выписать при любом ее положении. Выберем в качестве *опорного* положение структуры  $\text{COH}$  в плоскости  $\sigma^{(yz)}$ . Ему отвечает показанная на рис. 9.1 конфигурация с точечной группой  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Полная координатная волновая функция должна относиться только к неприводимым представлениям (9.8) группы  $G_{12}$ . Сшивая ее с группой  $F_{36}$ , получаем для мультиплетов в группе  $F_{36}$  следующие допустимые типы преобразований:

$$8(A_2 \times A_1), \quad 8(A_2 \times E_1), \quad 4(E \times A_1), \quad 4(E \times E_1). \quad (15.12)$$

Компоненты представления  $E$  инвариантной группы  $c_{3v}$ , описывающей торсионное движение структуры  $\text{COH}$ , задаются соотношениями редукции  $c_{3v}$  на ее подгруппу симметрии гамильтониана  $c_S$ :

$$E_1 \rightarrow A', \quad E_2 \rightarrow A''. \quad (15.13)$$

В (15.12) имеется лишь компонента  $E_1$ . Что касается компоненты  $E_2$ , то она участвует в поддержании описания при положениях структуры  $\text{COH}$ , отличающихся от опорного (см. раздел 19.2).

Симметрия вращательного движения задается группой  $D_3$ , включающей все вращения молекулы как целого из группы  $F_{36} \times C_i$ . Подчеркнем, что все элементы группы  $D_3$  описывают вращения без барьера (характерным признаком таких операций является то, что они не связывают независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала и поэтому не переводят молекулу из одного минимума в другой). Из глав 9, 12 и 13 хорошо видно, что схемы учета нежестких переходов обменного и необменного типа различаются. Для совмещения их в едином описании удобно при построении мультиплетов ввести промежуточный этап:

$$\left(\Gamma_{\text{коорд}}\right)_{(C_3 \wedge C_S) \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{C_S} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{C_S} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-конф}}\right)_{(C_3 \wedge C_S) \times C_i}, \quad (15.14)$$

где  $C_3 \wedge C_S = C_{3v}$  — подгруппа преобразований промежуточной конфигурации как целого в группе  $F_{36}$ . Важно, что группа  $C_{3v}$  удовлетворяет двум условиям. Во-первых, она шире точечной группы  $C_S$  только за счет элементов необменного типа. Во-вторых, группа  $D_3$  является подгруппой группы  $C_{3v} \times C_i$ . Допустимые для заданного вращательного состояния группы  $D_3$  вращательно-конфигурационные представления  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  получаются из связи групп  $D_3$  и  $C_{3v} \times C_i$ . При этом поведение относительно операций  $C_3^1$  и  $C_3^2$  характеризует лишь мультиплет, поскольку они не входят в точечную группу (необходимые корреляции даны в табл. 15.1). Введение  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  позволило учесть наличие зависимых конфигураций, связанных операцией вращения молекулы как целого через нулевой барьер (см. раздел 13.2). Поэтому в классификации, получаемой после этапа (15.14) путем сшивки групп  $C_{3v}$  и  $F_{36}$ , нет лишних уровней. Фактически промежуточный этап позволяет легко совместить различия в описании нежестких переходов обменного и необменного типа. На рис. 15.3 показана картина уровней энергии для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Так как торсионное движение задается вращательными преобразованиями, то инверсионные дублеты не расщепляются и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $H_{18}$  группы  $F_{36} \times C_i$ . Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_{18}$  приведены в табл. 15.2. Это также неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $H_6$  в виде (9.9). При редукции группы  $H_{18}$  на подгруппу  $H_6$  двумерное представление  $E_1$  распадается на одномерные:

$$E_{1,1} \rightarrow A_1, \quad E_{1,2} \rightarrow A_2. \quad (15.15)$$

Поэтому компоненты представления  $E_1$  соответствуют отдельным невырожденным уровням. Заметим, что этап (15.14) позволяет также легко получать изменения в картине уровней на рис. 15.3 для вибронного состояния типа  $A''$ . Переходя в классификации к подгруппам симметрии гамильтониана используемых групп,

$$D_3 \rightarrow C_2, \quad C_{3v} \rightarrow C_S, \quad F_{36} \rightarrow G_{12}, \quad H_{18} \rightarrow H_6,$$

нетрудно увидеть, что она полностью соответствует полученной в разделе 9.2 для случая торсионного вращения лишь метильного волчка.

Далее важно, что вращательную группу  $H_{18}$  можно представить в виде

$$H_{18} = H_3 \wedge D_3, \quad (15.16)$$

где группа  $H_3$  совпадает с введенной в разделе 9.2 и включает операции торсионного движения метильного волчка, а группа  $D_3$  включает операции вращения молекулы

Таблица 15.1

Таблицы корреляции для молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ 

$C_{3v} \times C_i$	$D_3$
$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A_1$
$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$A_2$
$E^{(\pm)}$	$E$

$C_{3v}$	$c_{3v} \times c_{3v}$
$A_1$	$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2, G_{12}E \times E$
$A_2$	$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1, E \times E$
$E$	$A_1 \times E, A_2 \times E, E \times A_1$ $E \times A_2, E \times E$

$c_{3v} \times c_{3v} \times C_i$	$H_{18}$
$(A_1 \times A_1)^{(+)}, (A_2 \times A_2)^{(+)}$ $(A_1 \times A_2)^{(-)}, (A_2 \times A_1)^{(-)}$	$A_1$
$(A_1 \times A_1)^{(-)}, (A_2 \times A_2)^{(-)}$ $(A_1 \times A_2)^{(+)}, (A_2 \times A_1)^{(+)}$	$A_2$
$(A_1 \times E)^{(\pm)}, (A_2 \times E)^{(\pm)}$	$E_1$
$(E \times A_1)^{(\pm)}, (E \times A_2)^{(\pm)}$	$E_2$
$(E \times E)^{(\pm)}$	$E_3 + E_4$

$H_{18}$	$H_6$
$A_1$	$A_1$
$A_2$	$A_2$
$E_1$	$A_1 + A_2$
$E_2$	$E$
$E_3$	$E$
$E_4$	$E$

Таблица 15.2

Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_{18}$ 

$E$	$E \times E$
$L_1$	$2c_3 \times E$
$L_2$	$E \times 2c_3$
$L_3$	$c_3^1 \times c_3^1$
	$c_3^2 \times c_3^2$
$L_4$	$c_3^1 \times c_3^2$
	$c_3^2 \times c_3^1$
$M$	$(3\sigma_v \times 3\sigma_v)i$

$H_{18}$	$E$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$M$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	-1
$E_1$	2	2	-1	-1	-1	0
$E_2$	2	-1	2	-1	-1	0
$E_3$	2	-1	-1	2	-1	0
$E_4$	2	-1	-1	-1	2	0

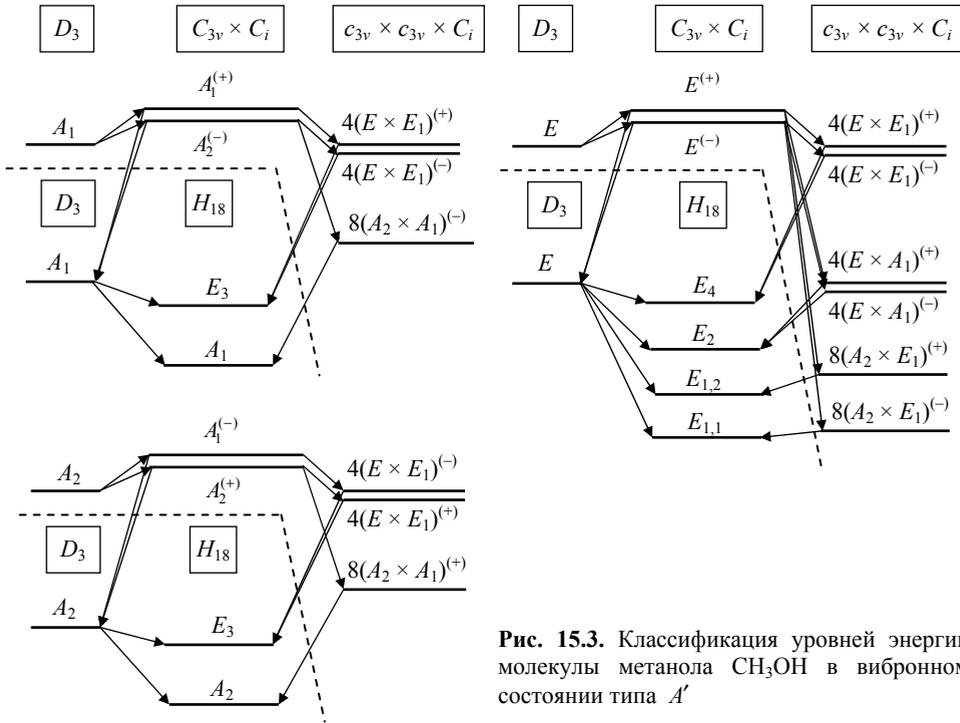


Рис. 15.3. Классификация уровней энергии молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в вибронном состоянии типа  $A'$

как целого. То есть в отличие от молекулы этана с тождественными волчками симметрии  $c_{3v}$  полную вращательную группу уже нельзя записать в виде прямого произведения групп, отвечающих за симметрию торсионного движения и вращения молекулы как целого. Полный базисный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  определяется тремя неприводимыми представлениями группы  $H_3$  аналогично (9.11). Элементы фактор-группы  $D_3$ , не коммутирующие с элементами инвариантной подгруппы  $H_3$ , действуют не только во вращательном, но и в торсионном пространстве. При этом важно подчеркнуть, что хотя коммутирующие с элементами группы  $H_3$  элементы  $C_3^1$  и  $C_3^2$  группы  $D_3$  появляются как произведения  $c_3^1 \times c_3^1$  и  $c_3^2 \times c_3^2$ , они соответствуют вращениям молекулы как целого через нулевой барьер и должны определяться только во вращательном пространстве. Это условие разделения вращательного и торсионного движений (см. раздел 12.5). Достаточно указать действие на торсионные орты для элемента  $U_2^{(x)}$  группы  $D_3$ :

$$U_2^{(x)}|0\rangle = a|0\rangle, \quad U_2^{(x)}|1\rangle = b|-1\rangle, \quad (15.17)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Из классификации следует, что для вибронного состояния типа  $A'$  надо выбрать  $a = 1$ , что будет ясно после построения базисных торсионно-вращательных функций. Значение  $b$  всегда можно положить равным 1, так как в

противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов в паре  $|\pm 1\rangle$ . Из преобразований (9.11) и (15.17) следует, что орт  $|0\rangle$  преобразуется по представлению  $A_1$  группы  $H_{18}$ , а пара ортов  $|\pm 1\rangle$  — по представлению  $E_3$ , причем

$$E_{3,1} = |a\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle) / \sqrt{2}, \quad E_{3,2} = |b\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle) / \sqrt{2}i. \quad (15.18)$$

На вращательные функции в группе  $H_{18}$  действуют лишь преобразования вращения молекулы как целого из подгруппы  $D_3$ . Поэтому для вращательных функций имеем

$$(A_1)_{D_3} \rightarrow (A_1)_{H_{18}}, \quad (A_2)_{D_3} \rightarrow (A_2)_{H_{18}}, \quad (E)_{D_3} \rightarrow (E_1)_{H_{18}}. \quad (15.19)$$

В результате получаем приведенное в табл. 15.3 разбиение базисных торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{18}$ . В этом разбиении для каждого вращательного состояния имеются три независимые торсионно-вращательные функции, что и должно быть. Значение  $a = 1$  было выбрано в (15.17) для того, чтобы разбиение ортов в табл. 15.3 согласовывалось с классификацией на рис. 15.3. Заметим, что соответствующие двум компонентам представления  $E_1$  группы  $H_{18}$  базисные орты из табл. 15.3 отвечают двум разным невырожденным уровням.

Таблица 15.3

**Разбиение торсионно-вращательных базисных ортов  
для вибронного состояния типа  $A'$   
по неприводимым представлениям группы  $H_{18}$**

$H_{18}$	Базисные орты	
$A_1$	$ 0\rangle_{A_1}$	
$A_2$	$ 0\rangle_{A_2}$	
$E_1$	$E_{1,1} =  0\rangle_{E_1}$ $E_{1,2} =  0\rangle_{E_2}$	
$E_2$	$E_{2,1} = ( a\rangle_{E_1} -  b\rangle_{E_2}) / \sqrt{2}$ $E_{2,2} = ( b\rangle_{E_1} +  a\rangle_{E_2}) / \sqrt{2}$	
$E_3$	$E_{3,1} =  a\rangle_{A_1}$ $E_{3,2} =  b\rangle_{A_1}$	$E_{3,1} = - b\rangle_{A_2}$ $E_{3,2} =  a\rangle_{A_2}$
$E_4$	$E_{4,1} = ( a\rangle_{E_1} +  b\rangle_{E_2}) / \sqrt{2}$ $E_{4,2} = ( b\rangle_{E_1} -  a\rangle_{E_2}) / \sqrt{2}$	

Примечание. Вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D_3$ .

В эффективных операторах физических величин торсионная часть будет строиться на основе оператора координатного спина  $\epsilon$  аналогично разделу 9.2. Из

свойств симметрии торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  для преобразований группы  $H_{18}$  и операции  $T$  получаем, что оператор  $e_3$  относится к представлению  $A_2$  группы  $H_{18}$  и  $t$ -нечетен, а операторы  $e_1, e_2$  относятся к представлению  $E_3$  и  $t$ -четны. Все независимые торсионные операторы с указанием их свойств симметрии приведены в табл. 15.4. Что касается вращательных операторов, то согласно (15.19) они относятся к представлениям  $A_1, A_2$  и  $E_1$  группы  $H_{18}$ .

Таблица 15.4

**Полный набор независимых торсионных операторов**

$H_{18}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2$	–
$A_2$	–	$e_3$
$E_3$	$E_{3,1} = e_+ + e_-$ $E_{3,2} = -i(e_+ - e_-)$ $E_{3,1} = e_+^2 + e_-^2$ $E_{3,2} = i(e_+^2 - e_-^2)$	$E_{3,1} = i[e_3, e_+ - e_-]_+$ $E_{3,2} = [e_3, e_+ + e_-]_+$

Эффективные операторы физических величин, инвариантных по отношению к операции инверсии  $i$ , относятся к представлению  $A_1$  группы  $H_6$  и, как следствие, к типам преобразований

$$A_1, E_{1,1} \quad (15.20)$$

группы  $H_{18}$ . Соответственно для величин, меняющих знак при действии операции  $i$ , имеем представление  $A_2$  группы  $H_6$  и типы преобразований

$$A_2, E_{1,2} \quad (15.21)$$

группы  $H_{18}$ . Эффективный гамильтониан преобразуется согласно (15.20). Поскольку в группе  $H_{18}$  выполняется соотношение  $E_3 \times E_1 \doteq E_2 + E_4$ , то спиновые операторы типа  $E_3$  не входят в эффективный гамильтониан и полное выражение для него записывается в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2) \times (A_1, E_{1,1}) + (e_3) \times (A_2, E_{1,2}), \quad (15.22)$$

где комбинации компонент углового момента заданы типами преобразований группы  $D_3$  (см. табл. 8.4 для случая  $\omega = (-1)^J$ ). Наличие в гамильтониане несимметричных вкладов обусловлено тем, что группа  $H_{18}$  неинвариантная. Именно эти вклады отвечают за расщепление уровней типа  $E_1$  на дублеты. Нетрудно убедиться, что гамильтониан (15.22) эквивалентен гамильтониану (9.16), принимающему во внимание торсионное движение только метильного волчка. Следовательно, до-

полнительный учет внутреннего вращения структуры СОН не приводит к качественным эффектам, а лишь дает поправки в спектроскопические константы.

### 15.3. Молекула метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2$

Группу перестановок тождественных ядер молекулы метиламина достаточно записать в виде  $\pi_3 \times \pi_2$ . Имеющиеся в этой молекуле нежесткие движения учитывает неинвариантная группа  $F_{24}$  в виде (15.3) с подгруппой симметрии гамильтониана  $G_{12}$  в виде (15.2). Сшивая группы  $\pi_3 \times \pi_2$  и  $G_{12}$  (необходимые корреляции даны в табл. 15.5), получаем, что полная координатная волновая функция должна относиться к следующим неприводимым представлениям группы  $G_{12}$ :

$$4(A_2 \times A'), \quad 12(A_2 \times A''), \quad 2(E \times A'), \quad 6(E \times A''), \quad (15.23)$$

где ядерные статистические веса обусловлены ядрами Н. Из сшивки групп  $G_{12}$  и  $F_{24}$  находим допустимые представления для мультиплетов нежесткой молекулы в группе  $F_{24}$ . Они легко получаются из (15.23) при удвоении каждого представления путем умножения его на  $p$  и  $q$  (символы симметричного и антисимметричного представления группы  $F_2$ ).

Вращательное движение нежесткой молекулы в группе  $F_{24} \times C_i$  задается подгруппой ее вращательных преобразований как целого

$$D_2 = [E, C_2^{(z)} = F \times (E \times \sigma^{(yz)}), C_2^{(y)} = C_2^{(z)} C_2^{(x)}, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)} i], \quad (15.24)$$

где элемент  $C_2^{(z)}$  образуется как произведение элементов групп  $F_2$  и  $G_{12}$ . Подчеркнем, что все элементы группы  $D_2$  соответствуют вращениям без барьера (характерным признаком таких операций является то, что они не связывают независимые локальные минимумы эффективного ядерного потенциала и поэтому не переводят молекулу из одного минимума в другой). Чтобы совместить в одном описании различия в учете нежестких переходов обменного и необменного типа, введем при построении мультиплетов промежуточный этап (см. предыдущий раздел):

$$\left( \Gamma_{\text{коорд}} \right)_{C_S \times C_2' \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{C_S} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{C_S} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-конф}} \right)_{C_S \times C_2' \times C_i}, \quad (15.25)$$


где  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$  — точечная группа молекулы, а  $C_2' = (E, C_2^{(z)})$ . Вращательно-конфигурационные представления  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$ , допустимые для заданного вращательного состояния группы  $D_2$ , получаются из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_2' \times C_i$ . При этом поведение относительно операции  $C_2^{(z)}$  характеризует мультиплет, так как она не входит в точечную группу. Наконец, на завершающей стадии проводится сшивка групп  $C_S \times C_2'$  и  $F_{24}$ . На рис. 15.4 дана картина энергетических уровней для

Таблица 15.5

Таблицы корреляции для молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 

$\pi_3$	$C_{3v}$
[3]	$A_1$
[21]	$E$
[1 <sup>3</sup> ]	$A_2$

$\pi_2$	$C_S$
[2]	$A'$
[1 <sup>2</sup> ]	$A''$

$C_2' \times C_S \times C_i$	$D_2$
$A \times A'^{(+)}, A \times A''^{(-)}$	$A$
$A \times A'^{(-)}, A \times A''^{(+)}$	$B_1$
$B \times A'^{(+)}, B \times A''^{(-)}$	$B_3$
$B \times A'^{(-)}, B \times A''^{(+)}$	$B_2$

$C_S \times C_2'$	$G_{12} \times F_2$
$A' \times A$	$(A_2 \times A'')q, (E \times A')p, (E \times A'')q$
$A'' \times A$	$(A_2 \times A')p, (E \times A')p, (E \times A'')q$
$A' \times B$	$(A_2 \times A'')p, (E \times A'')p, (E \times A')q$
$A'' \times B$	$(A_2 \times A')q, (E \times A'')p, (E \times A')q$

$D_2$	$C_2' \times H_6$
$A$	$A \times A_1, A \times E$
$B_1$	$A \times A_2, A \times E$
$B_2$	$B \times A_2, B \times E$
$B_3$	$B \times A_1, B \times E$

$G_{12} \times F_2 \times C_i$	$H_6 \times C_2'$
$(A_1 \times A')^{(+)}p, (A_1 \times A'')^{(-)}q$ $(A_2 \times A')^{(-)}p, (A_2 \times A'')^{(+)}q$	$A_1 \times A$
$(A_1 \times A')^{(+)}q, (A_1 \times A'')^{(-)}p$ $(A_2 \times A')^{(-)}q, (A_2 \times A'')^{(+)}p$	$A_1 \times B$
$(A_1 \times A')^{(-)}p, (A_1 \times A'')^{(+)}q$ $(A_2 \times A')^{(+)}p, (A_2 \times A'')^{(-)}q$	$A_2 \times A$
$(A_1 \times A')^{(-)}q, (A_1 \times A'')^{(+)}p$ $(A_2 \times A')^{(+)}q, (A_2 \times A'')^{(-)}p$	$A_2 \times B$
$(E \times A')^{(\pm)}p, (E \times A'')^{(\pm)}q$	$E \times A$
$(E \times A')^{(\pm)}q, (E \times A'')^{(\pm)}p$	$E \times B$

$\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Здесь нужно учесть, что в группе  $F_{24} \times C_i$  все рассматриваемые типы движений задаются элементами неинвариантной подгруппы

$$H_{24} = C_2' \times H_6 \times F_2, \quad (15.26)$$

где группа  $H_6$  имеет вид (9.9). Поэтому именно группа  $H_{24}$  описывает реальную структуру энергетических уровней, причем ее подгруппой симметрии гамильтониана является группа  $B_2 \times H_6$ , где  $B_2 = (E, C_2^{(z)}F)$ . Отметим, что каждое неприводимое представление группы  $H_{24}$  отвечает лишь одному энергетическому уровню. Дело в том, что вырожденные неприводимые представления группы  $H_{24}$  при редукции на ее подгруппу  $B_2 \times H_6$  не распадаются на представления меньшей раз-

мерности. На рис. 15.4 хорошо видно, что учет нежесткого движения, называемого инверсионным в молекуле метиламина [29], не ведет к расщеплению инверсионных дублетов.

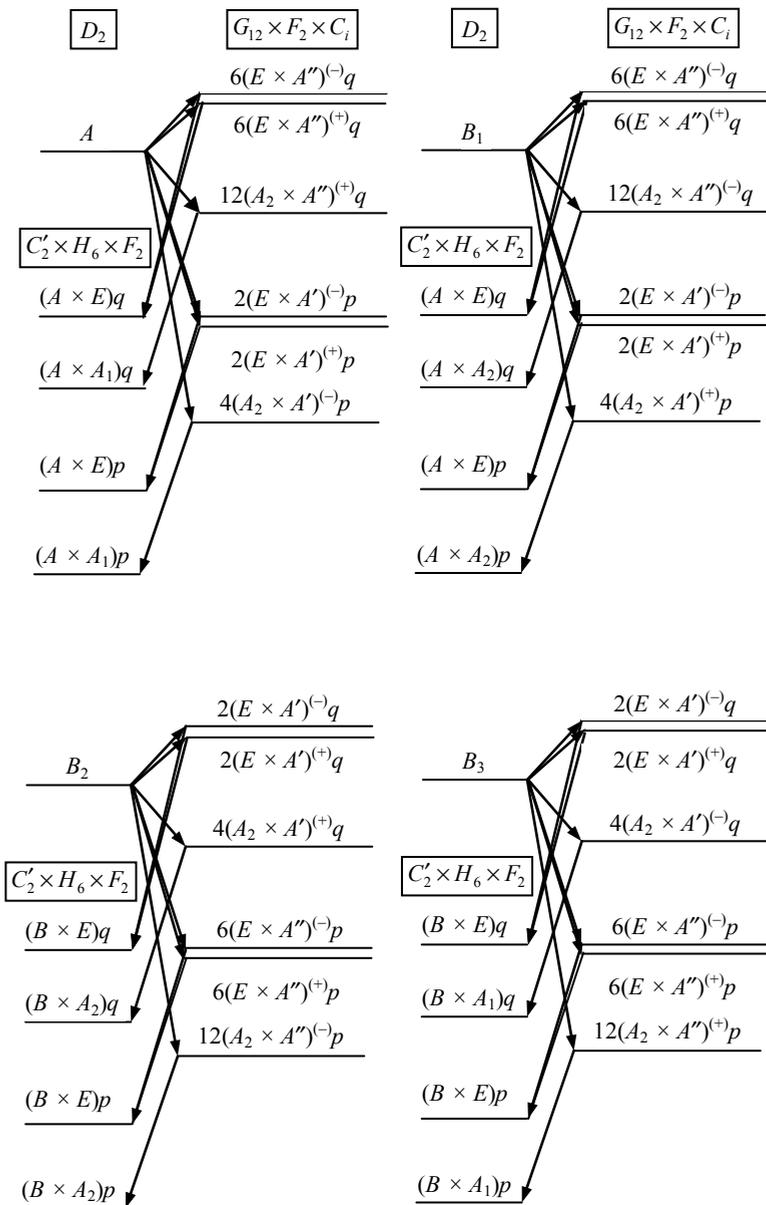


Рис. 15.4. Классификация уровней энергии молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в вибронном состоянии типа  $A'$

Построим описание для вибронного состояния  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Полный базисный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  введем аналогично разделу 9.2. То есть орт  $|0\rangle$  принадлежит представлению  $A_1$  группы  $H_6$ , а пара ортов  $|\pm 1\rangle$  — представлению  $E$ :

$$E_1 = |s\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle) / \sqrt{2}, \quad E_2 = |a\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle) / \sqrt{2}i. \quad (15.27)$$

Компоненты  $E_1$  и  $E_2$  задаются условиями  $C_2^{(x)} E_1 = E_1$  и  $C_2^{(x)} E_2 = -E_2$ . Из структуры группы  $H_{24}$  следует, что операции группы  $C_2' \times F_2$  не действуют на эти орты и все они относятся к  $Ap$ -типу. Полный базисный набор инверсионных ортов  $|p\rangle, |q\rangle$  определяется двумя неприводимыми представлениями группы  $F_2$ . Соответственно в группе  $H_{24}$

$$|p\rangle \rightarrow (A \times A_1)p, \quad |q\rangle \rightarrow (A \times A_1)q. \quad (15.28)$$

На вращательные функции в группе  $H_{24}$  действуют лишь преобразования вращения молекулы как целого из подгруппы  $D_2$ . При переходе от группы  $D_2$  к группе  $H_{24}$  имеем

$$A \rightarrow (A \times A_1)p, \quad B_1 \rightarrow (A \times A_2)p, \quad B_2 \rightarrow (B \times A_2)p, \quad B_3 \rightarrow (B \times A_1)p. \quad (15.29)$$

В итоге получаем приведенное в табл. 15.6 разбиение инверсионно-торсионно-вращательных базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{24}$ , причем включена лишь половина ортов. Вторая половина получается путем замены  $p$  на  $q$  в обозначениях представлений и  $|p\rangle$  на  $|q\rangle$  в обозначениях ортов. Нетрудно видеть, что симметрия базисных ортов согласуется с классификацией на рис. 15.4.

Для описания торсионной части эффективных операторов физических величин введем оператор координатного спина  $\mathbf{e}$  аналогично разделу 9.2. Полный набор независимых самосопряженных торсионных операторов с указанием свойств симметрии в группе  $H_6$  приведен в табл. 9.4. По отношению к группе  $C_2' \times F_2$  они имеют  $Ap$ -тип. Для описания инверсионной части введем оператор координатного спина  $\mathbf{p}$ . Его двумерное представление в пространстве ортов  $|p\rangle, |q\rangle$  получается из (7.29) с помощью замены  $e_k$  на  $p_k$ . Полный набор самосопряженных инверсионных операторов с указанием их свойств симметрии в группе  $F_2$  имеет вид

$$I, p_3 \rightarrow p, \quad p_1, p_2 \rightarrow q, \quad (15.30)$$

где  $I$  — тождественный оператор. По отношению к группе  $C_2' \times H_6$  операторы (15.30) имеют тип  $A \times A_1$ . Кроме того, операторы  $I, p_3, p_1$  являются  $t$ -четными, а оператор  $p_2$  —  $t$ -нечетным. Что касается вращательных операторов, то они преобразуются согласно (15.29).

Таблица 15.6

**Разбиение инверсионно-торсионно-вращательных базисных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_{24}$**

$H_{24}$	Орты	$H_{24}$	Орты
$(A \times A_1)p$	$ p\rangle 0\rangle A$	$(A \times E)p$	$E_1 =  p\rangle s\rangle A$
$(A \times A_2)p$	$ p\rangle 0\rangle B_1$		$E_2 =  p\rangle a\rangle A$
$(B \times A_1)p$	$ p\rangle 0\rangle B_3$		$E_1 = - p\rangle a\rangle B_1$
$(B \times A_2)p$	$ p\rangle 0\rangle B_2$		$E_2 =  p\rangle s\rangle B_1$
Примечание. Вращательные части ортов обозначаются неприводимыми представлениями группы $D_2$ .		$(A \times E)p$	$E_1 = - p\rangle a\rangle B_2$
			$E_2 =  p\rangle s\rangle B_2$
			$E_1 =  p\rangle s\rangle B_3$
			$E_2 =  p\rangle a\rangle B_3$

Эффективные операторы любых координатных физических величин относятся к представлению  $A_1 \times A'$  группы  $G_{12}$ . Переходя к группе  $F_{24}$ , получаем для них представления  $(A_1 \times A')p$  и  $(A_1 \times A')q$ . Наконец, сшивая группы  $F_{24} \times C_i$  и  $H_{24}$ , имеем в рамках последней представления

$$(A \times A_1)p, (B \times A_1)q \quad (15.31)$$

для величин, инвариантных относительно инверсии  $i$ , и представления

$$(A \times A_2)p, (B \times A_2)q \quad (15.32)$$

для величин, меняющих знак при действии  $i$ .

Эффективный инверсионно-торсионно-вращательный гамильтониан преобразуется согласно (15.31). Поэтому его полное выражение записывается в виде

$$H = (I, e_3^2) \times (I, p_3) \times A + (e_3) \times (I, p_3) \times B_1 + \\ + (e_3) \times (p_1, p_2) \times B_2 + (I, e_3^2) \times (p_1, p_2) \times B_3. \quad (15.33)$$

Каждый член гамильтониана является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к одному из представлений группы  $D_2$ , а параметры перед комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии произведений инверсионных и торсионных операторов. Гамильтониан включает в явном виде все взаимодействия инверсионного, торсионного и вращательного движений, а неявно (через вклады в феноменологические константы) учитывает влияние остальных типов внутренних движений. При этом его корректность ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики. Достоинством является и операторность формулировки по обоим типам движения. При расписывании выражения (15.33) необходимо учесть, что гамильтониан  $t$ -четен. Энергетическая матрица разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих шести типам неприводимых представлений группы  $B_2 \times H_6$  или шести семействам из двух неприводимых представлений группы  $H_{24}$ :

$$[(A \times \Gamma)p, (B \times \Gamma)q], [(B \times \Gamma)p, (A \times \Gamma)q], \quad (15.34)$$

где  $\Gamma = A_1, A_2, E$  — неприводимое представление группы  $H_6$ .

Эффективный оператор электродипольного момента преобразуется согласно (15.32), что позволяет написать электродипольные правила через семейства (15.34):

$$\begin{aligned} [(A \times A_1)p, (B \times A_1)q] &\leftrightarrow [(A \times A_2)p, (B \times A_2)q], \\ [(A \times E)p, (B \times E)q] &\leftrightarrow [(A \times E)p, (B \times E)q]. \end{aligned} \quad (15.35)$$

Нетрудно построить и сам оператор электродипольного момента.

#### 15.4. Молекула циклопентана $C_5H_{10}$

Группой перестановок тождественных ядер молекулы циклопентана  $C_5H_{10}$  является  $\pi_5 \times \pi_{10}$ . Для основного изотопа  $^{12}C$  ядра углерода спин равен нулю и в анализе достаточна группа  $\pi_{10}$ . Более того, преобразования точечной группы  $U_2$  имеют аналоги в группе  $\pi_{10}$  только для подгруппы  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2$ . Сшивая группу  $U_2$  с этой подгруппой, получаем для разрешенных координатных мультиплетов жесткой молекулы

$$496e, 528o, \quad (15.36)$$

где  $e$  и  $o$  — симметричное и антисимметричное неприводимые представления группы  $U_2$ . Типы симметрии мультиплетов формируются из типов симметрии волновых функций нулевого приближения на основе сшивки:

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{U_2 \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{U_2} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{U_2} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{U_2 \times C_i}, \quad (15.37)$$

где допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка следуют из связи групп  $D_2$  и  $U_2 \times C_i$  по вращательной подгруппе  $U_2$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = e$  на рис. 15.5. Реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой группы  $U_2 \times C_i$ . Эта подгруппа совпадает с точечной группой, что является типичной особенностью молекул со стереоизомерией.

Эффективный оператор любой координатной физической величины, характеризующей жесткую молекулу, относится к представлению  $e$  точечной группы  $U_2$ . Так как при наличии

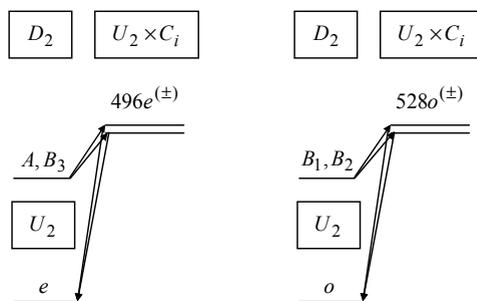


Рис. 15.5. Классификация уровней энергии жесткой молекулы циклопентана  $C_5H_{10}$  в вибронном состоянии типа  $e$

стереоизомерии именно точечная группа определяет реальную структуру уровней, то поведение физических величин относительно операции инверсии  $i$  несущественно при построении их эффективных операторов. Эффективные операторы в силу одномерности неприводимых представлений группы  $U_2$  являются чисто вращательными в любом вибронном состоянии. Поскольку эффективный оператор электродипольного момента относится к представлению  $e$ , то для электродипольных правил отбора имеем

$$e \leftrightarrow e, \quad o \leftrightarrow o. \quad (15.38)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  в НСК оператора электродипольного момента имеет вид (8.8). Главный вклад в него дают члены, не связанные с вращательным искажением молекулы. Существует один такой член

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} d^{(x)}, \quad (15.39)$$

как и должно быть. Действительно, из простых геометрических соображений следует, что у молекулы циклопентана в равновесной конфигурации есть только компонента электродипольного момента, направленная вдоль оси  $x$ .

Расширенная точечная группа  $F_{40}$  имеет вид (15.8). Операция  $B = P\sigma^{(xy)}$  относится к обменному типу, и лучше записать выражение для расширенной точечной группы в виде

$$F_{40} = D_5 \times P_2 \times B_2. \quad (15.40)$$

Симметричное и антисимметричное представления группы  $B_2 = (E, B)$  будем обозначать  $c$  и  $d$ . Подгруппа симметрии гамильтониана в инвариантной группе  $F_{40}$  имеет вид

$$F_H = D_5 \times B_2. \quad (15.41)$$

Сшивая группы  $\pi_{10}$  и  $F_H$ , получаем для полной координатной волновой функции следующие неприводимые представления группы  $F_H$ :

$$88(A_1c + A_1d), \quad 120(A_2c + A_2d), \quad 204(E_1c + E_1d), \quad 204(E_2c + E_2d). \quad (15.42)$$

Здесь указан суммарный ядерный статистический вес для представлений, приведенных в круглых скобках. Как будет видно в дальнейшем, данных весов вполне достаточно для характеристики энергетических уровней. Для определения всех разрешенных координатных мультиплетов молекулы в группе  $F_{40}$  надо каждое представление в (15.42) удвоить, умножая его на  $p_1$  и  $p_2$ .

Теперь требуется построить полученные мультиплеты из волновых функций отдельных типов движения. Так как операции группы  $C_5$  описывают переходы через барьер псевдовращения, то имеющиеся в группе  $F_{40} \times C_i$  свободные вращения молекулы как целого образуют подгруппу  $D_2 = U_2 \times C_2$ , где  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma^{(xy)}i)$ . Чтобы совместить в одном описании различия в учете нежестких переходов обменного и необменного типа, введем при построении мультиплетов промежуточный этап (см. раздел 15.2)

$$\left(\Gamma_{\text{коорд}}\right)_{U_2 \times C_S \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{U_2} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{U_2} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-конф}}\right)_{U_2 \times C_S \times C_i}. \quad (15.43)$$

Вращательно-конфигурационные представления  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$ , допустимые для заданного вращательного состояния группы  $D_2$ , следуют из связи групп  $D_2$  и  $U_2 \times C_S \times C_i$  по их подгруппе  $D_2$ . Поведение относительно операции  $\sigma^{(xy)}$  характеризует мультиплет, так как эта операция не входит в точечную группу. Наконец, на завершающей стадии проводится сшивка групп  $U_2 \times C_S$  и  $F_{40}$ . На рис. 15.6 показана классификация энергетических уровней для вибронного состояния типа  $e$ . Здесь нужно учесть, что в группе  $F_{40} \times C_i$  все рассматриваемые типы движений задаются элементами неинвариантной подгруппы

$$H_{40} = D_5 \times P_2 \times C_2. \quad (15.44)$$

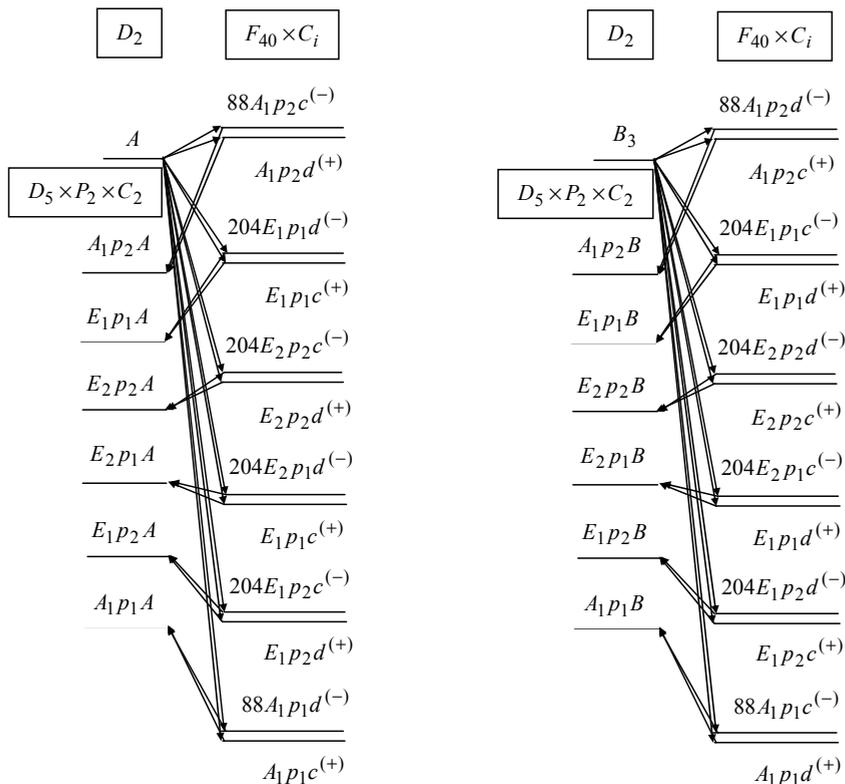


Рис. 15.6. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы цикlopentана  $C_5H_{10}$  в вибронном состоянии типа  $e$

Поэтому именно группа  $H_{40}$  описывает реальную структуру энергетических уровней. Ее подгруппой симметрии гамильтониана является группа  $D_5 \times B'_2$ , где  $B'_2 = (E, Bi)$ . Неприводимому представлению группы  $H_{40}$  соответствует один энергетический уровень, так как ее вырожденные неприводимые представления при редукции на подгруппу  $D_5 \times B'_2$  не распадаются на представления меньшей размерности. При этом каждому уровню энергии в группе  $H_{40}$  отвечает нерасщепленный дублет в группе  $F_{40} \times C_i$ , уровни которого имеют одинаковое поведение в группах  $D_5$  и  $P_2$ , но разное поведение в группах  $B_2$  и  $C_i$ . Следовательно, приведенных в (15.42) ядерных статистических весов достаточно для анализа спектра. Отметим также, что при переходе от группы  $D_2$  к группе  $D_5 \times P_2 \times C_2$  размерность функционального пространства увеличивается в десять раз, что и должно быть при наличии десяти независимых равновесных конфигураций. Для вращательных состояний  $B_1$  и  $B_2$  группы  $D_2$  классификация получается соответственно из классификации для вращательных состояний  $A$  и  $B_3$  путем замены представления  $A_1$  группы  $D_5$  на представление  $A_2$ .

Эффективный оператор произвольной координатной физической величины, описывающей нежесткую молекулу, относится к представлению  $A_1c$  группы  $F_H$ . Соответственно в группе  $D_5 \times P_2 \times C_2$  имеем для физических величин, инвариантных относительно преобразования пространственной инверсии  $i$ , представления

$$A_1p_1A, A_1p_2B, \quad (15.45)$$

а для физических величин, меняющих знак при преобразовании  $i$ , представления

$$A_1p_1B, A_1p_2A. \quad (15.46)$$

Согласно (15.45) преобразуется эффективный гамильтониан, а согласно (15.46) — эффективный оператор электродипольного момента. Так как псевдovращение смешивает стереоизомеры, то в отличие от случая жесткой молекулы преобразования (15.45) и (15.46) различны. Из-за наличия в гамильтониане неинвариантных вкладов для групп  $P_2$  и  $C_2$  индексы их неприводимых представлений не являются хорошими квантовыми числами. Электродипольные правила отбора представляют собой элементарное следствие выражения (15.46).

Базисные орты функционального пространства в заданном вибронном состоянии строятся из ортов псевдovращательного и вращательного подпространств. В этом пространстве определены эффективные операторы физических величин. Так, для компоненты  $\mu_\alpha$  имеем выражение (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются теперь операторами в пространстве псевдovращения. Направляющие косинусы следующим образом преобразуются по неприводимым представлениям группы  $D_5 \times C_2$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2A, (\lambda_{\alpha x}, \lambda_{\alpha y}) \rightarrow E_1B. \quad (15.47)$$

Главный вклад в (8.62) дают члены, не связанные с вращательным искажением молекулы:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} \hat{d}^{(i)}. \quad (15.48)$$

Если выбрать  $\hat{d}^{(i)} = d^{(i)}I$ , где  $I$  — полносимметричный единичный оператор в пространстве псевдовращения, то в (15.48) нет членов допустимых типов симметрии для электродипольного момента. То есть, хотя в жесткой молекуле циклопентана имеются вращательные переходы, в нежесткой молекуле они отсутствуют. Конечно, речь здесь идет только о сильнейших переходах, обусловленных постоянной составляющей электродипольного момента.

### 15.5. Некоторые выводы

1. При описании молекулы с переходами обменного и необменного типов между энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями в цепочке групп дополнительно появляется инвариантная расширенная точечная группа  $F$ , характеризующая как равновесные конфигурации, так и переходы между ними и поэтому включающая точечную группу  $F_0$  этих конфигураций в качестве подгруппы. Так как часть элементов, расширяющих группу  $F_0$  до группы  $F$ , принадлежит обменному типу, то подгруппа симметрии гамильтониана  $F_H$  в группе  $F$  всегда шире  $F_0$ . Естественно, группы  $F_H$  недостаточно для описания внутренней динамики, так как в ней нет элементов, определяющих переходы необменного типа. В общем случае реальную структуру уровней энергии описывает инвариантная подгруппа  $F_L$  группы  $F \times C_i$ . Группа  $F_L$  включает только элементы, задающие рассматриваемые типы движений.

2. Вырождение энергетических уровней и их ядерные статистические веса описывает подгруппа  $F_H$ . Как следствие, отдельным энергетическим уровням отвечают компоненты вырожденного представления группы  $F_L$ , соответствующие разным неприводимым представлениям ее подгруппы симметрии гамильтониана  $F_{LH}$ . За подобные расщепления отвечают инвариантные относительно преобразований группы  $F_L$  вклады в эффективный гамильтониан. То есть не все индексы симметрии этой группы являются хорошими квантовыми числами. Поэтому энергетическая матрица разбивается только на прямую сумму матриц, отвечающих различным неприводимым представлениям группы  $F_{LH}$ . По этой же причине в электродипольных переходах в общем случае сохраняется лишь тип неприводимого представления подгруппы  $F_{LH}$ .

3. Жесткая молекула циклопентана обладает вращательными переходами, обусловленными постоянной составляющей электродипольного момента, а учет псевдовращения приводит к их запрету. Эффективность анализа псевдовращения в молекулах с пятичленным циклом продемонстрирована далее в разделе 18.6, где построена единая алгебраическая модель описания всей полосы возбуждений псевдовращения в молекуле тетрагидрофурана  $C_4H_8O$ . В отличие от молекулы циклопентана для нее имеются многочисленные прецизионные экспериментальные данные об этой наиболее важной с точки зрения изучения псевдовращения полосе возбуждений. Модель позволила впервые объяснить ряд наблюдаемых особенностей в спектре молекулы тетрагидрофурана.

## Глава 16

### О ПОСТРОЕНИИ РАСШИРЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

В этой главе методами цепочки групп описывается внутренняя динамика молекулярных комплексов  $(\text{HF})_2$ ,  $\text{AgH}_3^+$ ,  $\text{AgD}_3^+$  и простейшего соединения  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  семейства карбокатионов, являющихся промежуточными молекулярными системами во многих химических реакциях. Эти объекты удобны для рассмотрения ряда особенностей построения расширенных точечных групп, которые отсутствовали или не объяснялись в примерах предыдущих глав. Так, для димера  $(\text{HF})_2$  требуется учитывать наличие двух неэквивалентных промежуточных конфигураций. Расширенная точечная группа ионных комплексов  $\text{AgH}_3^+$  и  $\text{AgD}_3^+$  имеет вид  $h_1 \times h_2$ , где группы  $h_1$  и  $h_2$  характеризуют структуры, состоящие из одного ядра Ag и трех ядер водорода соответственно. Одинокое ядро дает только тривиальный полносимметричный вклад в мультиплет нежесткого комплекса. Сформулированы условия, когда этот вклад можно опустить и работать со значительно более простой расширенной точечной группой. Что касается карбокатиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , то при наличии всего пяти ядер он обладает весьма сложной внутренней динамикой. Тем не менее соответствующая расширенная точечная группа строится достаточно легко.

#### 16.1. Димер фтористого водорода $(\text{HF})_2$

Димер фтористого водорода  $(\text{HF})_2$  является одним из самых хорошо изученных молекулярных комплексов. Приведенная в верхней части рис. 16.1 его плоская равновесная конфигурация, отвечающая точечной группе  $C_s$  [26], характеризуется неэквивалентным расположением мономеров HF. То есть в точечной группе отсутствует информация об их тождественности. Но из-за такой низкой симметрии в димере имеются две энергетически эквивалентные равновесные конфигурации, отличающиеся перестановкой мономеров. Хорошо известно [63], что они смешиваются переходами обменного типа. Наиболее вероятны так называемые *транс*- и *цис*-переходы, задаваемые соответственно промежуточными конфигурациями с группами симметрии  $C_{2h}$  и  $C_{2v}$  с геометрически эквивалентным расположением мономеров (рис. 16.1). Так как нежесткие движения меняют мономеры местами, то *транс*-переход задается операцией  $C_2^{(y)}$  в расширенной точечной группе  $C_{2h}$ , а *цис*-переход — операцией  $C_2^{(x)}$  в расширенной точечной группе  $C_{2v}$ . То есть это операции вращения димера как целого. Поэтому согласно определению в главе 12 данные нежесткие движения являются псевдовращениями. При этом важно, что в процессе нежесткого движения равновесная конфигурация не меняет своего положения в пространстве. Это можно представить себе следующим образом. Сначала мономеры двигаются к своим положениям в промежуточной конфигурации при сохранении положения центра масс всей системы. В промежуточной конфигурации прои-

ходит обмен эквивалентно расположенными мономерами с помощью вращения системы как целого. Затем мономеры продолжают движение в свои новые положения в равновесной конфигурации. В результате мономеры меняются местами при сохранении положения равновесной конфигурации в пространстве. Например, левый мономер в верхней части рис. 16.1 по-прежнему находится под большим углом к оси  $z$ , но теперь это мономер с индексом 2 у ядер H и F.

Методы квантовой химии показывают, что *транс*-переход происходит через более низкий потенциальный барьер и поэтому является более вероятным. Ясно, что одновременный учет обоих переходов требует совмещения в одном описании двух расширенных точечных групп. Достаточно очевидно, что эти группы отвечают *неэквивалентным* промежуточным конфигурациям.

Группой перестановок тождественных ядер является  $\pi_2 \times \pi_2$ , причем спины ядер F и H равны 1/2. Из сшивки этой группы с точечной группой  $C_S = (E, \sigma^{(xz)})$  (необходимые корреляции приведены в табл. 16.1) получаем один разрешенный координатный мультиплет  $16A'$ , так как представление  $A'$  запрещено из-за плоскостности равновесной конфигурации. Типы симметрии волновых функций отдельных движений сшиваются с типом симметрии формируемого на их основе разрешенного мультиплета:

$$(\Gamma_{\text{мультиплет}})_{C_S \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{C_S \times C_i} \quad (16.1)$$

Представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного состояния в группе  $D_2$  жесткого асимметричного волчка, определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по их подгруппе  $U_2 = (E, U_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . На рис. 16.2 в первых двух колонках показана классификация уровней энергии жесткого димера (HF)<sub>2</sub> для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Реальная

Таблица 16.1

Таблицы корреляции для димера (HF)<sub>2</sub>

$\pi_2 \times \pi_2$	$C_S$
$[2] \times [2]$	$A'$
$[2] \times [1^2]$	$A'$
$[1^2] \times [2]$	$A'$
$[1^2] \times [1^2]$	$A'$

$D_2$	$U_2$	$C_S \times C_i$
$A, B_2$	$e$	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$
$B_1, B_3$	$o$	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$

$\pi_2 \times \pi_2$	$D_2$
$[2] \times [2]$	$A$
$[2] \times [1^2]$	$B_1$
$[1^2] \times [2]$	$B_1$
$[1^2] \times [1^2]$	$A$

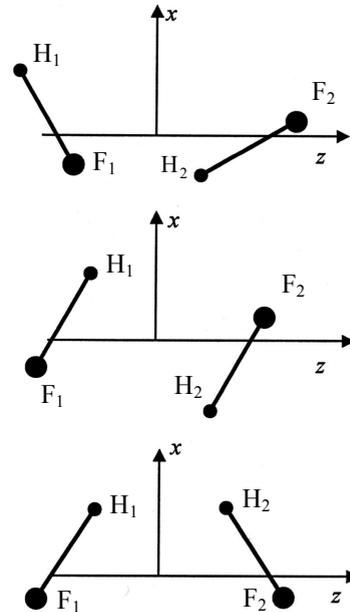


Рис. 16.1. Равновесная (вверху) и промежуточные конфигурации *транс*- (посередине) и *цис*-перехода (внизу) для димера (HF)<sub>2</sub> (ядра во всех конфигурациях лежат в плоскости  $xz$ , а ось  $z$  совпадает с прямой, соединяющей центры масс мономеров)

структура уровней описывается группой  $U_2$ . Ее симметричное и антисимметричное представления обозначаются индексами  $e$  и  $o$ .

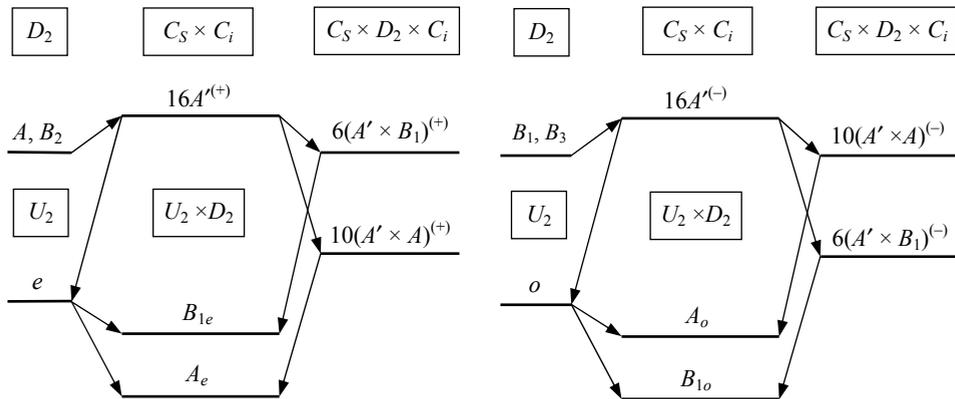


Рис. 16.2. Классификация уровней энергии димера  $(\text{HF})_2$  в вибронном состоянии типа  $A'$

При переходе к нежесткому димеру  $(\text{HF})_2$  требуется учесть, что две его неэквивалентные промежуточные конфигурации не существуют одновременно. В этом плане ситуация аналогична псевдowращению Берри в молекуле  $\text{PF}_5$ , но с той важной разницей, что промежуточные конфигурации молекулы  $\text{PF}_5$  являются эквивалентными (см. раздел 12.1). Тем не менее для димера также можно построить расширенную точечную группу, учитывающую оба нежестких перехода. Эта группа имеет вид

$$G_8 = C_S \times D_2, \quad (16.2)$$

где  $D_2 = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)})$ . Операция  $C_2^{(z)}$  задает два последовательных нежестких перехода через разные промежуточные конфигурации. Поэтому она не меняет исходную конфигурацию димера и соответствует единичному элементу в группе  $\pi_2 \times \pi_2$ . В результате получаем для разрешенных мультиплетов

$$10(A' \times A), 6(A' \times B_1). \quad (16.3)$$

Представление  $A''$  группы  $C_S$  и представления  $B_2, B_3$  группы  $D_2$  запрещены в (16.3) из-за гомоморфного отображения этих групп на группу  $\pi_2 \times \pi_2$ . Сшивая теперь геометрические группы  $G_8$  и  $C_S$ , получаем полную картину расщеплений уровней жесткого димера при наличии *транс*- и *цис*-переходов. Для вибронного состояния  $A'$ -типа она показана на рис. 16.2. Так как нежесткие движения задаются вращательными операциями, то реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $U_2 \times D_2$  группы  $G_8 \times C_i$ .

Полные базисные наборы *транс*-ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  и *цис*-ортов  $|a\rangle, |b\rangle$  задаются соответственно неприводимыми представлениями групп  $C_2 = (E, C_2^{(y)})$  и  $C_2' = (E, C_2^{(x)})$ . Но их операции являются также вращениями димера как целого, действующими на вращательные орты. Операции группы  $U_2$  задают свободные вращения димера как целого и поэтому определены только во вращательном пространстве (см. раздел 12.5). Действие на вращательные орты элементов  $C_2^{(y)}$  и  $\sigma^{(xz)}i$  должно совпадать, поскольку они определяют одно и то же вращение димера как целого. В итоге для вибронного состояния  $A'$ -типа имеем разбиение полного набора базисных *транс-цис*-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $U_2 \times D_2$ , приведенное в табл. 16.2.

Таблица 16.2

**Разбиение полного набора базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $U_2 \times D_2$**

$U_2 \times D_2$	Орты	$U_2 \times D_2$	Орты
$A_e$	$A A\rangle a\rangle$	$B_{1e}$	$A B\rangle b\rangle$
	$B_2 A\rangle b\rangle$		$B_2 B\rangle a\rangle$
$A_o$	$B_1 B\rangle b\rangle$	$B_{1o}$	$B_1 A\rangle a\rangle$
	$B_3 B\rangle a\rangle$		$B_3 A\rangle b\rangle$

Примечание. Вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ .

Двумерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве базисных ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  запишем в виде (7.29). Будем считать, что орты являются собственными функциями оператора  $e_3$ . Зная свойства симметрии базисных ортов для преобразований  $C_2^{(y)}$  и  $T$ :

$$T|A\rangle = |A\rangle, \quad T|B\rangle = |B\rangle, \quad (16.4)$$

нетрудно получить, что оператор  $e_3$  принадлежит представлению  $A$  группы  $C_2$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  принадлежат представлению  $B$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В двумерном пространстве в полный набор самосопряженных операторов входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ . Переходя к группе  $U_2 \times D_2$ , получаем

$$(I, e_3) \rightarrow A_e, \quad (e_1, e_2) \rightarrow B_{3e}. \quad (16.5)$$

В пространстве базисных ортов  $|a\rangle, |b\rangle$  определим координатный спин  $\sigma$  с компонентами вида (7.29). Свойства симметрии компонент  $\sigma_k$  аналогичны таковым для  $e_k$  с точностью до замены группы  $C_2$  на  $C_2'$ . Поэтому в группе  $U_2 \times D_2$  имеем

$$(I_\sigma, \sigma_3) \rightarrow A_e, \quad (\sigma_1, \sigma_2) \rightarrow B_{2e}. \quad (16.6)$$

Для вращательных операторов поведение относительно операций  $C_2^{(y)}$  и  $\sigma^{(xz)}$  совпадает. Поэтому в группе  $U_2 \times D_2$  для них получаем

$$A_e, B_{2e}, B_{1o}, B_{3o}. \quad (16.7)$$

Для эффективных операторов физических величин в группе  $U_2 \times D_2$  допустимы представления  $A_e$  и  $A_o$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции пространственной инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. Эффективный гамильтониан относится к типу  $A_e$ , что приводит к следующему выражению:

$$H = (I, e_3) \times (I_\sigma, \sigma_3) \times A + (I, e_3) \times (\sigma_1, \sigma_2) \times B_2. \quad (16.8)$$

Расписывая это выражение с учетом  $t$ -четности гамильтониана, получаем

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+1}^{(B_2)} \right). \quad (16.9)$$

Верхний индекс  $u$  вклада в гамильтониан задает тип неприводимого представления группы  $D_2$  комбинаций компонент углового момента в ПСК:

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (16.10)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (16.11)$$

$$H_{2n+1}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (16.12)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета нежестких переходов  $\hat{c}$ ,  $\hat{d}$  и  $\hat{g}$  являются спиновыми операторами:

$$\begin{aligned} \hat{c} &= (c^{(1)}I + c^{(2)}e_3)I_\sigma + (c^{(3)}I + c^{(4)}e_3)\sigma_3, \\ \hat{d} &= (d^{(1)}I + d^{(2)}e_3)\sigma_1, \\ \hat{g} &= (g^{(1)}I + g^{(2)}e_3)\sigma_2. \end{aligned} \quad (16.13)$$

Характерно, что в (16.13) имеются нетривиальные перекрестные члены по двум типам нежесткого движения. Заметим, что гамильтониан (16.9) совпадает с полученным в [64], где использовалась более громоздкая схема совмещения в едином описании неэквивалентных промежуточных конфигураций (в этой схеме предварительно требуется построить отдельные описания при учете только *транс*- и только *цис*-перехода).

Эффективный оператор электродипольного момента относится к типу  $A_o$  в группе  $U_2 \times D_2$ . Отсюда следуют электродипольные правила отбора:

$$\Gamma_e \leftrightarrow \Gamma_o, \quad (16.14)$$

где  $\Gamma$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $D_2$ . Легко построить и сам оператор электродипольного момента.

### 16.2. Ионные комплексы $\text{ArH}_3^+$ и $\text{ArD}_3^+$

Комплексы  $\text{ArH}_3^+$  и  $\text{ArD}_3^+$  были первыми слабосвязанными ионными системами, чьи вращательные спектры поглощения наблюдались методами спектроскопии высокого разрешения. Анализ приводит [65, 66] к показанной слева на рис. 16.3 плоской равновесной конфигурации с точечной группой  $C_{2v} = (E, C_2^{(z)}, \sigma^{(xz)}, \bar{\sigma}^{(yz)})$ . Наблюдаемое расщепление вращательных линий обусловлено внутренним вращением структуры из трех тождественных ядер водорода вокруг оси, проходящей через ее центр масс ортогонально плоскости  $xz$ . Вершине барьера внутреннего вращения отвечает плоская конфигурация, показанная на рис. 16.3 справа.

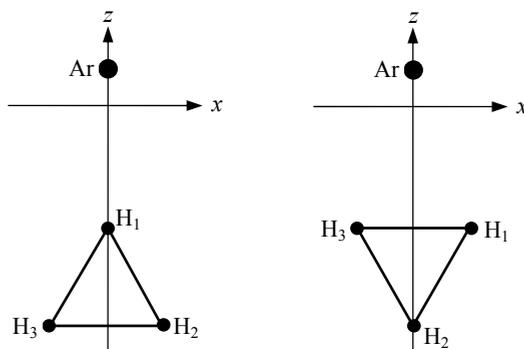


Рис. 16.3. Равновесная конфигурация (слева) и конфигурация вершины барьера плоского внутреннего вращения (справа) комплекса  $\text{ArH}_3^+$

В данном случае расширенная точечная группа имеет вид

$$c_{2v} \times D_{3h}, \quad (16.15)$$

где группы  $c_{2v}$  и  $D_{3h}$  характеризуют структуры, состоящие из ядра  $\text{Ar}$  и трех ядер водорода соответственно. Здесь группа  $c_{2v}$  необходима только затем, чтобы группа (16.15) включала точечную группу  $C_{2v}$  в качестве подгруппы. Поскольку структура ядер водорода деформирована в равновесной конфигурации, то группа  $D_{3h}$  относится к некоторой промежуточной нестабильной конфигурации с геометрически эквивалентным расположением ядер водорода в вершинах равностороннего треугольника. Промежуточная конфигурация учитывает, что связанные торсионными переходами (и операциями циклической подгруппы  $C_3$  в группе  $D_{3h}$ ) минимумы эффективного потенциала эквивалентны. Поэтому она имеет более высокую геометрическую симметрию, чем принимающая во внимание только один минимум равновесная конфигурация.

Из сшивки точечной группы с группой перестановок  $\pi_1 \times \pi_3$  тождественных ядер получаем для разрешенных мультиплетов жесткого комплекса (необходимые корреляции даны в табл. 16.3)

$$2A_1, 6B_1. \quad (16.16)$$

Приведенные ядерные статистические веса обусловлены ядрами Н (для ядер D имеем  $18A_1, 9B_1$ ). Типы симметрии волновых функций отдельных движений сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов:

$$(\Gamma_{\text{мультиплет}})_{C_{2v} \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_{2v}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_{2v}} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{C_{2v} \times C_i} \quad (16.17)$$

Представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного состояния группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_{2v} \times C_i$  по их подгруппе  $D_2$ . На рис. 16.4 в первых двух колонках показана классификация уровней энергии жесткого комплекса для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Реальная структура уровней задается группой  $D_2$ .

Таблица 16.3

Таблицы корреляции для ионного комплекса  $\text{AgH}_3^+$ 

$\pi_1 \times \pi_3$	$C_{2v}$	$C_{2v} \times C_i$	$D_2$	$C_S \times C_i$	$C_2$
$[1] \times [3]$	$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A$	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$	$A$
$[1] \times [21]$	$A_1 + B_1$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$B_1$	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$	$B$
$[1] \times [1^3]$	$B_1$	$B_1^{(+)}, B_2^{(-)}$	$B_2$		
		$B_1^{(-)}, B_2^{(+)}$	$B_3$		
$\pi_3$	$D_3 \times C_S$	$D_3 \times C_S$	$C_{2v}$	$D_2$	$D_3 \times C_2$
$[3]$	$A_1 \times A'$	$A_1 \times A'$	$A_1$	$A$	$A_1 \times A, E \times A$
$[21]$	$E \times A'$	$A_2 \times A'$	$B_1$	$B_1$	$A_1 \times B, E \times B$
$[1^3]$	$A_2 \times A'$	$E \times A'$	$A_1 + B_1$	$B_2$	$A_2 \times A, E \times A$
				$B_3$	$A_2 \times B, E \times B$

Сшивка групп  $c_{2v}$  и  $\pi_1$  ведет к единственно возможному вкладу  $A_1$  ядра Ag в мультиплет нежесткого комплекса. Этот вклад можно опустить и работать лишь с группой  $D_{3h}$ . Но надо помнить, что в ней преобразованиями комплекса как целого являются только преобразования группы  $C_{2v}$ . Сшивая группы  $\pi_3$  и  $D_{3h} = D_3 \times C_S$ , получаем для разрешенных мультиплетов нежесткого комплекса  $\text{AgH}_3^+$

$$4(A_2 \times A'), 2(E \times A'). \quad (16.18)$$

Для нежесткого комплекса  $\text{AgD}_3^+$  число мультиплетов увеличивается:

$$10(A_1 \times A'), 1(A_2 \times A'), 8(E \times A'). \quad (16.19)$$

Теперь из сшивки геометрических групп  $D_{3h}$  и  $C_{2v}$  получаем картину расщеплений энергетических уровней жесткого комплекса из-за внутреннего вращения. Для комплекса  $\text{AgH}_3^+$  в состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  она показана на рис. 16.4. Нежесткое

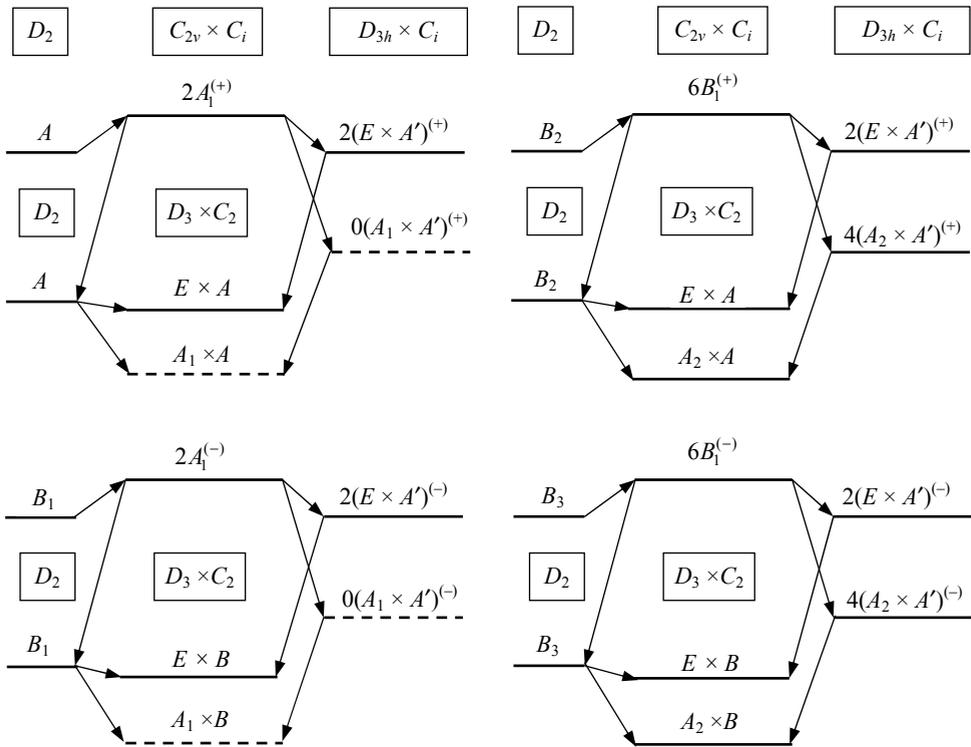


Рис. 16.4. Классификация уровней энергии комплекса  $\text{AgH}_3^+$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

движение задается вращательными операциями, и реальная структура энергетических уровней описывается вращательной подгруппой группы  $D_{3h} \times C_i$ . Эта подгруппа имеет вид

$$D_6 = D_3 \times C_2, \quad (16.20)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(y)} = \sigma^{(xz)})$ . Отметим, что хотя элементы  $C_2^{(y)}$  и  $C_3^k$  описывают вращения вокруг осей, ортогональных плоскости  $xz$ , эти оси не совпадают. Ось  $C_2$  проходит через центр масс комплекса, а ось  $C_3$  — через центр масс волчка из трех ядер водорода. Пунктиром на рис. 16.4 показаны уровни с нулевыми статистическими весами (они становятся разрешенными для комплекса  $\text{ArD}_3^+$ ). В расщеплениях уровни даны по возрастанию  $|m| = 0, 1$ , где  $m$  — квантовое число задачи об одномерном циклическом движении. Было принято во внимание, что имеется следующее соответствие между  $|m|$  и торсионными типами симметрии в группе  $D_3 \times C_2$ :

$$A_1 \times A \rightarrow 0, \quad E \times A \rightarrow 1. \quad (16.21)$$

Подчеркнем здесь также, что хотя геометрическая группа  $D_6$  и изоморфна MS-группе  $D_{3h}(M)$ , вводимой в работе [66] для анализа нежестких комплексов  $\text{AgH}_3^+$  и  $\text{AgD}_3^+$ , используются они по-разному.

Следует заметить, что тривиального поведения мультиплетта по отношению к одной группе в прямом произведении вида (16.15) в общем случае недостаточно, чтобы опустить эту группу. Дело в том, что реальная структура уровней задается вращательной подгруппой группы

$$(c_{2v} \times D_{3h}) \times C_i = (c_2 \times D_3) \times C_S \times C_i. \quad (16.22)$$

Часть элементов этой подгруппы может включать произведения несобственных операций группы  $c_{2v}$  с операцией  $i$ . Поведение относительно таких произведений уже не является тривиальным. То есть несобственные операции группы  $c_{2v}$  опустить нельзя. Но в данном случае вращательная подгруппа записывается как

$$(c_2 \times D_3) \times C_2. \quad (16.23)$$

Опуская в выражении (16.23) группу  $c_2$ , поведение по отношению к которой тривиально, получаем вращательную подгруппу в виде (16.20). Это связано с тем, что в (16.23) операция инверсии  $i$  входит только в элементы вращения молекулы как целого. Можно показать, что аналогичная ситуация имеет место и для молекул комплексных гидридов, рассмотренных в разделе 9.4. Если такое условие не выполняется, приходится работать с полной группой вида (16.15). Такие примеры рассматриваются в следующей главе.

Эффективный оператор любой физической величины преобразуется по представлению  $A'_1$  группы  $D_{3h}$ . В группе  $D_3 \times C_2$  имеем представления  $A_1 \times A$  и  $A_1 \times B$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть тип гамильтониана —  $A_1 \times A$ , а тип эффективного оператора электродипольного момента —  $A_1 \times B$ . Поэтому электродипольные правила отбора в группе  $D_3 \times C_2$  имеют вид

$$\Gamma \times A \leftrightarrow \Gamma \times B,$$

где  $\Gamma$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $D_3$ .

Для дальнейшего важно, что группу  $D_3$  можно представить в виде

$$D_3 = C_3 \wedge U_2, \quad (16.24)$$

где  $U_2 = (E, U_2^{(\pm)})$ . Полный базисный набор торсионных ортов задается тремя неприводимыми представлениями циклической группы  $C_3$ :

$$C_3^1 |0\rangle = |0\rangle, \quad C_3^1 |\pm 1\rangle = \varepsilon^{\pm 1} |\pm 1\rangle \quad (16.25)$$

с  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . Из (16.24), (16.25) следует, что

$$U_2^{(\pm)} |0\rangle = a |0\rangle, \quad U_2^{(\pm)} |\pm 1\rangle = b |-\pm 1\rangle, \quad (16.26)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Для вибронного состояния типа  $A_1$  надо выбрать  $a = 1$  ( $b$  всегда можно положить равным 1). Тогда орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $D_3$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — к представлению  $E$ :

$$E_1 = |s_1\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle) / \sqrt{2}, \quad E_2 = |a_1\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle) / \sqrt{2}i, \quad (16.27)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  определяются соотношениями

$$U_2^{(\pm)} E_1 = E_1, \quad U_2^{(\pm)} E_2 = -E_2. \quad (16.28)$$

Понятно, что операции группы  $C_2$  не действуют в торсионном пространстве. Вращательные орты задаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ . При переходе к группе  $D_3 \times C_2$  получаем

$$A \rightarrow A_1 \times A, \quad B_1 \rightarrow A_1 \times B, \quad B_2 \rightarrow A_2 \times A, \quad B_3 \rightarrow A_2 \times B. \quad (16.29)$$

Найденное разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $D_3 \times C_2$  дано в табл. 16.4. При выборе в (16.26) значения  $a = 1$  свойства симметрии функций в этой таблице согласуются с классификацией на рис. 16.4.

Таблица 16.4

**Разбиение торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $D_3 \times C_2$**

$D_3 \times C_2$	Орты	$D_3 \times C_2$	Орты
$A_1 \times A$	$ 0\rangle A$	$A_2 \times A$	$ 0\rangle B_2$
$E \times A$	$ s_1\rangle A$	$E \times A$	$- a_1\rangle B_2$
	$ a_1\rangle A$		$ s_1\rangle B_2$
$A_1 \times B$	$ 0\rangle B_1$	$A_2 \times B$	$ 0\rangle B_3$
$E \times B$	$ s_1\rangle B_1$	$E \times B$	$- a_1\rangle B_3$
	$ a_1\rangle B_1$		$ s_1\rangle B_3$

Пр и м е ч а н и е. Вращательные части ортов обозначаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ .

Для описания торсионной части эффективных операторов физических величин введем координатный спин  $\mathbf{e}$ . Необходимо выписать трехмерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$ . Будем считать, что

$$e_3 |0\rangle = 0, \quad e_3 |\pm 1\rangle = \pm |\pm 1\rangle. \quad (16.30)$$

Из свойств ортов для преобразований группы  $D_3$  и операции обращения времени

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |-1\rangle \quad (16.31)$$

следует, что оператор  $e_3$  имеет тип  $A_2$  и  $t$ -нечетен, а операторы  $e_1, e_2$  относятся к типу  $E$  и  $t$ -четны. В трехмерном пространстве полный набор независимых операторов включает произведения компонент  $e_k$  суммарной степени не выше второй. В дальнейшем нас будут интересовать лишь торсионные операторы, отвечающие одномерным представлениям группы  $D_3$ . Все они приведены в табл. 16.5.

Таблица 16.5

**Полный набор независимых торсионных операторов, отвечающих одномерным представлениям группы  $D_3$**

$D_3$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2$	—
$A_2$	—	$e_3$

Эффективный торсионно-вращательный гамильтониан формируется двумя спин-вращательными структурами:

$$(A_1 \times A)_{\text{сп}} \times (A_1 \times A)_{\text{вр}}, (A_2 \times A)_{\text{сп}} \times (A_2 \times A)_{\text{вр}}. \quad (16.32)$$

Поэтому полное выражение для него можно записать в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2) \times A + (e_3) \times B_2. \quad (16.33)$$

Каждый член гамильтониана является некоторой комбинацией произведений компонент углового момента симметрии  $A$  или  $B_2$  в группе  $D_2$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов. Естественно, что гамильтониан  $t$ -четен. Поэтому комбинации типа  $A$  должны быть  $t$ -четными, а комбинации типа  $B_2$  —  $t$ -нечетными. Выражение (16.32) легко распisać в виде ряда возмущений по вращательному искажению. Гамильтониан включает все разрешенные симметрией взаимодействия торсионного и вращательного движений. Энергетическая матрица для заданного значения квантового числа  $J$  оператора квадрата углового момента разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих разным типам неприводимых представлений группы  $D_6$ .

Компонента электродипольного момента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК имеет вид (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  зависят от торсионных операторов. Допустимые вклады в выражение (8.62) формируются структурами

$$(A_1 \times A)_{\text{сп}} \times (A_1 \times B)_{\text{вр}}, (A_2 \times A)_{\text{сп}} \times (A_2 \times B)_{\text{вр}}. \quad (16.34)$$

Для сильнейших переходов можно пренебречь зависимостью от операторов углового момента. Тогда

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} (d_1^{(z)} I + d_2^{(z)} e_3^2), \quad (16.35)$$

где  $d_k^{(z)}$  — вещественные феноменологические константы. Здесь учтено, что электродипольный момент  $t$ -четен и

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_1 \times B, \lambda_{\alpha y} \rightarrow A_2 \times A, \lambda_{\alpha x} \rightarrow A_2 \times B. \quad (16.36)$$

Выражение (16.35) определяет чисто вращательные переходы, отвечающие  $z$ -компоненте электродипольного момента. В группе  $D_2$  они соответствуют правилам отбора

$$A \leftrightarrow B_1, B_2 \leftrightarrow B_3. \quad (16.37)$$

Из классификации на рис. 16.4 легко видеть, что торсионные расщепления вращательных переходов (16.37) в комплексе  $\text{AgH}_3^+$  возникают только для второго типа, причем в виде дублетов. В то же время в комплексе  $\text{AgD}_3^+$  такие дублеты имеют место для обоих типов переходов.

В работе [67] продемонстрировано, что эффективный гамильтониан (16.33) позволяет легко описывать имеющиеся экспериментальные данные о торсионных расщеплениях в пределах ошибок их измерения. Отметим, что сделанное ранее такое описание в статье [68] основано на модели, нарушающей требование самосопряженности операторов физических величин в квантовой механике (см. раздел 16.3).

Полученные результаты приложимы и к довольно широкому классу плоских комплексных молекул типа  $L[\text{MX}_3]$ , где  $L$  — щелочной металл,  $M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{P}$  и  $X = \text{H}, \text{F}, \text{O}$ . Необходимо только иметь в виду, что здесь равновесная конфигурация и конфигурация, отвечающая вершине барьера плоского внутреннего вращения аниона  $[\text{MX}_3]^-$  относительно катиона  $L^+$ , меняются местами [69]. Однако результаты анализа от такой замены не зависят.

### 16.3. Карбокатион $\text{C}_2\text{H}_3^+$

Карбокатионы являются промежуточными объектами многих химических реакций. Здесь будет рассмотрена очень интересная внутренняя динамика простейшего карбокатиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Расчеты методами квантовой химии (см. [70] и ссылки там) дают показанные на рис. 16.5 две плоские равновесные структуры. Мостиковая (М) структура соответствует глобальному минимуму эффективного потенциала взаимодействия ядер, а классическая (К) структура — локальному минимуму, лежащему выше примерно на  $1300 \text{ см}^{-1}$ . Обе отвечают точечной группе  $C_{2v}$ . Так как барьер между структурами М и К невелик, катион  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  является нежестким по отношению к движению ядер Н вокруг углеродного остова, изображаемому обычно в виде цикла, как на рис. 16.6 (см., например, [71]). Выберем исходной структуру К, расположенную на этом рисунке в верхней части цикла слева. В основном за счет движения ядра  $\text{H}_1$  она переходит через верхнюю структуру М в структуру К, расположенную в верхней части цикла справа. Теперь в том же направлении вокруг остова аналогично начинает двигаться ядро  $\text{H}_3$  и так далее. В итоге получаем замкнутый цикл, связывающий 12 равновесных структур (по шесть К- и М-типа), движение по которому, называемое внутренним вращением, лежит в одной плоскости.

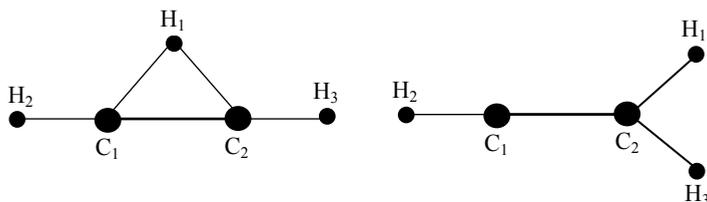


Рис. 16.5. Мостиковая (слева) и классическая (справа) плоские равновесные структуры катиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$

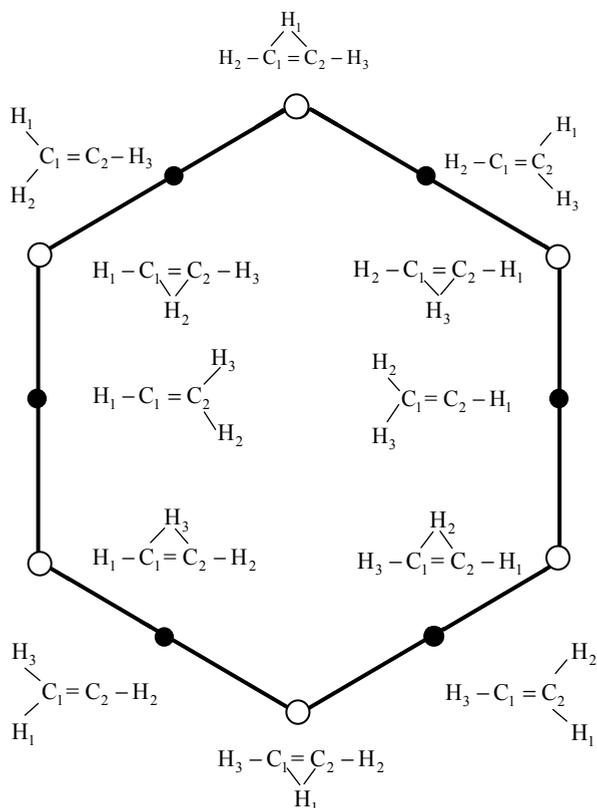


Рис. 16.6. Цикл плоского нежесткого движения катиона  $C_2H_3^+$

Нас будет интересовать торсионно-вращательный спектр М-изомера. Поэтому необходимо, чтобы расширенная точечная группа в явном виде учитывала только М-структуры. Рассмотрим два последовательных шага между М-структурами в цикле по часовой стрелке. Пространственно конечная структура совпадает с исходной, отличаясь от нее перестановкой ядер Н. То есть такой нежесткий переход относится к обменному типу и отвечает геометрической операции  $c_3^1$  поворота ядер Н вокруг оси  $y$  по часовой стрелке (ПСК выбрана так, что катион лежит в плоскости  $xz$ , а его ось  $C_2$  является осью  $x$ ). Эта операция относится к некоторой промежуточной конфигурации с ядрами Н, образующими правильный треугольник с центром масс, совпадающим с центром масс молекулы. Промежуточная конфигурация учитывает, что связанные переходом минимумы эффективного потенциала эквивалентны, и поэтому имеет более высокую геометрическую симметрию, чем принимающая во внимание лишь один минимум равновесная конфигурация.

При выполнении одного шага между М-структурами конечная структура согласно рис. 16.6 пространственно с исходной не совпадает. Но для перехода обменного типа такое совпадение необходимо, так как только в этом случае тождествен-

ные ядра меняются местами в пространстве. Поэтому переход включает также движение, при котором катион поворачивается как целое на угол  $\pi$  вокруг оси  $y$  (выбирается ось  $y$ , поскольку нежесткое движение лежит в плоскости  $xz$ ). В итоге реально геометрически сложному движению одного шага поставим в соответствие такую комбинацию вращения структуры трех ядер Н и движения  $C_2^{(y)}$  катиона как целого, квадрат которой дает правильное выражение для двух шагов перехода. Эта комбинация имеет вид

$$C_2^{(y)}c_3^{-1} \equiv c_2^1 \times c_6^1, \quad (16.38)$$

где элементы  $c_2^1$  и  $c_6^1$  действуют соответственно на структуры трех ядер Н и двух ядер С. Операция (16.38) учитывает все значимые черты геометрии одного шага и является образующим элементом циклической группы

$$P_6 = C_2 \times H_3, \quad (16.39)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(y)})$  и  $H_3 = (E \times E, E \times c_3^1, E \times c_3^2)$ . Анализ трех шагов циклического движения  $(C_2^{(y)}c_3^{-1})^3 = C_2^{(y)}$  с использованием рис. 16.6 показывает, что операция  $C_2^{(y)}$  относится к обменному типу и ей соответствует перестановка  $\{2\} \times \{1^3\}$  группы  $\pi_2 \times \pi_3$ .

Расширенная точечная группа должна включать в качестве подгруппы точечную группу  $C_{2v} = (E, C_2^{(x)}, \sigma_v^{(xz)}, \bar{\sigma}_v^{(yz)})$ . Поэтому для нее получается следующее выражение:

$$G_{24} = C_2 \times H_6 \times C_S. \quad (16.40)$$

Здесь изоморфную группе  $D_3$  группу  $H_6$  можно представить в виде

$$H_6 = H_3 \wedge C_2', \quad (16.41)$$

где  $C_2' = (E, C_2^{(x)})$ .

Из сшивки точечной группы с группой перестановок  $\pi_2 \times \pi_3$  тождественных ядер (необходимые корреляции даны в табл. 16.6) получаем для разрешенных мультиплетов жесткого катиона

$$2A_1, 6B_1. \quad (16.42)$$

Ядерные статистические веса даны для основного изотопа ядра углерода  $^{12}\text{C}$  (для изотопа  $^{13}\text{C}$  имеем соответственно  $20A_1, 12B_1$ ). Типы симметрии волновых функций отдельных движений сшиваются с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов аналогично (16.17). В первых двух колонках на рис. 16.7 показана классификация уровней энергии жесткого катиона в вибронном состоянии типа  $A_1$ . Реальная структура уровней задается группой  $D_2$ , включающей только вращательные операции группы  $C_{2v} \times C_i$ .

Из сшивки групп  $\pi_2 \times \pi_3$  и  $G_{24}$  имеем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткого катиона

$$4(A \times A_2 \times A'), 2(A \times E \times A'). \quad (16.43)$$

Таблица 16.6

Таблицы корреляции для катиона  $C_2H_3^+$ 

$\pi_2^C \times \pi_2^H \times \pi_1^H$	$C_{2v}$
$[2] \times [2] \times [1]$	$A_1$
$[1^2] \times [2] \times [1]$	$B_1$
$[2] \times [1^2] \times [1]$	$B_1$
$[1^2] \times [1^2] \times [1]$	$A_1$

$C_{2v} \times C_i$	$D_2$
$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A$
$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$B_3$
$B_1^{(+)}, B_2^{(-)}$	$B_2$
$B_1^{(-)}, B_2^{(+)}$	$B_1$

$\pi_2 \times \pi_3$	$G_{24}$
$[2] \times [3]$	$A \times A_1 \times A'$
$[1^2] \times [3]$	$B \times A_2 \times A'$
$[2] \times [21]$	$A \times E \times A'$
$[1^2] \times [21]$	$B \times E \times A'$
$[2] \times [1^3]$	$A \times A_2 \times A'$
$[1^2] \times [1^3]$	$B \times A_1 \times A'$

$C_S \times C_i$	$U_2$
$A'^{(+)}, A''^{(-)}$	$a$
$A'^{(-)}, A''^{(+)}$	$b$

$D_2$	$H_6 \times U_2$
$A$	$A_1 \times a, E \times a$
$B_1$	$A_2 \times b, E \times b$
$B_2$	$A_2 \times a, E \times a$
$B_3$	$A_1 \times b, E \times b$

Число допустимых мультиплетов мало, и это ведет к сильному обеднению спектра. Для изотопа  $^{13}C$  число разрешенных мультиплетов удваивается:

$$4(A \times A_2 \times A'), 2(A \times E \times A'), 12(B \times A_1 \times A'), 6(B \times E \times A'). \quad (16.44)$$

Сшивая теперь геометрические группы  $G_{24}$  и  $C_{2v}$ , получаем картину расщеплений уровней жесткого катиона при учете нежесткого движения. Для вибронного состояния типа  $A_1$  она показана на рис. 16.7. Энергетический спектр для изотопа  $^{12}C$  сильно обеднен, и для полноты картины пунктиром показаны уровни с нулевыми ядерными статистическими весами (часть их становятся разрешенными для изотопа  $^{13}C$ ). Реальная структура уровней задается группой  $H_{24}$ , включающей только торсионно-вращательные операции группы  $G_{24} \times C_i$ :

$$H_{24} = C_2 \times H_6 \times U_2, \quad (16.45)$$

где  $U_2 = (E, U_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . Ее симметричное и антисимметричное представления обозначаются  $a$  и  $b$ . В расщеплениях уровни даны по возрастанию  $|m| = 0, 1, 2, 3$ , где  $m$  — квантовое число задачи об одномерном циклическом движении. Использовалось следующее соответствие между  $|m|$  и торсионными типами симметрии в группе  $C_2 \times H_6$ :

$$A \times A_1 \rightarrow 0, B \times E \rightarrow 1, A \times E \rightarrow 2, B \times A_1 \rightarrow 3.$$

Из рис. 16.7 легко видеть, что разрешенные торсионные уровни в разных вращательных состояниях отличаются значениями  $|m|$ . Отметим здесь также, что хотя

геометрическая группа  $H_{24}$  и изоморфна CNPI-группе, вводимой для анализа нежесткого катиона  $C_2H_3^+$  [72, 73], применяются они совершенно по-разному.

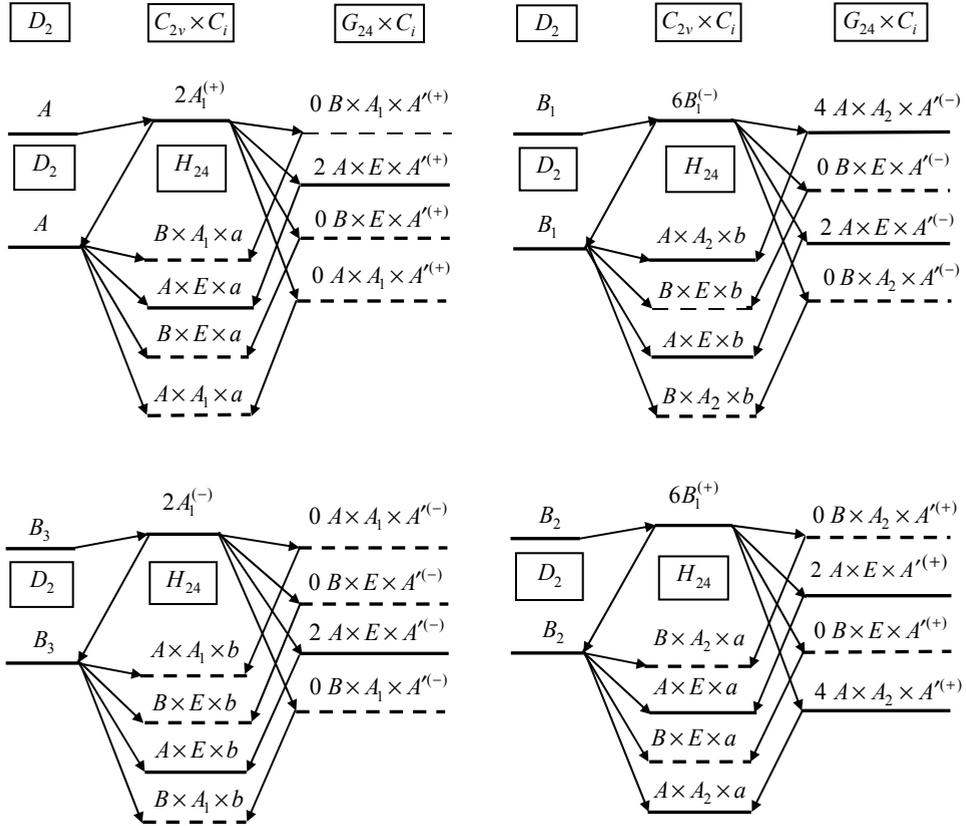


Рис. 16.7. Классификация стационарных состояний М-изомера катиона  $C_2H_3^+$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Эффективный оператор любой физической величины преобразуется по представлению  $A \times A_1 \times A'$  группы  $G_{24}$ . Переходя к группе  $H_{24}$ , получаем представления  $A \times A_1 \times a$  и  $A \times A_1 \times b$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным относительно операции инверсии  $i$  и меняющим знак при ее действии. То есть тип гамильтониана —  $A \times A_1 \times a$ , а тип эффективного оператора электродипольного момента —  $A \times A_1 \times b$ . Поэтому электродипольные правила отбора в группе  $H_{24}$  имеют вид

$$\Gamma \times a \leftrightarrow \Gamma \times b, \quad (16.46)$$

где  $\Gamma$  — сохраняющееся неприводимое представление группы  $C_2 \times H_6$ .

Построим торсионно-вращательное функциональное пространство М-изомера для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Базисный набор торсионных ортов задается шестью неприводимыми представлениями группы (16.39):

$$C_2^{(y)}|A\rangle = |A\rangle, \quad C_2^{(y)}|B\rangle = -|B\rangle, \quad (16.47)$$

$$(E \times c_3^1)|0\rangle = |0\rangle, \quad (E \times c_3^1)|\pm 1\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1\rangle, \quad (16.48)$$

где  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . Из (16.41) следует

$$C_2^{(x)}|0\rangle = c|0\rangle, \quad C_2^{(x)}|1\rangle = d|1\rangle, \quad (16.49)$$

где  $c^2 = d^2 = 1$ . Для основного колебательного состояния  $c = 1$  (значение  $d$  всегда можно выбрать равным 1). Тогда орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $H_6$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — к представлению  $E$ :

$$E_1 = |s_1\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}, \quad E_2 = |a_1\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}i,$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  определяются соотношениями

$$C_2^{(x)}E_1 = E_1, \quad C_2^{(x)}E_2 = -E_2.$$

Что касается преобразований группы  $U_2$ , то они не действуют в торсионном пространстве.

Вращательные орты будем задавать неприводимыми представлениями группы  $D_2$ . При переходе к группе  $H_{24}$  необходимо учесть, что для любых вращательных величин поведение относительно операций  $C_2^{(y)}$  и  $U_2^{(y)}$  должно совпадать. Поэтому

$$A \rightarrow A \times A_1 \times a, \quad B_1 \rightarrow B \times A_2 \times b, \quad B_2 \rightarrow A \times A_2 \times a, \quad B_3 \rightarrow B \times A_1 \times b, \quad (16.50)$$

где слева представления группы  $D_2$ , а справа их аналоги в группе  $H_{24}$ . В итоге имеем приведенное в табл. 16.7 разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{24}$ . В (16.49) было выбрано  $c = 1$ , чтобы орты в этой таблице согласовывались с классификацией на рис. 16.7.

Таблица 16.7

**Разбиение торсионно-вращательных ортов для вращательных состояний  $A, B_1$  по неприводимым представлениям группы  $H_{24}$**

$C_2 \times H_6 \times U_2$	Орты	$C_2 \times H_6 \times U_2$	Орты
$A \times A_1 \times a$	$ A\rangle 0\rangle A$	$B \times A_2 \times b$	$ A\rangle 0\rangle B_1$
$B \times A_1 \times a$	$ B\rangle 0\rangle A$	$A \times A_2 \times b$	$ B\rangle 0\rangle B_1$
$A \times E \times a$	$E_1 =  A\rangle s_1\rangle A$ $E_2 =  A\rangle a_1\rangle A$	$B \times E \times b$	$E_1 =  A\rangle s_1\rangle B_1$ $E_2 = - A\rangle a_1\rangle B_1$
$B \times E \times a$	$E_1 =  B\rangle s_1\rangle A$ $E_2 =  B\rangle a_1\rangle A$	$A \times E \times b$	$E_1 =  B\rangle s_1\rangle B_1$ $E_2 = - B\rangle a_1\rangle B_1$

Примечание. Для вращательных состояний  $B_2, B_3$  надо заменить  $A \leftrightarrow B, a \leftrightarrow b$  в представлениях группы  $H_{24}$  и  $A \rightarrow B_3, B_1 \rightarrow B_2$  в ортах.

Для описания торсионной части эффективных операторов физических величин введем координатный спин  $\mathbf{p}$  в пространстве ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  и координатный спин  $\mathbf{q}$  в пространстве ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$ . Операторы  $p_k$  записываются аналогично (7.29). Из свойств ортов для преобразований группы  $C_2$  и операции обращения времени

$$T|A\rangle = |A\rangle, T|B\rangle = |B\rangle \quad (16.51)$$

следует, что оператор  $p_3$  имеет тип  $A$  и  $t$ -четен, а операторы  $p_1$  и  $p_2$  имеют тип  $B$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В двумерном пространстве в полный набор операторов входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ . Ортам  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  поставим в соответствие собственные векторы оператора  $q_3$  с собственными значениями  $0, \pm 1$ . Из свойств ортов для преобразований группы  $H_6$  и операции обращения времени

$$T|0\rangle = |0\rangle, T|1\rangle = |-1\rangle \quad (16.52)$$

следует, что оператор  $q_3$  имеет тип  $A_2$  и  $t$ -нечетен, а операторы  $q_1, q_2$  относятся к типу  $E$  и  $t$ -четны. В трехмерном пространстве полный набор независимых операторов включает произведения компонент  $\mathbf{q}$  суммарной степени не выше второй. В дальнейшем нас будут интересовать торсионные операторы, отвечающие одномерным представлениям группы  $H_{24}$ . Все такие операторы приведены в табл. 16.8.

Таблица 16.8

**Полный набор независимых торсионных операторов, отвечающих одномерным представлениям группы  $H_{24}$**

$C_2 \times H_6 \times U_2$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A \times A_1 \times a$	$I, p_3, q_3^2, p_3 q_3^2$	—
$B \times A_1 \times a$	$p_1, p_1 q_3^2$	$p_2, p_2 q_3^2$
$A \times A_2 \times a$	—	$q_3, p_3 q_3$
$B \times A_2 \times a$	$p_2 q_3$	$p_1 q_3$

Вклады в эффективный гамильтониан формируются следующими двумя спин-вращательными структурами:

$$(A \times A_1 \times a)_{\text{сп}} \times (A \times A_1 \times a)_{\text{вр}}, (A \times A_2 \times a)_{\text{сп}} \times (A \times A_2 \times a)_{\text{вр}}. \quad (16.53)$$

Полное выражение для этих вкладов записывается в виде

$$H = (I, p_3, q_3^2, p_3 q_3^2) \times A + (q_3, p_3 q_3) \times B_2. \quad (16.54)$$

Каждый член гамильтониана является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к представлениям  $A_1$  или  $B_2$  группы  $D_2$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов. Естественно, что гамильтониан должен быть  $t$ -четным. Расписывание выражения (16.54) в виде ряда возмущений по вращательному искажению не встречает трудностей. Данный гамильтониан включает все допускаемые симмет-

рией взаимодействия торсионного и вращательного движений. Энергетическая матрица для заданного значения квантового числа  $J$  оператора квадрата углового момента разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих разным типам неприводимых представлений группы  $H_{24}$ .

Компонента эффективного оператора электродипольного момента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  зависят от спиновых операторов. Допустимые вклады в выражение (8.62) формируются структурами

$$(B \times A_2 \times a)_{\text{сп}} \times (B \times A_2 \times b)_{\text{вр}}, (B \times A_1 \times a)_{\text{сп}} \times (B \times A_1 \times b)_{\text{вр}}. \quad (16.55)$$

Для сильнейших переходов можно пренебречь зависимостью от операторов углового момента. Тогда

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} d^{(z)} p_2 q_3 + \lambda_{\alpha x} (d_1^{(x)} p_1 + d_2^{(x)} p_1 q_3^2), \quad (16.56)$$

где  $d^{(z)}$ ,  $d_k^{(x)}$  — вещественные феноменологические константы. В (16.56) учтено, что электродипольный момент —  $t$ -четен, а направляющие косинусы относятся к следующим представлениям группы  $H_{24}$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow B \times A_2 \times b, \lambda_{\alpha y} \rightarrow A \times A_2 \times a, \lambda_{\alpha x} \rightarrow B \times A_1 \times b. \quad (16.57)$$

Согласно (16.56) чисто вращательных переходов нет. Переходы, отвечающие  $z$ -компоненте электродипольного момента, относятся в группе  $D_2$  к типам

$$A \leftrightarrow B_1, B_2 \leftrightarrow B_3. \quad (16.58)$$

Причем эти переходы возможны только между вырожденными торсионными подуровнями. Поэтому для изотопа  $^{12}\text{C}$  торсионных расщеплений во вращательном спектре  $z$ -компоненты нет. Для  $x$ -компоненты электродипольного момента переходы в группе  $D_2$  имеют типы

$$A \leftrightarrow B_3, B_1 \leftrightarrow B_2. \quad (16.59)$$

Из классификации на рис. 16.7 легко видеть, что для изотопа  $^{12}\text{C}$  лишь для второго типа переходов во вращательном спектре  $x$ -компоненты возникают торсионные расщепления, причем в виде дублетов.

В [74] продемонстрировано, что эффективный гамильтониан (16.54) позволяет легко описывать имеющиеся экспериментальные данные о торсионных расщеплениях в пределах их ошибок измерения. Сделанное ранее такое описание в [73] использует модель из [72]. Покажем, что эта модель нарушает требование самосопряженности операторов физических величин в квантовой механике. В основе приближенного построения эффективного гамильтониана в [72] лежит предположение, что матричные элементы гамильтониана нежесткого движения (называемого в [72] туннельным) пропорциональны туннельному «интегралу перекрытия». Для катиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  при этом получается следующее выражение для матричных элементов:

$$\langle n, J, k | H | n+1, J, k' \rangle \sim \langle n | n+1 \rangle D_{kk'}(\beta), \quad (16.60)$$

где  $D(\beta)$  — оператор конечного вращения на угол  $\beta$  вокруг оси  $y$ . В правой части стоит произведение колебательного и вращательного интегралов перекрытия. Ко-

лебательный интеграл задает перекрытие колебательных волновых функций, локализованных в соседних минимумах вдоль координаты нежесткого движения  $\xi$ .

В [73] эти функции выбирались в виде

$$\Psi_n(\xi) = \exp\{-a[\xi - (2n-1)\pi/6]^2\}, \quad (16.61)$$

где  $n=1, \dots, 6$ . Матричный элемент  $D_{k'k}(\beta)$  задает перекрытие вращательных базисных волновых функций  $|J, k, M\rangle$  и  $|J, k', M\rangle$  для систем координат в минимумах  $n$  и  $n+1$ , повернутых относительно друг друга на угол  $\beta$ , характеризующий один шаг нежесткого движения. Именно  $D_{k'k}(\beta)$  определяет в (16.60) зависимость от вращательных квантовых чисел. Принципиальный недостаток метода связан с тем, что туннельный гамильтониан не является самосопряженным. Дело в том, что  $D(\beta)$  — унитарный оператор, который можно записать в виде

$$D(\beta) = \exp(-i\beta J_y) = \cos(\beta J_y) - i \sin(\beta J_y), \quad (16.62)$$

где  $J_y$  — компонента углового момента вдоль оси  $y$ . Первый оператор в правой части самосопряженный и имеет тип  $A$  в группе  $D_2$ , а второй оператор имеет тип  $B_2$  и антисамосопряженный (меняет знак при операции сопряжения). Свойства симметрии допускают появление оператора типа  $B_2$  только для вырожденных торсионных состояний. Выражение (6) в [73] дает матрицу гамильтониана для этого оператора, и она является типичной матрицей антисамосопряженного оператора. Подчеркнем: уровни, связанные антисамосопряженным оператором взаимодействия, всегда «притягиваются», в то время как для самосопряженного оператора взаимодействия они всегда «отталкиваются». Аналогичным недостатком обладает модель, использованная в [68] при описании торсионных расщеплений во вращательном спектре ионных комплексов  $\text{ArH}_3^+$  и  $\text{ArD}_3^+$ .

#### 16.4. Некоторые выводы

1. В немалой степени мощность излагаемых качественных методов обусловлена тем обстоятельством, что для рассмотрения нежесткого движения не требуется задание его траектории в каком-то наборе внутренних координат, а необходимо лишь указать промежуточную конфигурацию, с помощью преобразований которой можно определить геометрию этого движения. При этом оказывается, что в молекулярной системе может быть несколько различных геометрий движения обменного типа, ведущих к одной и той же перестановке тождественных ядер. Типичным примером являются *транс*- и *цис*-переходы в димере  $(\text{HF})_2$ . Заметим, что в подобных случаях при использовании CNPI-группы возникают идеологические проблемы, так как эта группа не различает геометрически разных переходов, ведущих к одной перестановке тождественных ядер.

2. Расширенная точечная группа ионных комплексов  $\text{ArH}_3^+$  и  $\text{ArD}_3^+$  имеет вид  $h_1 \times h_2$ , где группы  $h_1$  и  $h_2$  характеризуют структуры, состоящие из одного ядра  $\text{Ar}$  и трех ядер водорода соответственно. Одиночное ядро дает только тривиаль-

ный полносимметричный вклад в мультиплет нежесткого комплекса. Сформулированы условия, когда этот вклад можно опустить и работать со значительно более простой расширенной точечной группой в виде  $h_2$ , причем для комплексов  $\text{AgH}_3^+$  и  $\text{AgD}_3^+$  эти условия выполняются. Аналогичная ситуация имеет место для молекул комплексных гидридов типа  $\text{LVH}_4$ , рассмотренных в разделе 9.4. Если условия не выполняются, то приходится работать с полной группой вида  $h_1 \times h_2$ . Такие примеры приводятся в следующей главе.

3. Для ионных комплексов  $\text{AgH}_3^+$ ,  $\text{AgD}_3^+$  и карбокатиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  получены строгие алгебраические модели, позволяющие легко описывать экспериментальные данные о торсионных расщеплениях вращательных переходов в пределах ошибок измерения. Сделанные ранее такие описания используют приближенные модели, нарушающие требование самосопряженности операторов физических величин в квантовой механике.

## Глава 17

### НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С НЕПРЕРЫВНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ СИММЕТРИИ

Нежесткие молекулярные системы, в описании геометрической симметрии внутренней динамики которых появляются непрерывные аксиальные группы, достаточно многочисленны. Известным примером является система HCN / HNC в основном электронном состоянии. Соответствующие локальным минимумам эффективного потенциала взаимодействия ядер изомерные формы HCN и HNC обладают линейной равновесной конфигурацией [26]. Симметрия движений в локальных минимумах характеризуется группами, совпадающими с точечными группами равновесных конфигураций в этих минимумах. Для обоих изомеров это группа  $C_{\infty v}$ . Нежесткую систему характеризует расширенная точечная группа, учитывающая как движения в локальных минимумах, так и переходы между ними. Поскольку преобразования, задающие переход между неэквивалентными изомерами, заведомо не являются преобразованиями симметрии гамильтониана, то в данном случае расширенная точечная группа относится к числу неинвариантных групп. В связи с этим подчеркнем, что рассмотрение нежестких систем на основе CNPI-группы [8] здесь неприменимо, так как эта группа уже по самому своему определению включает только элементы симметрии гамильтониана (см. раздел 14.7).

Подобную динамику имеют и другие молекулярные системы. Например, гидроксиды  $\text{HOX} / \text{HXO}$ , где  $X = \text{Li, Be, B, Na, Mg, Al}$  [30]. Сюда же относится и целый ряд слабосвязанных комплексов. В частности,  $\text{AgHX} / \text{AgXH}$ , где  $X = \text{F, Cl, Br, I}$  [75]. Характерной чертой всех этих систем является линейность равновесных конфигураций. Поэтому непрерывные аксиальные группы возникают для них и при пренебрежении нежесткими движениями, хотя учет последних, конечно, приводит к расширению таких групп. Однако есть нежесткие молекулярные системы, для которых точечные группы являются всего лишь конечными, в то время как учитывающие нежесткие движения расширенные точечные группы становятся непрерывными аксиальными группами. Понятно, что конечная точечная группа всегда соответствует нелинейной равновесной конфигурации. В рассмотрении такой системы появляется непрерывная аксиальная группа, если анализ экспериментальных данных требует учитывать нежесткие переходы через барьер, соответствующий ее линейной конфигурации. Классическим примером является молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$ , равновесная конфигурация которой в основном электронном состоянии нелинейна и отвечает точечной группе  $C_{2v}$  (см. раздел 8.1). Но для корректного описания имеющихся экспериментальных данных, полученных методами спектроскопии высокого разрешения, существенны переходы через линейную конфигурацию за счет изменения угла между двумя валентными связями OH [58]. Другим примером являются слабосвязанные комплексы вида  $\text{XCO}$ , где  $X = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ . Их рав-

новесная конфигурация нелинейна и отвечает точечной группе  $C_S$  [76]. Однако слабо заторможенное нежесткое движение, связанное с поворотом структуры CO вокруг ее центра масс, переводит систему через линейную конфигурацию.

Итак, список нежестких молекулярных систем, геометрическая симметрия внутренней динамики которых определяется непрерывными аксиальными группами, не только весьма широк, но и включает актуальные в настоящее время объекты исследований.

### 17.1. Система типа HCN / HNC

Рассмотрим сначала классификацию изомеров HCN и HNC, считая их жесткими независимыми молекулами. Построение классификации для линейных молекул с точечной группой  $C_{\infty v}$  имеется в разделе 8.3. Для  $\Gamma_{\text{эл}} = A_1$ ,  $\Gamma_{\text{кол}} = A_1$ ,  $E_1$  она показана в первых двух колонках на рис. 17.1. Реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $D_{\infty}$  группы  $C_{\infty v} \times C_i$ . Возникающий запрет части уровней с малыми значениями  $J$  объясняется тем, что проекция углового момента на ось  $C_{\infty}$  обусловлена только электронно-колебательным движением [4].

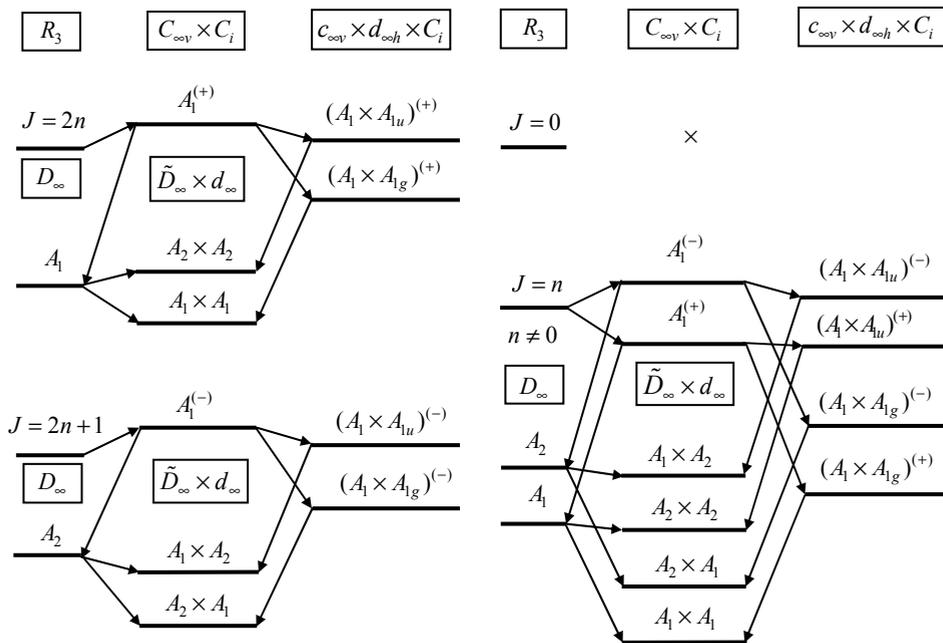


Рис. 17.1. Классификация уровней энергии системы HCN / HNC

для  $\Gamma_{\text{эл}} = A_1$ ,  $\Gamma_{\text{кол}} = A_1$  (слева) и  $\Gamma_{\text{кол}} = E_1$  (справа)

Естественно, нежесткие движения в системе HCN / HNC нельзя представлять как миграцию H при неподвижной структуре CN, так как при этом меняется поло-

жение центра масс системы. Реально таким движениям соответствуют вращения на угол  $\pi$  структуры CN вокруг любой оси, проходящей через ее центр масс ортогонально оси линейаризации. Поэтому расширенная точечная группа записывается в виде

$$F = c_{\infty v} \times d_{\infty h}, \quad (17.1)$$

где группы  $c_{\infty v}$  и  $d_{\infty h} = c_{\infty v} \times c_I$  характеризуют структуры H и CN соответственно. Группа  $c_{\infty v}$  структуры из одного ядра необходима для того, чтобы расширенная точечная группа включала группу  $C_{\infty v}$  как подгруппу. Понятно, что вращения, задающие нежесткие переходы между неэквивалентными изомерами, заведомо не относятся к преобразованиям симметрии гамильтониана. Как следствие,  $F$  является неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана

$$G = c_{\infty v} \times c_{\infty v}. \quad (17.2)$$

Всем элементам группы  $G$  ставится в соответствие тождественная перестановка ядер. В результате для полной координатной волновой функции в группе  $G$  допустимо только представление  $A_1 \times A_1$ . Сшивая группы  $G$  и  $F$  (необходимые корреляции даны в табл. 17.1), имеем для разрешенных мультиплетов нежесткой системы

$$A_1 \times A_{1g}, \quad A_1 \times A_{1u}, \quad (17.3)$$

где индексы  $g$  и  $u$  обозначают симметричное и антисимметричное представления группы  $c_I$ . Из сшивки точечной группы  $C_{\infty v}$  любого изомера и группы  $F$  получаем картину расщеплений уровней при учете нежестких движений, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} = A_1$ ,  $\Gamma_{\text{кол}} = A_1$ ,  $E_1$  на рис. 17.1.

Таблица 17.1

Таблицы корреляции для системы HCN / HNC

$c_{\infty v} \times c_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$\tilde{D}_{\infty} \times d_{\infty}$	$D_{\infty}$
$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	$A_1$	$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	$A_1$
$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1$	$A_2$	$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1$	$A_2$

$c_{\infty v} \times d_{\infty v} \times C_i$	$\tilde{D}_{\infty} \times d_{\infty}$
$(A_1 \times A_{1g})^{(+)}, (A_1 \times A_{2u})^{(-)}$ $(A_2 \times A_{2u})^{(+)}, (A_2 \times A_{1g})^{(-)}$	$A_1 \times A_1$
$(A_2 \times A_{2g})^{(+)}, (A_2 \times A_{1u})^{(-)}$ $(A_1 \times A_{1u})^{(+)}, (A_1 \times A_{2g})^{(-)}$	$A_2 \times A_2$
$(A_1 \times A_{2g})^{(+)}, (A_1 \times A_{1u})^{(-)}$ $(A_2 \times A_{1u})^{(+)}, (A_2 \times A_{2g})^{(-)}$	$A_1 \times A_2$
$(A_2 \times A_{1g})^{(+)}, (A_2 \times A_{2u})^{(-)}$ $(A_1 \times A_{2u})^{(+)}, (A_1 \times A_{1g})^{(-)}$	$A_2 \times A_1$

Поскольку нежесткие движения задаются вращательными операциями, то реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $H$  группы  $F \times C_i$ . Эту подгруппу удастся записать в достаточно простом виде:

$$H = \tilde{D}_\infty \times d_\infty, \quad (17.4)$$

где  $\tilde{D}_\infty = (E \times E, 2c_\phi \times E, \infty u_2 \times Ii)$  изоморфна группе  $D_\infty$  (правые и левые элементы действуют на структуры  $H$  и  $CN$  соответственно), а  $d_\infty$  — вращательная подгруппа группы  $d_{\infty h}$ . Здесь существенно, что операция пространственной инверсии  $i$  задана относительно центра масс системы. Поэтому оси  $\infty u_2 = \infty \sigma_v i$  группы  $\tilde{D}_\infty$  проходят через центр масс системы, в то время как оси  $\infty u_2 = \infty \sigma_v I$  группы  $d_\infty$  проходят через центр масс структуры  $CN$ . На рис. 17.1 хорошо видно, что каждый уровень жесткого изомера расщепляется на два уровня, так как расширенная точечная группа учитывает существование двух изомеров.

Отметим, что в группе (17.4) операция пространственной инверсии  $i$  входит в элементы, не являющиеся вращениями системы как целого (операция  $I$  инвертирует только структуру  $CN$  относительно центра ее масс). Поэтому здесь в отличие от рассмотренных в разделе 16.2 ионных комплексов  $ArH_3^+$  и  $ArD_3^+$  нельзя упростить расширенную точечную группу (17.1), опуская в ней группу  $c_{\infty v}$  структуры из одного ядра. Поэтому приходится работать с полной вращательной группой (17.4). Аналогичная ситуация имеет место для молекулы  $LiReO_4$  [77].

Эффективный оператор любой физической величины, характеризующей молекулярную систему, относится к представлению  $[1] \times [1] \times [1]$  группы  $\pi_1 \times \pi_1 \times \pi_1$  и, как следствие, к представлениям (17.3) группы  $F$ . Переходя к группе  $H$ , имеем представления

$$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2 \quad (17.5)$$

для величин, инвариантных относительно операции  $i$ , и представления

$$A_2 \times A_1, A_1 \times A_2 \quad (17.6)$$

для величин, меняющих знак при ее действии. То есть эффективный гамильтониан преобразуется согласно (17.5), а эффективный оператор электродипольного момента — согласно (17.6). Наличие для гамильтониана несимметричного представления обусловлено тем, что нежесткие движения относятся к необменному типу. Поэтому матрица гамильтониана для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму лишь двух блоков с типами симметрии

$$(A_1 \times A_1, A_2 \times A_2), (A_2 \times A_1, A_1 \times A_2), \quad (17.7)$$

через которые легко записываются электродипольные правила отбора:

$$(A_1 \times A_1, A_2 \times A_2) \leftrightarrow (A_2 \times A_1, A_1 \times A_2). \quad (17.8)$$

### 17.2. Комплексы типа ХСО

Показанная на рис. 17.2 равновесная конфигурация комплекса ХСО, где  $X = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$ , близка к Т-образной форме и отвечает точечной группе  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Можно считать, что нелинейная равновесная конфигурация является результатом искажения высокосимметричной линейной конфигурации. Слабо заторможенное нежесткое движение, заключающееся в повороте структуры СО вокруг ее центра масс в плоскости  $yz$ , переводит систему через линейную конфигурацию, восстанавливая в результате аксиальную симметрию внутренней динамики. Этот вывод сразу следует из геометрии задачи. Поэтому группа симметрии гамильтониана нежесткого комплекса ХСО записывается в виде (17.2), где теперь левая и правая группы  $c_{\infty v}$  характеризуют структуры Х и СО соответственно.

Задаваемая выражением (17.1) неинвариантная группа  $F$  отличается от группы (17.2) тем, что в явном виде учитывает наличие двух неэквивалентных изомеров. Тем самым энергетические уровни разделяются на две части. Хотя эти части и связаны взаимодействием, такое деление логично для спектра системы HCN / HNC. Но в потенциале внутреннего вращения структуры СО в комплексе ХСО нет точек минимумов, отвечающих независимым изомерам. Если не требуется разделять энергетические уровни на части, то группы  $G$  в виде (17.2) достаточно для описания внутренних движений комплекса. Здесь следует отметить, что равновесная конфигурация, отвечающая минимуму эффективного потенциала с симметричным расположением структуры СО относительно плоскости  $xz$ , может быть также получена вращением без барьера исходной равновесной конфигурации на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$ . Наличие такого минимума учитывается аксиальной симметрией задачи о спектре одного изомера.

Поскольку нежесткие движения задаются вращательными операциями, то реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $H$  группы  $G \times C_i$ . Эту подгруппу удастся представить в виде

$$H = (c_{\infty} \times c_{\infty}) \wedge U_2, \quad (17.9)$$

где элементы группы  $U_2 = (E, U_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i)$  действуют на комплекс в целом. Как уже отмечалось, группа  $c_{\infty v}$  структуры из одного ядра необходима в (17.2) для того, чтобы расширенная точечная группа включала группу  $C_{\infty v}$  как подгруппу. При этом сшивка группы  $c_{\infty v}$  с группой перестановок  $\pi_1$  этого ядра дает тривиальный вклад вида  $A_1$  в мультиплет нежесткого комплекса. В данном случае эту часть поведения мультиплета можно опустить, что ведет к замене группы (17.2) на  $C_{\infty v}$  и группы (17.9) на  $D_{\infty}$ . Такие замены возможны потому, что операция  $i$  входит в

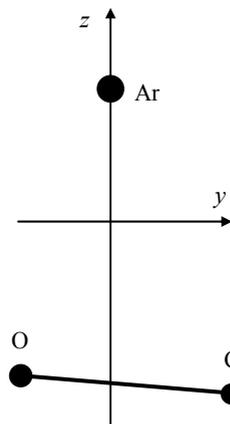


Рис. 17.2. Равновесная конфигурация комплекса ХСО

(17.9) только в элементы вращения комплекса как целого (см. раздел 16.2). В результате построение классификации аналогично случаю жестких молекул HCN и HNC. Поскольку реальная структура энергетических уровней описывается группой  $D_\infty$ , то эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_1$  этой группы, а эффективный оператор электродипольного момента — к представлению  $A_2$ . Соответственно, электродипольные правила отбора имеют вид (8.47). Появление в описании нежесткого комплекса непрерывной группы  $C_{\infty v}$  вместо конечной группы  $C_S$  для жесткого комплекса говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учете нежесткого перехода. Детально этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

### 17.3. Нежесткая молекула воды $H_2O$

Жесткая молекула воды  $H_2O$  рассматривалась в разделе 8.1. Ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $C_{2v}$ . Однако имеются многочисленные экспериментальные данные, полученные методами спектроскопии высокого разрешения, для которых требуется учитывать возбуждения по углу между валентными связями ОН выше барьера, соответствующего линейной конфигурации молекулы [58]. То есть описание должно принимать во внимание нежесткие переходы через такую конфигурацию. Наличие переходов целиком связано с искажением равновесной конфигурации от максимально возможной симметрии с непрерывной аксиальной группой  $D_{\infty h}$  до реально наблюдаемой с группой  $C_{2v}$ . Поэтому их учет ведет к восстановлению аксиальной симметрии внутренней динамики. Этот вывод несложно сделать из геометрии задачи. Существенно, что нежесткие переходы не приводят здесь к расщеплению уровней, поскольку конечная конфигурация перехода может быть получена из исходной также вращением молекулы как целого без барьера на угол  $\pi$  вокруг оси линеаризации. То есть нежесткий переход не переводит молекулу  $H_2O$  в независимый локальный минимум. В методах цепочки групп это учитывается автоматически.

Появление в описании нежесткой молекулы непрерывной группы  $D_{\infty h}$  вместо конечной группы  $C_{2v}$  для жесткой молекулы говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учете нежестких переходов. Действительно, группа  $C_{2v}$  приводит к разбиению  $3 + 3$  на вращательные и колебательные степени свободы, в то время как группа  $D_{\infty h}$  — к разбиению  $2 + 4$  (см. приложение IV). Именно к перестройке колебательно-вращательного конфигурационного пространства и сводится здесь роль нежестких переходов, что и должно лежать в основе построения корректного описания.

Сшивая группу  $\pi_2$  перестановок ядер водорода с группой  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_I$  (необходимые корреляции даны в табл. 17.2), получаем для нежесткой молекулы  $H_2O$  следующие разрешенные мультиплеты:

$$1A_{1g}, 3A_{1u}. \quad (17.10)$$

Далее типы симметрии базисных функций отдельных внутренних движений сшиваем с типами симметрии формируемых на их основе разрешенных мультиплетов аналогично (8.48). В итоге получаем классификацию уровней энергии нежесткой

Таблица 17.2

Таблицы корреляции для нежесткой молекулы воды  $H_2O$ 

$\pi_2$	$D_{\infty h}$	$D_\infty$	$D_{\infty h}$	$H_2 \times D_\infty$	$D_{\infty h} \times C_i$
[2]	$A_{1g}$	$A_1$	$A_{1g}, A_{2u}$	$A_{1s}$	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)}$
$[1^2]$	$A_{1u}$	$A_2$	$A_{1u}, A_{2g}$	$A_{1a}$	$A_{1g}^{(-)}, A_{2u}^{(+)}$
—	$A_{2g}$	$E_1$	$E_{1g}, E_{1u}$	$A_{2s}$	$A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$
—	$A_{2u}$	$E_2$	$E_{2g}, E_{2u}$	$A_{2a}$	$A_{2g}^{(-)}, A_{1u}^{(+)}$
—	$E_{1g}$	$E_3$	$E_{3g}, E_{3u}$	$E_{1s}$	$E_{1g}^{(+)}, E_{1u}^{(-)}$
—	$E_{1u}$	$E_4$	$E_{4g}, E_{4u}$	$E_{1a}$	$E_{1g}^{(-)}, E_{1u}^{(+)}$
...	...	...	...	...	...

Примечание. Для группы  $\pi_2$  даны координатные схемы Юнга.

молекулы  $H_2O$ , показанную для  $\Gamma_{эл} = A_{1g}$ ,  $\Gamma_{кол} = A_{1g}, E_{1u}$  на рис. 17.3. Инверсионные дублеты в спектре отсутствуют, и реальная структура уровней описывается подгруппой  $H_2 \times D_\infty$  группы  $D_{\infty v} \times C_i$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $H_2 = (E, Ii)$  обозначаются  $s$  и  $a$ . Согласно (17.10) для полной координатной функции в группе  $H_2 \times D_\infty$  допустимы только представления

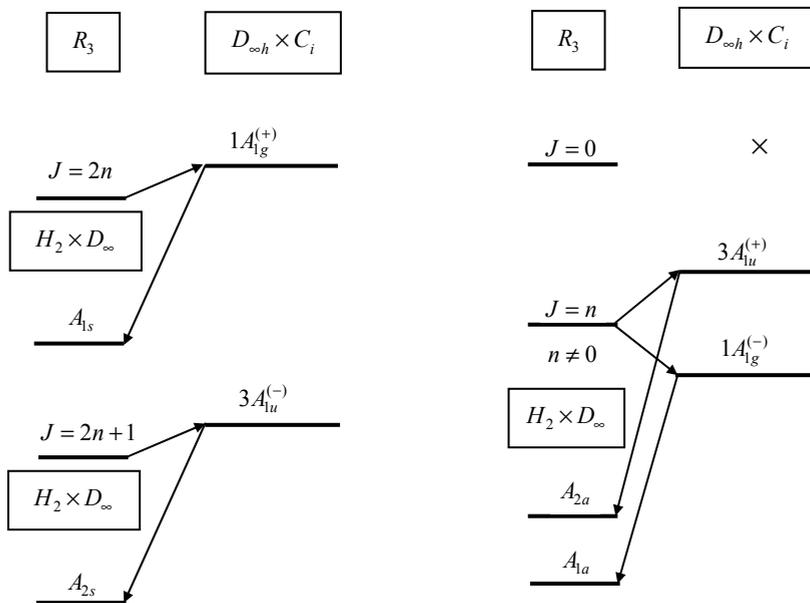
$$A_{1s}, A_{1a}, A_{2s}, A_{2a}. \quad (17.11)$$

Заметим, что для заданного вибронного состояния возможно только одно представление группы  $H_2$  ( $s$  для состояния  $g$ -типа и  $a$  для состояния  $u$ -типа). Запрет части уровней с малыми значениями  $J$  объясняется тем, что проекция углового момента на ось  $C_\infty$  аналогично случаю линейной молекулы обусловлена лишь электронно-колебательным движением. Ясно, что угловой момент не может быть меньше своей проекции, которая отлична от нуля в вырожденных электронно-колебательных состояниях и учитывается типами симметрии в  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол}$ .

Легко получить, что эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_{1s}$  группы  $H_2 \times D_\infty$ , а эффективный оператор электродипольного момента — к представлению  $A_{1a}$ . Поэтому электродипольные правила отбора имеют вид

$$A_{1s} \leftrightarrow A_{1a}, A_{2s} \leftrightarrow A_{2a}. \quad (17.12)$$

Отсюда, в частности, следует, что электродипольные переходы в пределах одного вибронного состояния невозможны. Заметим, что при рассмотрении жесткой молекулы на основе группы  $C_{2v}$  подобный запрет отсутствует. Но здесь нет противоречия, так как в этих двух моделях различно разбиение на колебательные и вращательные степени свободы.



**Рис. 17.3.** Классификация уровней энергии нежесткой молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  для  $\Gamma_{\text{эл}} = A_{1g}$ ,  $\Gamma_{\text{кол}} = A_{1g}$  (слева) и  $E_{1u}$  (справа)

В группе  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$  основное электронное состояние молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  принадлежит полностью симметричному представлению  $A_{1g}$ , а четыре колебательные степени свободы принадлежат представлениям (см. приложение IV):

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq A_{1g} + A_{1u} + E_{1u}, \quad (17.13)$$

где одномерные представления относятся к валентным колебаниям, а двумерное представление — к изгибному колебанию. При переходе к группе  $H_2 \times D_{\infty}$  имеем для электронного состояния тип  $A_{1s}$ , а для колебательных мод

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq A_{1s} + A_{2a} + E_{1a}. \quad (17.14)$$

Рассмотрим спектр, соответствующий в модели жесткой молекулы основному колебательному состоянию. Он целиком определяется модой  $E_{1a}$ ,  $\nu$ -кратное возбуждение которой задается симметрической степенью  $[E_{1a}]^{\nu}$  (см. раздел 2.5). Ее разложение по неприводимым представлениям группы  $H_2 \times D_{\infty}$  показано в табл. 17.3. Интересующие нас уровни задаются последовательностью

$$(0, A_{1s}), (1, E_{1a}), (2, E_{2s}), (3, E_{3a}), (4, E_{4s}), \dots, \quad (17.15)$$

где числа перед обозначениями представлений являются значениями индекса возбуждения  $\nu$ .

Таблица 17.3

**Разложение симметрической степени  $[E_{1a}]^v$   
по неприводимым представлениям группы  $H_2 \times D_\infty$**

$[E_{1a}]^v$	$H_2 \times D_\infty$
$v = 0$	$A_{1s}$
1	$E_{1a}$
2	$E_{2s} + A_{1s}$
3	$E_{3a} + E_{1a}$
4	$E_{4s} + E_{2s} + A_{1s}$
...	...

Базисный колебательный набор ортов  $|l\rangle$  для уровней в последовательности (17.15) задается неприводимыми представлениями группы  $C_\infty$ :

$$C_\phi^{(z)} |l\rangle = \exp(il\phi) |l\rangle. \quad (17.16)$$

Оси  $x, y, z$  связанной с молекулой ПСК фиксированы относительно эффективного потенциала ядер (см. раздел 14.4), причем ось  $z$  совпадает с осью линеаризации молекулы. Группу  $D_\infty$  можно представить как

$$D_\infty = C_\infty \wedge U_2, \quad (17.17)$$

где  $U_2 = (E, U_2^{(x)})$ . Из свойств полупрямого произведения следует

$$U_2^{(x)} |0\rangle = a |0\rangle, \quad U_2^{(x)} |l\rangle = b | -l\rangle, \quad (17.18)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Для последовательности (17.15) надо выбрать  $a = 1$  (значение  $b$  всегда можно положить равным 1) и потребовать, чтобы

$$Ii |l\rangle = (-1)^l |l\rangle. \quad (17.19)$$

Тогда орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_{1s}$  группы  $H_2 \times D_\infty$ , а орты  $|\pm l\rangle$  — к представлениям  $E_{ls}$  и  $E_{la}$  (при четном и нечетном  $l$  соответственно). Заметим, что другие последовательности в табл. 17.3 задают уровни, соответствующие в модели жесткой молекулы возбужденным колебательным состояниям изгибной моды. Например, для первого изгибного состояния имеем последовательность

$$(2, A_{1s}), (3, E_{1a}), (4, E_{2s}), \dots$$

Поведение вращательных ортов относительно преобразований группы  $D_\infty$  хорошо известно [4]:

$$C_\phi^{(z)} |J, k\rangle = \exp(-ik\phi) |J, k\rangle, \quad U_2^{(x)} |J, k\rangle = (-1)^J |J, -k\rangle. \quad (17.20)$$

Что касается операции  $Ii$ , то ее действие на любые вращательные величины эквивалентно тождественной операции.

Используя соотношения (17.16), (17.18)—(17.20), легко получить колебательно-вращательные орты, соответствующие представлениям (17.11) группы  $H_2 \times D_\infty$ . В табл. 17.4 дано разбиение этих ортов по неприводимым представлениям группы  $D_\infty$ . Переход к группе  $H_2 \times D_\infty$  легко осуществляется с помощью соотношения (17.19). Важно, что все допустимые орты содержат лишь произведения  $|J, k\rangle|l\rangle$ , для которых  $k=l$ . То есть данное построение учитывает, что проекция углового момента на ось  $z$  целиком обусловлена колебательным движением. Соответственно,  $l$  можно интерпретировать как квантовое число проекции колебательного момента на эту ось. Значение  $a=1$  в (17.18) и соотношение (17.19) выбирались исходя из согласования свойств симметрии колебательно-вращательных ортов с классификацией энергетических уровней.

Таблица 17.4

**Разбиение колебательно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $D_\infty$**

$D_\infty$	Базисные орты
$A_1$	$ J, 0\rangle 0\rangle$ , $J$ — четное $( J, l\rangle l\rangle + \omega J, -l\rangle -l\rangle)/\sqrt{2}$ , $l \neq 0$
$A_2$	$ J, 0\rangle 0\rangle$ , $J$ — нечетное $( J, l\rangle l\rangle - \omega J, -l\rangle -l\rangle)/\sqrt{2}$ , $l \neq 0$

Примечание.  $\omega = (-1)^J$ .

Полный набор самосопряженных колебательных операторов построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{I}$ . Требуется найти представление алгебры Ли вида (7.27) в пространстве ортов  $|l\rangle$  (верхняя граница по числу  $|l|$  равна числу рассматриваемых возбуждений  $\nu$ ). Пусть  $l_3$  — диагональный оператор в пространстве ортов  $|l\rangle$  с собственными значениями  $l$ , а  $l_\pm = l_1 \pm il_2$  — повышающий и понижающий операторы:

$$l_+|l\rangle = \sqrt{(v-l)(v+l+1)}|l+1\rangle, \quad l_-|l\rangle = \sqrt{(v+l)(v-l+1)}|l-1\rangle. \quad (17.21)$$

Из свойств симметрии ортов  $|l\rangle$  при преобразованиях группы  $H_2 \times D_\infty$  и операции обращения времени

$$T|l\rangle = |-l\rangle \quad (17.22)$$

следует, что оператор  $l_3$  относится к представлению  $A_{2s}$  этой группы и  $l$ -нечетен, а операторы  $l_\pm$  — к представлению  $E_{1a}$  (преобразуются аналогично векторам  $|\pm 1\rangle$ ) и  $Tl_+T = l_-$ . На основе образующих операторов выписывается полный набор неза-

висимых самосопряженных колебательных операторов с указанием их свойств симметрии, причем операторы такого набора могут включать произведения компонент **I** суммарной степени не выше  $2\nu$ .

Допустимые вклады в эффективный гамильтониан дают следующие колебательно-вращательные структуры:

$$(A_{1s})_{\text{кол}} \times (A_{1s})_{\text{вр}}, \quad (E_{2ls})_{\text{кол}} \times (E_{2ls})_{\text{вр}}, \quad (17.23)$$

где  $l = 1, 2, \dots, \nu$ . Поскольку гамильтониан  $t$ -четен, получаем для него следующее выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} c_{2p,2s,2t} J^{2p} (l_3^{2s} l_+^{2t} J_+^{2t} + J_-^{2t} l_-^{2t} l_3^{2s}), \quad (17.24)$$

где  $p + s + t = n$ , а  $c_{2p,2s,2t}$  — спектроскопические константы. Здесь дополнительно учтено, что в пространстве допустимых базисных ортов оператор  $J_z$  эквивалентен оператору  $l_3$ . Легко видеть, что действие гамильтониана (17.24) на базисные орты не нарушает условия  $k = l$ . В модели жесткой молекулы аналог такого гамильтониана включает только операторы углового момента в ПСК:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} c_{2p,2s,2t} J^{2p} (J_z^{2s} J_+^{2t} + J_-^{2t} J_z^{2s}), \quad (17.25)$$

причем ось  $z$  лежит в плоскости молекулы ортогонально оси  $C_2$  группы  $C_{2v}$ . Отличие между (17.24) и (17.25) заключается в том, что в гамильтониане нежесткой молекулы дополнительно содержатся операторы  $l_{\pm}$ . Так как  $l = k$ , то это ведет в описании к изменению зависимостей от квантового числа  $k$ .

Легко выписать и выражения для генераторов унитарных преобразований, приводящих гамильтониан (17.24) к редуцированному виду. Симметрия генераторов в группе  $H_2 \times D_{\infty}$  аналогична гамильтониану, но они  $t$ -нечетны. Поэтому для семейства генераторов получаем

$$is_{2p,2s+1,2t+2} J^{2p} (l_3^{2s+1} l_+^{2t+2} J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2} l_-^{2t+2} l_3^{2s+1}), \quad (17.26)$$

где  $s_{2p,2s+1,2t+2}$  — вещественные феноменологические константы.

Компонента  $\mu_{\alpha}$  оператора электродипольного момента по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.62). Направляющие косинусы относятся к следующим представлениям группы  $H_2 \times D_{\infty}$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_{2s}, \quad (\lambda_{\alpha x}, \lambda_{\alpha y}) \rightarrow E_{1s}. \quad (17.27)$$

Для сильнейших электродипольных переходов можно пренебречь зависимостью в (8.62) от операторов углового момента. Тогда вклады в электродипольный момент формируются единственной структурой

$$(E_{1a})_{\text{кол}} \times (E_{1s})_{\text{вр}}. \quad (17.28)$$

Учитывая, что электродипольный момент  $t$ -четен, получаем для него

$$\mu_{\alpha} = d^{(xy)} (\lambda_{\alpha+} I_{+} + I_{-} \lambda_{\alpha-}), \quad (17.29)$$

где  $d^{(xy)}$  — вещественная константа, а  $\lambda_{\alpha\pm} = \lambda_{\alpha x} \mp i\lambda_{\alpha y}$  — повышающий и понижающий операторы по числу  $k$ . То есть электродипольные переходы, обусловленные  $z$ -компонентой электродипольного момента, в данном приближении отсутствуют. Это согласуется с рассмотрением в модели жесткой молекулы, для которой сильнейшие вращательные переходы обусловлены постоянной компонентой электродипольного момента вдоль оси  $C_2$ , ортогональной оси  $z$ . Наконец, отметим, что действие оператора (17.29) на базисные орты не нарушает условие  $k = l$ .

Понятно, что полученное описание полностью применимо также к спектру, соответствующему в модели жесткой молекулы произвольному колебательному состоянию (в том числе для возбужденных валентных колебаний). Единственное ограничение связано с тем, что каждое такое состояние рассматривается изолированно. Однако используемый подход позволяет снять это ограничение и распространить описание на всю совокупность интересующих нас колебательных состояний (см. раздел 20.3).

#### 17.4. Некоторые выводы

1. Нежесткие молекулярные системы, в описании геометрической симметрии внутренней динамики которых появляются непрерывные аксиальные группы, можно разделить на два типа. К первому типу относятся системы с линейными равновесными конфигурациями. Для них непрерывные аксиальные группы возникают и при пренебрежении нежесткими движениями, хотя учет последних, конечно, приводит к расширению такой группы. Ко второму типу относятся нежесткие системы с нелинейными равновесными конфигурациями и, соответственно, с конечными точечными группами. При этом учитывающие нежесткие движения расширенные точечные группы становятся уже непрерывными аксиальными группами. Это происходит в том случае, если анализ экспериментальных данных требует учитывать нежесткие переходы через барьер, соответствующий линейной конфигурации системы.

2. Появление в описании нежесткой молекулы  $H_2O$  непрерывной аксиальной группы вместо конечной точечной группы для жесткой молекулы говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учете нежестких переходов. В частности, конечная точечная группа приводит к разбиению  $3 + 3$  на вращательные и колебательные степени свободы, в то время как непрерывная аксиальная группа — к разбиению  $2 + 4$ . Именно перестройка колебательно-вращательного конфигурационного пространства является здесь важнейшим следствием учета нежестких переходов.

## Глава 18

### МОЛЕКУЛЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ИЗОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ В ОДНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

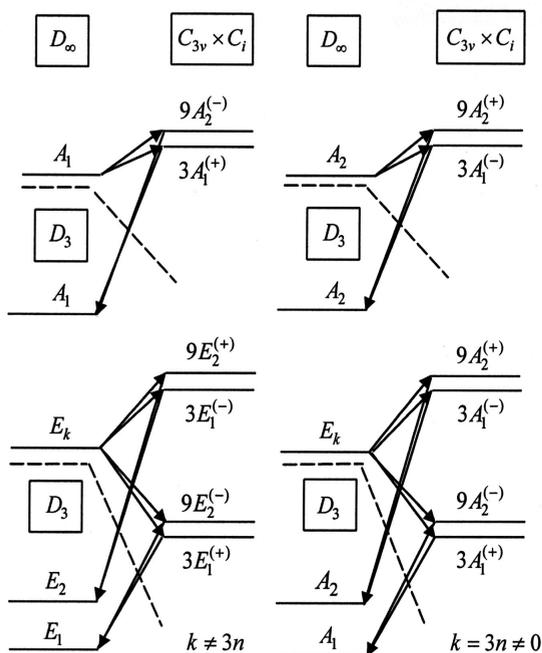
#### 18.1. Искаженная молекулярная система

Существует очень широкий класс нежестких молекулярных систем, для которых необходимо учитывать переходы между их различными изомерными формами. Простым примером такой системы является частично дейтерированная разновидность  $\text{CH}_2\text{DOH}$  молекулы метанола. В ее основном электронном состоянии торсионное движение изотопически искаженного метильного волчка по-прежнему смешивает три равновесные конфигурации. Но теперь две из них являются стереоизомерами с точечной группой  $C_1$  и соответствуют положению ядра D слева и справа от плоскости структуры  $\text{COH}$ , а третья с точечной группой  $C_S$  имеет ядро D в плоскости  $\text{COH}$ . То есть можно говорить о различных изомерных формах этой молекулы, связанных нежесткими переходами. Описание внутренней динамики разновидности  $\text{CH}_2\text{DOH}$  молекулы метанола будет строиться как искажение соответствующего описания ее изотопически симметричной разновидности  $\text{CH}_3\text{OH}$  с энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями. Это означает, что определяемая выражением (9.3) инвариантная расширенная точечная группа, характеризующая внутреннюю динамику с учетом торсионного движения в молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$ , используется в том же качестве и для молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$ , но уже как неинвариантная группа. В связи с этим мы будем называть разновидность  $\text{CH}_2\text{DOH}$  *искаженной молекулярной системой*. Появление при ее описании неинвариантной группы понятно, так как операции группы симметрии гамильтониана не могут связывать различные изомерные формы молекулы. Интересно, что такой подход впервые позволил решить задачу о ядерных статистических весах энергетических уровней подобных систем. Хотя это классическая задача для методов симметрии, но ее нетривиальность здесь подчеркивает тот очевидный факт, что ядерные статистические веса стационарных состояний изомеров, вообще говоря, различны.

Продемонстрируем предлагаемый подход на простом примере описания вращательного спектра изотопической разновидности  $\text{NH}_2\text{D}$  жесткой молекулы аммиака. Заметим, что в данном случае хорошо известен правильный ответ. Изотопически симметричная разновидность  $\text{NH}_3$  молекулы аммиака рассматривалась в разделе 8.1. При переходе к искаженной разновидности  $\text{NH}_2\text{D}$  предположим, что происходящие изменения в качественном анализе не зависят от соотношения масс ядер H и D, а определяются самим фактом наличия только двух тождественных ядер H вместо прежних трех. Тогда точечная группа  $C_{3v}$  молекулы  $\text{NH}_3$  сохраняется при переходе к молекуле  $\text{NH}_2\text{D}$  как неинвариантная группа, в которой подгруппой симметрии гамильтониана является точечная группа  $C_S = (E, \sigma)$ . Из шивки групп  $\pi_1^D \times \pi_2^H$  и  $C_{3v}$  получаем для разрешенных координатных мультиплетов

$$3A_1, 9A_2, 3E_1, 9E_2, \quad (18.1)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  представления  $E$  переходят соответственно в представления  $A'$  и  $A''$  при редукции группы  $C_{3v}$  на подгруппу  $C_s$ . Наличие разных ядерных статистических весов у этих компонент является частным случаем положения, что координатные вырождения и ядерные статистические веса энергетических уровней определяются группой симметрии гамильтониана. То есть каждый уровень типа  $E$  расщепляется на два подуровня. Описывающая реальную структуру энергетических уровней вращательная группа  $D_3$  также становится неинвариантной группой, а ее представление  $E$  определяет два энергетически различных уровня. Им соответствуют компоненты  $E_1$  и  $E_2$ , переходящие в представления  $A$  и  $B$  при редукции группы  $D_3$  на ее подгруппу симметрии гамильтониана  $C_2 = (E, \sigma_i)$ . На рис. 18.1 приведена модификация показанной на рис. 8.3 классификации вращательных уровней жесткой молекулы  $\text{NH}_3$  при переходе к ее изотопической разновидности  $\text{NH}_2\text{D}$ .



**Рис. 18.1.** Классификация вращательных уровней изотопической разновидности  $\text{NH}_2\text{D}$  жесткой молекулы аммиака

Эффективные операторы физических величин принадлежат координатной схеме Юнга [1]  $\times$  [2] группы  $\pi_1^D \times \pi_2^H$ . Сшивая группы  $\pi_1^D \times \pi_2^H$  и  $C_{3v}$ , получаем для таких операторов возможные типы симметрии  $A_1$  и  $E_1$  при преобразованиях неинвариантной группы  $C_{3v}$ . Наконец, сшивка групп  $C_{3v} \times C_i$  и  $D_3$  дает в рамках последней типы симметрии

$$A_1, E_1 \quad (18.2)$$

для величин, инвариантных относительно операции пространственной инверсии  $i$ , и

$$A_2, E_2 \quad (18.3)$$

для величин, меняющих знак при ее действии. Возникновение отдельных компонент неприводимого представления  $E$  не следует рассматривать как противоречие, так как эти компоненты смешиваются при преобразованиях неинвариантного (или необменного) типа, меняющих одновременно положение плоскости отражения точечной группы  $C_S$ .

Таким образом, для эффективного вращательного гамильтониана в группе  $D_3$  допустимы типы преобразований (18.2). Причем наличие неинвариантного типа  $E_1$  и приводит к искажению картины описания, соответствующей симметричному волчку с точечной группой  $C_{3v}$ . Простое построение показывает, что искаженная картина полностью эквивалентна описанию жесткой молекулы типа асимметричного волчка с точечной группой  $C_S$ . Включение в рассмотрение вырожденных колебательных состояний группы  $C_{3v}$  означает учет резонансных взаимодействий для квазивырожденной совокупности состояний, возникающей при редукции группы  $C_{3v}$  на  $C_S$ . Но преимущества схемы описания с введением искажения для жестких молекул невелики. Здесь играет роль тот факт, что в любой схеме описания в качестве неинвариантной группы неявно используется трехмерная группа вращений  $R_3$  в ПСК, задающая полный набор ортов  $|J, k\rangle$  во вращательном пространстве.

То есть предлагаемый подход основывается на особой роли в качественном анализе высокосимметричной молекулярной системы. Отметим, что роль такой системы, по-видимому, важна и при аналитическом решении уравнений движения. В качестве подтверждения можно указать на сделанные в [78] расчеты энергии связи различных форм четырехчастичных мезомолекул.

## 18.2. Молекула метанола $\text{CH}_2\text{DOH}$

Описание торсионных переходов между тремя энергетически эквивалентными конфигурациями изотопически симметричной разновидности  $\text{CH}_3\text{OH}$  молекулы метанола приведено в разделе 9.2. При переходе к молекуле  $\text{CH}_2\text{DOH}$  расширенная точечная группа  $G_{12} = c_{3v} \times c_S$ , учитывающая торсионное движение в молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$ , становится неинвариантной группой. Действительно, в группе  $c_{3v}$  лишь отражение в плоскости, меняющее ядра H местами, имеет аналог в группе перестановок тождественных ядер  $\pi_1^D \times \pi_2^H$  искаженного метильного волчка. Поэтому в группе  $G_{12}$  подгруппой симметрии гамильтониана является  $G_H = c_S \times c_S$ . Из сшивки групп  $\pi_1^D \times \pi_2^H \times \pi_1$  и  $G_H$  (необходимые корреляции даны в табл. 18.1) следует, что полная координатная волновая функция может относиться к следующим неприводимым представлениям последней:

$$6(A' \times A'), \quad 18(A'' \times A'). \quad (18.4)$$

Сшивая теперь группы  $G_H$  и  $G_{12}$ , получаем такие разрешенные координатные мультиплеты молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$  при учете торсионного движения:

$$6(A_1 \times A'), \quad 18(A_2 \times A'), \quad 6(E_1 \times A'), \quad 18(E_2 \times A'), \quad (18.5)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  представления  $E$  переходят соответственно в представления  $A'$  и  $A''$  при редукции группы  $c_{3v}$  на подгруппу симметрии гамильтониана  $c_S$ .

Таблицы корреляции  
для асимметричной разновидности  $\text{CH}_2\text{DOH}$  молекулы метанола

$\pi_1^D \times \pi_2^H \times \pi_1$	$c_S \times c_S$
$[1] \times [2] \times [1]$	$A' \times A'$
$[1] \times [1^2] \times [1]$	$A'' \times A'$

$c_S \times c_S$	$c_{3v} \times c_S$
$A' \times A'$	$A_1 \times A', E \times A'$
$A'' \times A'$	$A_2 \times A', E \times A'$

$H_6$	$c_{3v} \times c_S \times C_i$
$A_1$	$(A_1 \times A')^{(+)}, (A_2 \times A')^{(-)}$
$A_2$	$(A_2 \times A')^{(+)}, (A_1 \times A')^{(-)}$
$E$	$\left( \begin{array}{l} E_1 \\ E_2 \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} (E_1 \times A')^{(+)}, (E_2 \times A')^{(-)} \\ (E_2 \times A')^{(+)}, (E_1 \times A')^{(-)} \end{array} \right) (E \times A')^{(\pm)}$

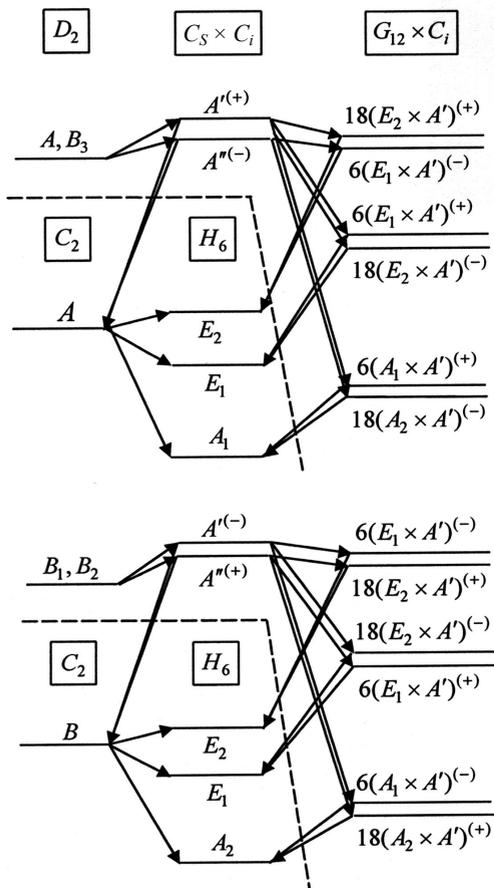


Рис. 18.2. Классификация торсионно-вращательных уровней изотопической разновидности  $\text{CH}_2\text{DOH}$  молекулы метанола

Реальную структуру энергетических уровней описывает вращательная подгруппа  $H_6$  группы  $G_{12} \times C_i$ . Эта подгруппа также является инвариантной группой, и ее представление  $E$  определяет два энергетически различных уровня.

На рис. 18.2 приведена модификация показанной на рис. 9.4 классификации энергетических уровней нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  при переходе к ее изотопической разновидности  $\text{CH}_2\text{DOH}$ . Ядерные статистические веса для представлений группы  $C_5$  на рис. 18.2 отсутствуют, так как в этом приближении имеется более одного их набора, что связано с реализацией различных точечных групп для изолированных равновесных конфигураций молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$ . Имеется три независимые конфигурации — некоторая опорная и две получаемые из нее с помощью задающих торсионное движение операций  $c_3^1 \times E$  и  $c_3^2 \times E$  группы  $H_3$ . В качестве опорной выберем конфигурацию с точечной группой  $C_s$ . Две другие являются стереоизомерами с точечной группой  $C_1$ . Естественно, что качественное описание не должно зависеть от величины барьера торсионного движения. Поэтому

ядерные статистические веса в пределе непроницаемого барьера должны переходить в хорошо известные выражения, определяемые тремя жесткими молекулами. Поскольку энергетические уровни стереоизомеров совпадают, легко убедиться в правильности такого предельного перехода.

Базисные торсионно-вращательные функции молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$  строятся подобно молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$ , для которой их разбиение по неприводимым представлениям группы  $H_6$  показано в табл. 9.3. Заметим только, что в данном случае компонентам  $E_1$  и  $E_2$  представления  $E$  принадлежат энергетически различные уровни, причем эти компоненты зависят от выбора плоскости симметрии гамильтониана в группе  $c_{3v}$ . Эта плоскость делокализуется в процессе торсионного движения, но пространство волновых функций и заданные в нем операторы физических величин могут быть выписаны при любом ее положении. Наиболее удобно выбрать положение  $\sigma^{(y^z)}$ , соответствующее опорной конфигурации. Тогда подгруппой симметрии гамильтониана в группе  $H_6$  является группа  $C_2 = (E, C_2^{(x)})$ . При этом  $C_2^{(x)}E_1 = E_1$  и  $C_2^{(x)}E_2 = -E_2$ , что соответствует определению компонент в табл. 9.3.

Эффективные операторы физических величин принадлежат координатной схеме Юнга  $[1] \times [2] \times [1]$  группы  $\pi_1^D \times \pi_2^H \times \pi_1$ . Из сшивки групп  $\pi_1^D \times \pi_2^H \times \pi_1$  и  $G_{12}$  получаем для таких операторов возможные типы симметрии  $A_1$  и  $E_1$  при преобразованиях неинвариантной группы  $G_{12}$ . Далее сшивка групп  $G_{12} \times C_i$  и  $H_6$  дает в рамках последней типы преобразований  $A_1, E_1$  и  $A_2, E_2$  соответственно для величин, инвариантных относительно операции пространственной инверсии  $i$  и меняющих знак при ее действии. Торсионные части операторов физических величин строятся аналогично молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$  на основе оператора координатного спина  $e$ . Свойства симметрии полного набора независимых торсионных операторов указаны в табл. 9.4.

Для торсионно-вращательного гамильтониана в группе  $H_6$  допустимы типы преобразований  $A_1$  и  $E_1$ . Наличие здесь неинвариантного типа  $E_1$  и приводит к искажению картины описания, имеющей место для молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Поскольку вращательные операторы реализуют в группе  $H_6$  лишь представления  $A_1$  и  $A_2$ , то для эффективного гамильтониана возможны следующие четыре торсионно-вращательные структуры:

$$\begin{aligned} & (A_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, \\ & (E_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (E_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (18.6)$$

Таким образом, по сравнению с приведенными в выражении (9.15) структурами для торсионно-вращательного гамильтониана молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  появились две дополнительные структуры, обусловленные тем, что группа  $H_6$  теперь неинвариантная. В результате для торсионно-вращательного гамильтониана молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$  получаем следующее общее выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_3)} + H_{2n+1}^{(B_1)} + H_{2n+1}^{(B_2)} + H_{2n+2}^{(B_1)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+3}^{(A)} + H_{2n+1}^{(B_3)} \right), \quad (18.7)$$

где верхний индекс определяет тип неприводимого представления группы  $D_2$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента

в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. При записи выражения (18.7) учтено, что гамильтониан  $t$ -четен. Первые четыре типа вкладов имеются и в выражении (9.17) для изотопически симметричной разновидности метанола. Однако для них расширяются наборы спиновых операторов:

$$\begin{aligned}\hat{c} &= c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2 + c^{(3)}(e_+ + e_-) + c^{(4)}(e_+^2 + e_-^2), \\ \hat{d} &= d^{(1)}e_3 + d^{(2)}[e_3, e_+ + e_-]_+.\end{aligned}\quad (18.8)$$

Для оставшихся четырех типов вкладов в (18.7) получаем

$$H_{2n+2}^{(B_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{f}_{2p,2s,2t+2} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2}), \quad (18.9)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{f}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (18.10)$$

$$H_{2n+3}^{(A)} = \sum_{p,s,t} i\hat{g}_{2p,2s+1,2t+2} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2}), \quad (18.11)$$

$$H_{2n+1}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (18.12)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие торсионного движения параметры  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$  являются спиновыми операторами вида

$$\begin{aligned}\hat{f} &= if^{(1)}(e_+ - e_-) + if^{(2)}(e_+^2 - e_-^2), \\ \hat{g} &= ig^{(1)}[e_3, e_+ - e_-]_+.\end{aligned}\quad (18.13)$$

При определении действия гамильтониана на базисные орты из табл. 9.3 полезны правила редукции группы  $H_6$  на ее подгруппу  $C_2$  симметрии гамильтониана:

$$A_1, E_1 \rightarrow A, \quad A_2, E_2 \rightarrow B. \quad (18.14)$$

Отсюда сразу следует, что энергетическая матрица гамильтониана (18.7) для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, соответствующих в группе  $H_6$  типам симметрии  $(A_1, E_1)$  и  $(A_2, E_2)$ .

### 18.3. Молекула этана $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$

Значительно интереснее случай изотопической разновидности  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  молекулы этана, в описании торсионных переходов которой необходимо учитывать тождественность искаженных метильных волчков. Изотопически симметричная молекула этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  рассматривалась в разделе 9.3. При переходе к молекуле  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  расширенная точечная группа  $G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I$  становится неинвариантной. Для выделения ее подгруппы симметрии гамильтониана  $G_H$  учтем, что в неинвариантной группе  $c_{3v}$  метильного волчка только отражение в плоскости, меняющее ядра H местами, имеет аналог в группе перестановок тождественных ядер  $\pi_2^H \times \pi_1^D$ . Эта плоскость делокализуется в процессе торсионного движения. Однако

пространство волновых функций и заданные в нем операторы физических величин могут быть выписаны при любом ее положении. Наиболее удобен выбор, при котором на рис. 8.8 ядро D обоих метильных волчков находится в плоскости  $yz$ . Тогда  $G_H$  записывается в виде

$$G_H = (c_S \times c_S) \wedge C_I, \quad (18.15)$$

где  $c_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $G_H$  приведены в табл. 18.2. Из сшивки групп  $\pi_2^D \times \pi_4^H$  и  $G_H$  (необходимые корреляции даны в табл. 18.3) следует, что полная координатная волновая функция может относиться к следующим неприводимым представлениям последней:

$$6a_1, 3a_2, 45a_3, 36a_4, 27e. \quad (18.16)$$

Таблица 18.2

Разбиение элементов по классам и таблица характеров для группы симметрии гамильтониана нежесткой молекулы  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$

$E$	$E \times E$	$r_2$	$I$ $(\sigma \times \sigma)I = C_2^{(x)}$	$G_H$	$E$	$\sigma$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
$\sigma$	$\sigma \times \sigma$			$r_3$	$(E \times \sigma)I$ $(\sigma \times E)I$	$a_1$	1	1	1
$r_1$	$E_1 \times \sigma$ $\sigma \times E$	$a_2$	1			1	1	-1	-1
				$a_3$	1	1	-1	1	-1
				$a_4$	1	1	-1	-1	1
				$e$	2	-2	0	0	0

Таблица 18.3

Таблицы корреляции для асимметричной разновидности  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  молекулы этана

$\pi_2 \times \pi_4$	$G_H$	$G_H$	$G_{72}$	$H_2 \times C_2$	$G_H \times C_i$
$[2] \times [1^4]$	$a_3$	$a_1$	$A_1, T_{2,1}, T_{4,1}$	$A_s$	$a_1^{(+)}, a_3^{(+)}, e^{(-)}$
$[2] \times [21^2]$	$a_4 + e$	$a_2$	$A_2, T_{2,2}, T_{3,1}$	$A_a$	$a_1^{(-)}, a_3^{(-)}, e^{(+)}$
$[2] \times [2^2]$	$a_1 + a_3$	$a_3$	$A_3, T_{1,1}, T_{4,2}$	$B_s$	$a_2^{(-)}, a_4^{(-)}, e^{(+)}$
$[1^2] \times [1^4]$	$a_4$	$a_4$	$A_4, T_{1,2}, T_{3,2}$	$B_a$	$a_2^{(+)}, a_4^{(+)}, e^{(-)}$
$[1^2] \times [21^2]$	$a_3 + e$	$e$	$E, T_{1,3}, T_{2,3}, T_{3,3}, T_{4,3}$		
$[1^2] \times [2^2]$	$a_2 + a_4$				

Сшивая теперь группы  $G_H$  и  $G_{72}$ , получаем следующие разрешенные координатные мультиплеты молекулы  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  при учете торсионного движения:

$$6(A_1, T_{2,1}, T_{4,1}), \quad 3(A_2, T_{2,2}, T_{3,1}), \quad 45(A_3, T_{1,1}, T_{4,2}), \quad (18.17)$$

$$36(A_4, T_{1,2}, T_{3,2}), \quad 27(E, T_{1,3}, T_{2,3}, T_{3,3}, T_{4,3}).$$

Компоненты  $T_{i,k}$  четырехмерного неприводимого представления  $T_i$  (две одномерные с индексами  $k = 1, 2$  и одна двумерная с индексом  $k = 3$ ) определены в табл. 18.3 условием перехода в неприводимые представления группы  $G_H$  при редукции на нее группы  $G_{72}$ . Таким образом, каждый уровень типа  $T_i$  расщепляется на три подуровня. Но

поскольку нежесткое движение относится к торсионному типу, то реальная структура уровней описывается неинвариантной вращательной группой  $B_6 \times D_3$ , в которой подгруппой симметрии гамильтониана является  $H_2 \times C_2$ , где  $C_2 = (E, C_2^{(x)})$ . На рис. 18.3 приведена модификация показанной на рис. 9.5 классификации энергетических уровней нежесткой молекулы  $C_2H_6$  при переходе к ее изотопической разновидности  $CH_2D-CH_2D$ . Ядерные статистические веса для представлений группы  $D_{3d}$  здесь отсутствуют, так как аналогично молекуле  $CH_2DOH$  в этом приближении имеется более одного их набора. Действительно, всего имеется три независимых конфигурации — опорная и две получаемые из нее с помощью задающих торсионное движение

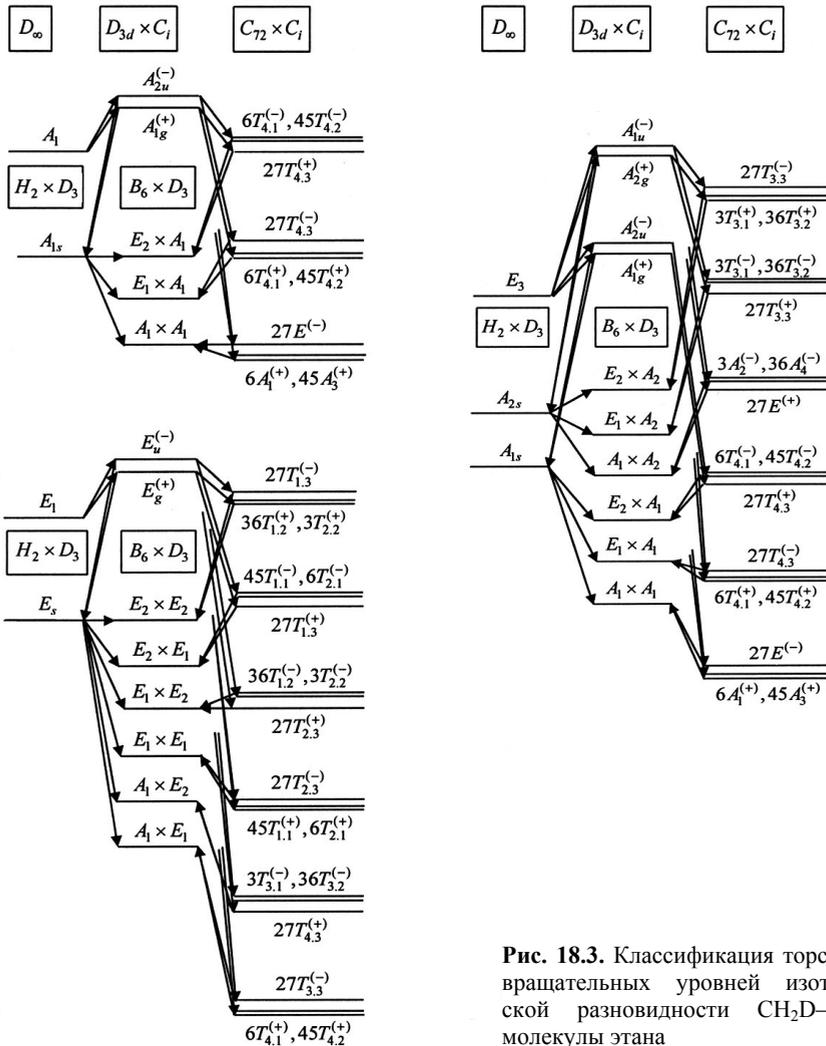


Рис. 18.3. Классификация торсионно-вращательных уровней изотопической разновидности  $CH_2D-CH_2D$  молекулы этана

преобразований  $c_3^1 \times c_3^2$  и  $c_3^2 \times c_3^1$  группы  $B_3$ . Опорная конфигурация имеет точечную группу  $C_{2h}$ , а две другие являются стереоизомерами с единственным элементом симметрии  $C_2^{(p)}$ , где  $p$  — это ось симметрии структуры DCCD. Вырождение уровней в группе  $H_6 \times D_3$  снимается полностью, а получающиеся расщепления обозначаются с помощью компонент  $E_1, E_2$  представления  $E$  групп  $B_6$  и  $D_3$ , причем эти компоненты переходят в симметричное и антисимметричное представления групп  $H_2$  и  $C_2$ , то есть

$$Ii(\text{или } C_2^{(x)})E_1 = E_1, \quad Ii(\text{или } C_2^{(x)})E_2 = -E_2.$$

Симметрия гамильтониана для искаженной разновидности  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  молекулы этана существенно понижается. Однако ядерные статистические веса торсионно-вращательных уровней имеют не одно, как в случае молекулы  $\text{CH}_2\text{DOH}$ , а два значения: 78 и 66 (образуются суммированием этих весов для мультиплетов группы  $G_{72}$ , соответствующих одному торсионно-вращательному представлению группы  $B_6 \times D_3$ ). Нетрудно показать, что в пределе непроницаемого торсионного барьера ядерные статистические веса энергетических уровней переходят в известные выражения, определяемые набором трех жестких молекул, две из которых являются стереоизомерами.

Базисные торсионно-вращательные функции молекулы  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$  и полный набор независимых спиновых операторов, определенных в торсионном пространстве, аналогичны молекуле  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Необходимо только учитывать, что каждая компонента вырожденных представлений для базисных функций определяет теперь отдельный энергетический уровень. Эффективные операторы координатных физических величин относятся к единичному представлению группы  $G_H$ . Сшивка групп  $G_H \times C_i$  и  $B_6 \times D_3$  дает в рамках последней типы симметрии

$$A_1 \times A_1, \quad A_1 \times E_1, \quad E_1 \times A_1, \quad E_1 \times E_1 \quad (18.18)$$

для физических величин, инвариантных относительно операции  $i$ , и

$$A_2 \times A_1, \quad A_2 \times E_1, \quad E_2 \times A_1, \quad E_2 \times E_1 \quad (18.19)$$

для величин, меняющих знак при действии  $i$ . Согласно (18.18) полное выражение для эффективного торсионно-вращательного гамильтониана записывается в следующем виде:

$$H = (I, e_3^2, e_+ + e_-, e_+^2 + e_-^2, i[e_3, e_+ - e_-]_+) \times (A_1, E_1). \quad (18.20)$$

Расписывание этого выражения не представляет трудностей. Необходимо лишь учесть, что гамильтониан  $t$ -четен. Наличие в (18.20) неинвариантных вкладов и приводит к полному снятию вырождения уровней в группе  $B_6 \times D_3$ . При определении действия гамильтониана на базисные орты из табл. 9.6 аналогично (18.14) полезно учитывать правила редукции группы  $B_6 \times D_3$  на ее подгруппу  $H_2 \times C_2$  симметрии гамильтониана. Из них сразу следует, что имеется лишь четыре различных типа энергетических матриц (два — для группы  $B_6$  и два — для группы  $D_3$ ), на прямую сумму которых разбивается матрица гамильтониана для заданного значения квантового числа  $J$ .

Для эффективного оператора электродипольного момента допустимы типы преобразований (18.19), и для его компоненты  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК можно написать общее выражение в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & (i(e_+ - e_-), i(e_+^2 - e_-^2), [e_3, e_+ + e_-]_+, e_3) \times \\ & \times (\lambda_{\alpha z}(A_2, E_2) + \lambda_{\alpha y}(A_2, E_2) + \lambda_{\alpha x}(A_1, E_1)). \end{aligned} \quad (18.21)$$

Здесь типы симметрии группы  $D_3$  задают допустимые комбинации компонент углового момента в ПСК. В качестве примера выпишем члены, не связанные с достаточно слабым вращательным искажением молекулы. Поскольку такие члены имеют тип  $A_1$  для группы  $D_3$ , то

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} \times i [d^{(1)}(e_+ - e_-) + d^{(2)}(e_+^2 - e_-^2)], \quad (18.22)$$

где  $d^{(k)}$  — вещественные феноменологические константы. Так как электродипольный момент  $t$ -четен, то  $t$ -нечетные операторы  $[e_3, e_+ + e_-]_+$  и  $e_3$  в (18.22) отсутствуют. Чисто торсионное движение дает вклад только в  $x$ -компоненту электродипольного момента. Дело в том, что выбранная опорная конфигурация электродипольным моментом не обладает, а получаемые из нее с помощью торсионных преобразований  $c_3^1 \times c_3^2$  и  $c_3^2 \times c_3^1$  группы  $B_3$  конфигурации двух стереоизомеров имеют отличную от нуля составляющую электродипольного момента именно вдоль оси  $x$ .

#### 18.4. Молекула этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

До сих пор анализ нежестких движений между неэквивалентными равновесными конфигурациями в одном электронном состоянии проводился для молекул, различные изомеры которых возникали из-за изотопического искажения. Однако имеется широкий класс молекул, в которых наличие такого движения не связано с изотопическим искажением. Классическим представителем является молекула этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Хорошо известно, что в ее основном электронном состоянии имеются три изомера, один из которых обычно называется *транс*-конформером, а два других *гош*-конформерами [26]. Изображенная на рис. 18.4 равновесная *транс*-конфигурация принадлежит точечной группе  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Переход к энергетически эквивалентным *гош*-конфигурациям, принадлежащим точечной группе  $C_1$ , происходит при выходе гидроксила ОН влево и вправо из плоскости симметрии с помощью его поворота на угол примерно  $120^\circ$ . При этом торсионный барьер при своей средней высоте  $400 \text{ см}^{-1}$  из-за энергетической неэквивалентности *транс*- и *гош*-конфигураций ( $\Delta E \approx 40 \text{ см}^{-1}$ ) для перехода *транс*  $\leftrightarrow$  *гош* на 10 % меньше, чем для перехода *гош*  $\leftrightarrow$  *гош* [79]. Анализ весьма многочисленных экспериментальных данных о торсионно-вращательных переходах в основном вибронном состоянии показывает [80], что большую роль в описании играют резонансные взаимодействия между всеми тремя конформерами.

Рассмотрим сначала молекулу этанола как набор трех жестких систем, соответствующих ее конформерам. Для основных изотопов ядер углерода  $^{12}\text{C}$  и кислорода  $^{16}\text{O}$  спин равен нулю. В этом случае группу перестановок тождественных ядер молекулы без ущерба для общности анализа можно записать в виде  $\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_1$ , где  $\pi_3$ ,  $\pi_2$  и  $\pi_1$  — группы перестановок ядер водорода в структурах  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  соответственно. Сшивая группу  $\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_1$  с точечной группой  $C_S$  *транс*-конформера (необходимые корреляции даны в табл. 18.4), имеем для него следующие разрешенные координатные мультиплеты:

$$40A', 24A''. \quad (18.23)$$

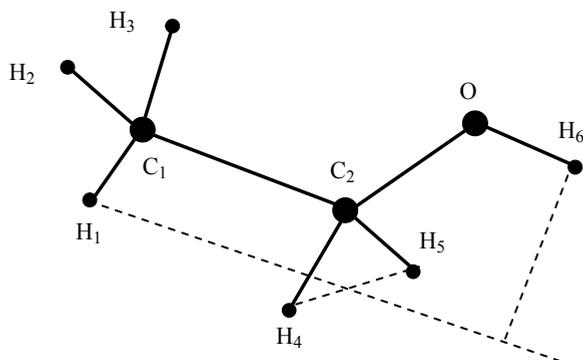


Рис. 18.4. Равновесная конфигурация *транс*-конформера молекулы этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (ядра  $\text{H}_1$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{O}$  и  $\text{H}_6$  лежат в плоскости симметрии  $yz$ )

Таблица 18.4

Таблицы корреляции для *транс*-конформера молекулы этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 

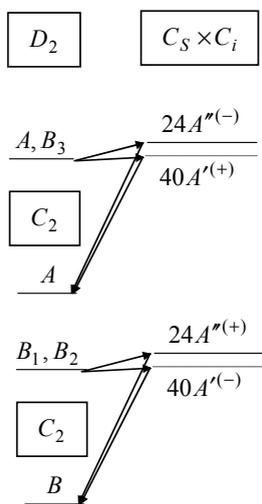
$\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_1$	$C_S$	$D_2$	$C_2$	$C_S \times C_i$
$[21] \times [2] \times [1]$	$A' + A''$	$A, B_3$	$A$	$A^{(+)}, A^{(-)}$
$[21] \times [1^2] \times [1]$	$A' + A''$	$B_1, B_2$	$B$	$A^{(-)}, A^{(+)}$
$[1^3] \times [2] \times [1]$	$A''$			
$[1^3] \times [1^2] \times [1]$	$A'$			

Типы симметрии мультиплетов формируются из типов симметрии волновых функций нулевого приближения на основе сшивки:

$$(\Gamma_{\text{мультиплет}})_{C_S \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{C_S \times C_i} \quad (18.24)$$

Допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка определяются из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по их общей вращательной подгруппе  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i)$ . В итоге получаем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  на рис. 18.5. Инверсионные дублеты не расщеплены, и поэтому реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2$  группы  $C_S \times C_i$ .

Эффективный оператор любой физической величины, описывающей внутреннее движение *транс*-конформера, относится к представлению  $A'$  группы  $C_S$ . Как следствие, в группе  $C_2$  получаем представления  $A$  и  $B$ , относящиеся соответственно к величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее



**Рис. 18.5.** Классификация вращательных уровней энергии *транс*-конформера в вибронном состоянии типа  $A'$

действию. Эффективный гамильтониан имеет тип  $A$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $B$ . Для электродипольных правил отбора  $A \leftrightarrow B$ .

Для жесткого *гош*-конформера разрешен единственный координатный мультиплет  $64A$  группы  $C_1$ . Классификация уровней энергии тривиальна. В любом вибронном состоянии каждый вращательный уровень является нерасщепленным инверсионным дублетом вида  $64A^{(\pm)}$ . То есть в *гош*-конфигурации молекула этанола обладает стереоизомерами.

Очевидно, что расширенная точечная группа для совместного описания конформеров должна быть неинвариантной, так как элементы симметрии гамильтониана не могут связывать неэквивалентные конфигурации. Здесь эта группа имеет достаточно простой вид:

$$F_{12} = c_S \times c_{3v}, \quad (18.25)$$

где группа  $c_S = (E, \sigma^{(yz)})$  является точечной группой структуры  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , а группа  $c_{3v}$  характеризует

гидроксил  $\text{OH}$  и одна из ее плоскостей совпадает с плоскостью  $yz$ . Все неинвариантные элементы включает задающая торсионное движение гидроксила подгруппа  $c_3$  группы  $c_{3v}$ . Понятно, что угол поворота между положениями гидроксила в соседних конфигурациях отличается от  $2\pi/3$ . Также в неэквивалентных конфигурациях разные длины связей. Но все это можно считать следствием искажения молекулярной системы с тремя независимыми эквивалентными конфигурациями, связанными торсионным движением. Подгруппой симметрии гамильтониана в группе  $c_{3v}$  является  $c'_S$ , в плоскости отражения которой находится гидроксил. Поэтому подгруппа симметрии гамильтониана в группе  $F_{12}$  имеет вид

$$F_H = c_S \times c'_S. \quad (18.26)$$

Естественно, плоскость гидроксила делокализуется в процессе торсионного движения, но пространство волновых функций и заданные в нем операторы физических величин могут быть выписаны при любом ее опорном положении. Удобно выбрать положение в плоскости  $\sigma^{(yz)}$ .

Сшивая группы  $\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_1$  и  $F_H$ , получаем для полной координатной волновой функции следующие неприводимые представления группы  $F_H$ :

$$40(A' \times A'), \quad 24(A'' \times A'). \quad (18.27)$$

Из сшивки групп  $F_H$  и  $F_{12}$  имеем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткой молекулы

$$40(A' \times A_1), \quad 40(A' \times E_1), \quad 24(A'' \times A_1), \quad 24(A'' \times E_1). \quad (18.28)$$

Здесь учтено, что двумерное представление  $E$  неинвариантной группы  $c_{3v}$  при редукции на подгруппу симметрии гамильтониана  $c'_S$  распадается на одномерные:

$$E_1 \rightarrow A', \quad E_2 \rightarrow A'' \quad (18.29)$$

Из-за плоскостности структуры СОН в (18.28) имеется лишь компонента  $E_1$ . Что касается компоненты  $E_2$ , то она участвует в поддержании описания при положениях структуры СОН, отличающихся от опорного (см. раздел 19.2). Минимальной группой, включающей точечные группы всех равновесных конфигураций, является  $C_S$ . Для построения классификации сначала выполняется этап (18.24). Однако неприводимым представлениям группы  $C_S$  уже нельзя приписать определенные статистические веса. В этом приближении нет их однозначного набора, что связано с реализацией различных точечных групп для изолированных равновесных конфигураций. Проводя далее сшивку групп  $C_S$  и  $F_{12}$  (необходимые дополнительные корреляции для нежесткой молекулы даны в табл. 18.5), получаем классификацию уровней энергии, показанную на рис. 18.6 для вибронного состояния типа  $A'$ .

Таблица 18.5

Таблицы корреляции для нежесткой молекулы этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 

$C_S$	$c_S \times c_{3v}$	$C_2$	$H_6$
$A'$	$A' \times A_1, A'' \times A_2, A' \times E, A'' \times E$	$A$	$A_1, E$
$A''$	$A'' \times A_1, A' \times A_2, A' \times E, A'' \times E$	$B$	$A_2, E$

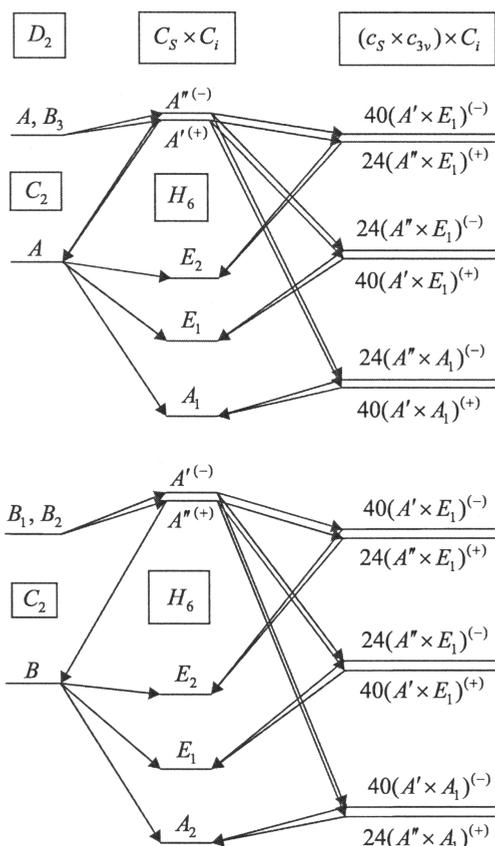
$H_6$	$(c_S \times c_{3v}) \times C_i$
$A_1$	$(A' \times A_1)^{(+)}, (A' \times A_2)^{-}, (A'' \times A_1)^{-}, (A'' \times A_2)^{+}$
$A_2$	$(A' \times A_1)^{-}, (A' \times A_2)^{+}, (A'' \times A_1)^{+}, (A'' \times A_2)^{-}$
$E_1$	$(A' \times E_1)^{+}, (A' \times E_2)^{-}, (A'' \times E_1)^{-}, (A'' \times E_2)^{+}$
$E_2$	$(A' \times E_1)^{-}, (A' \times E_2)^{+}, (A'' \times E_1)^{+}, (A'' \times E_2)^{-}$

Поскольку нежесткое движение относится к торсионному типу, то реальную структуру уровней описывает вращательная подгруппа  $H_6$  группы  $F_{12} \times C_i$ . Изоморфную группе  $D_3$  вращательную группу  $H_6$  можно представить в виде  $H_6 = H_3 \wedge C_2$ , где группа  $H_3 = (E \times E, E \times c_3^1, E \times c_3^2)$  включает операции внутреннего вращения гидроксила ОН, а группа  $C_2$  — вращения молекулы как целого. Группа  $H_6$  является неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_2$ . Поэтому компоненты неприводимого представления  $E$  группы  $H_6$ , задаваемые соотношениями редукции на подгруппу  $C_2$

$$E_1 \rightarrow A, \quad E_2 \rightarrow B, \quad (18.30)$$

соответствуют различным невырожденным уровням.

Нетрудно показать, что в пределе непроницаемого торсионного барьера ядерные статистические веса энергетических уровней переходят в известные выражения, определяемые набором трех жестких молекул. Нужно только учесть, что в этом пределе энергетические уровни двух *gou*-конформеров совпадают.



**Рис. 18.6.** Классификация уровней энергии нежесткой молекулы этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  в вибронном состоянии типа  $A'$

Алгебраическая модель описания спектра молекулы этанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  при учете торсионного движения гидроксильной группы полностью аналогична рассматриваемой в разделе 22.2 модели описания спектра молекулы изопропанола  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . Заметим, что в молекуле этанола, кроме торсионного движения гидроксильной группы, имеется также торсионное движение метильной группы с высотой барьера в основном вибронном состоянии  $1170 \text{ см}^{-1}$  для *транс*-конформера и  $1330 \text{ см}^{-1}$  для *гис*-конформера. Это приводит к реально наблюдаемым дополнительным расщеплениям уровней энергии на величину порядка 1 МГц [79]. Понятно, что учет второго

торсионного движения приводит к существенному усложнению анализа. Но излагаемые в этой книге методы позволяют справиться с задачей [81].

### 18.5. Молекула циклобутана-1,1- $d_2$

В разделе 12.2 проводился анализ изотопически симметричной комбинации циклобутана  $C_4H_8$ , на базе которого было построено единое алгебраическое описание всей полосы возбуждений псевдovращения в основном электронном состоянии. Понятно, что эта полоса наиболее интересна. Однако ее колебательные электродипольные переходы лежат в дальней ИК-области и являются слабыми, а вращательных переходов, связанных с постоянной составляющей электродипольного момента, нет. Поэтому были проведены микроволновые исследования вращательных спектров молекул циклобутана- $d_1$  [39] и циклобутана-1,1- $d_2$  [40], наличие в которых малой постоянной составляющей электродипольного момента обусловлено замещением соответственно одного и двух ядер H ядрами дейтерия. Более интересен второй вариант, так как в этом случае аналогично симметричной комбинации расщепление уровней на дублеты целиком обусловлено эффектом псевдovращения. Дело в том, что псевдovращение смешивает здесь эквивалентные конфигурации. Тем не менее молекула циклобутана-1,1- $d_2$  помещена в эту главу, поскольку ее описание строится как искажение описания наиболее симметричной изотопической комбинации. Конечно, рассматриваемый подход применим и к тем дейтерозамещенным комбинациям молекулы циклобутана, для которых смешиваемые псевдovращением конфигурации неэквивалентны.

Равновесная конфигурация молекулы циклобутана-1,1- $d_2$  показана на рис. 18.7. Замена двух ядер H ядрами D ведет к разрушению точечной группы  $D_{2d}$  до группы  $C_S = (E, \sigma^{(xz)})$ . Описание внутренней динамики жесткой комбинации 1,1- $d_2$  построим как искажение описания жесткой изотопически симметричной комбинации. То есть точечную группу  $D_{2d}$  сохраним как неинвариантную группу с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_S$ . Для основного изотопа  $^{12}C$  ядра углерода, спин которого равен нулю, достаточно использовать группу перестановок тождественных ядер в виде  $\pi_2^{(D)} \times \pi_6^{(H)}$ .

Сшивая ее с группой  $D_{2d}$  по группе симметрии гамильтониана  $C_S$  (необходимые корреляции даны в табл. 18.6), получаем для разрешенных координатных мультиплетов

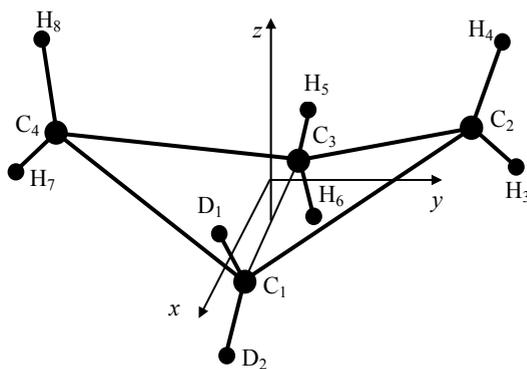


Рис. 18.7. Равновесная конфигурация молекулы циклобутана-1,1- $d_2$

$$360(A_1, B_2, E_1), \quad 216(A_2, B_1, E_2). \quad (18.31)$$

Таблица 18.6

Таблицы корреляции для молекулы циклобутана-1,1- $d_2$ 

$\pi_2^{(D)} \times \pi_6^{(H)}$	$C_S$
$[2] \times [1^6], [1^2] \times [1^6]$	$A'$
$[2] \times [21^4], [1^2] \times [21^4]$	$3A' + 2A''$
$[2] \times [2^21^2], [1^2] \times [2^21^2]$	$5A' + 4A''$
$[2] \times [2^3], [1^2] \times [2^3]$	$3A' + 4A''$

$D_{2d}$	$C_S$
$A_1, B_2$	$A'$
$A_2, B_1$	$A''$
$E$	$A' + A''$

$D_4$	$C_2$
$A_1, B_1$	$A$
$A_2, B_2$	$B$
$E$	$A + B$

$\pi_2^{(D)} \times \pi_6^{(H)}$	$C_{2v}$
$[2] \times [1^6]$	$B_2$
$[2] \times [21^4]$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
$[2] \times [2^21^2]$	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 4B_2$
$[2] \times [2^3]$	$3A_1 + A_2 + B_1$
$[1^2] \times [1^6]$	$A_1$
$[1^2] \times [21^4]$	$A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$
$[1^2] \times [2^21^2]$	$4A_1 + 2A_2 + 2B_1 + B_2$
$[1^2] \times [2^3]$	$A_2 + B_1 + 3B_2$

$D_4' \times C_I$	$C_{2v}$
$A_{1g}, B_{1g}$	$A_1$
$A_{1u}, B_{1u}$	$A_2$
$A_{2g}, B_{2g}$	$B_1$
$A_{2u}, B_{2u}$	$B_2$
$E_g$	$B_2 + A_2$
$E_u$	$A_1 + B_1$

$H_2 \times D_4'$	$D_2$
$A_{1s}, B_{1s}$	$A$
$A_{1a}, B_{1a}$	$B_3$
$A_{2s}, B_{2s}$	$B_1$
$A_{2a}, B_{2a}$	$B_2$
$E_s$	$B_2 + B_3$
$E_a$	$A + B_1$

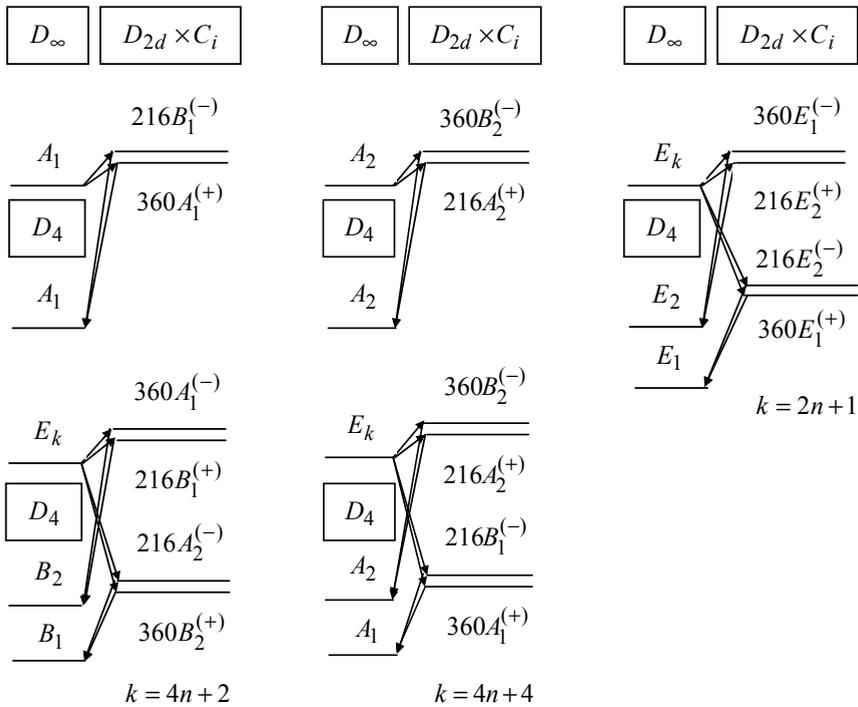
Так как при редукции группы  $D_{2d}$  на подгруппу  $C_S$  представление  $E$  распадается на одномерные, то его компоненты  $E_1$  и  $E_2$ , задаваемые соотношениями

$$E_1 \rightarrow A', \quad E_2 \rightarrow A'', \quad (18.32)$$

соответствуют отдельным невырожденным уровням. Далее построение классификации уровней энергии аналогично изотопически симметричной комбинации молекулы циклобутана. Необходимо только учесть, что определяющая реальную структуру уровней группа  $D_4$  уже неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_2 = (E, C_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . При редукции группы  $D_4$  на эту подгруппу представление  $E$  распадается на одномерные представления, причем компоненты  $E_1$  и  $E_2$ , задаваемые соотношениями

$$E_1 \rightarrow A, \quad E_2 \rightarrow B, \quad (18.33)$$

соответствуют отдельным невырожденным уровням. На рис. 18.8 дана модификация показанной на рис. 12.3 классификации уровней энергии для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_1$  жесткой молекулы циклобутана  $C_4H_8$  при переходе к ее комбинации 1,1- $d_2$ .



**Рис. 18.8.** Классификация уровней энергии жесткой молекулы циклобутана-1,1- $d_2$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Эффективный оператор любой физической величины принадлежит координатной схеме Юнга  $[2] \times [6]$  группы  $\pi_2^{(D)} \times \pi_6^{(H)}$ . Из сшивки ее с группой  $D_{2d}$  следует, что такой оператор относится к типам преобразований  $A_1, B_2, E_1$  группы  $D_{2d}$ . Теперь из сшивки групп  $D_{2d} \times C_i$  и  $D_4$  имеем в рамках последней типы преобразований

$$A_1, B_1, E_1 \quad (18.34)$$

для величин, инвариантных относительно  $i$ , и типы преобразований

$$A_2, B_2, E_2 \quad (18.35)$$

для величин, меняющих знак при действии  $i$ . Эффективный гамильтониан преобразуется согласно (18.34), а эффективный оператор электродипольного момента — согласно (18.35). Наличие в (18.34) неинвариантных типов искажает картину уровней, соответствующую изотопической комбинации циклобутана  $C_4H_8$ . Энергетическая матрица разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих только двум совокупностям типов симметрии:

$$(A_1, B_1, E_1), (A_2, B_2, E_2), \quad (18.36)$$

а электродипольные правила отбора имеют вид

$$(A_1, B_1, E_1) \leftrightarrow (A_2, B_2, E_2). \quad (18.37)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента в невырожденном вращательном состоянии имеет вид (8.8). Главный вклад дают члены, не обусловленные вращательным искажением молекулы. Учитывая разбиение направляющих косинусов по типам преобразований группы  $D_4$

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow E_1, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow E_2, \quad (18.38)$$

получаем два таких члена:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} d^{(x)} + \lambda_{\alpha z} d^{(z)}, \quad (18.39)$$

как и должно быть. Действительно, из простых геометрических соображений ясно, что изотопическая комбинация 1,1- $d_2$  в равновесной конфигурации имеет компоненты электродипольного момента, направленные вдоль осей  $x$  и  $z$ .

Легко показать, что картина с введением искажения эквивалентна описанию комбинации 1,1- $d_2$  как жесткой молекулы типа асимметричного волчка с точечной группой  $C_S$ . Схема с искажением дает лишь некоторые технические преимущества. Например, рассмотрение вырожденных колебательных состояний в группе  $D_{2d}$  позволяет в явном виде учесть резонансные взаимодействия для совокупности квазивырожденных состояний, возникающих при переходе к группе  $C_S$ .

Ситуация радикально меняется при анализе нежесткой комбинации 1,1- $d_2$ . Здесь использование схемы с искажением принципиально, поскольку дает возможность определить само понятие нежесткого движения как аналога такого движения в симметричной комбинации. Учитывающая псевдovращение расширенная точечная группа  $D_{4h} = D'_4 \times C_I$  при переходе к комбинации 1,1- $d_2$  становится инвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана

$$C_{2v} = (E, C_2^{(x)}, \sigma^{(xy)}, \bar{\sigma}^{(xz)}). \quad (18.40)$$

Часть преобразований обменного типа меняется при псевдovращении, и изображенная на рис. 18.7 конфигурация будет выбрана как опорная. Из сшивки групп  $\pi_2^{(D)} \times \pi_6^{(H)}$  и  $C_{2v}$  следует, что полная координатная волновая функция относится к следующим неприводимым представлениям последней:

$$168A_1, 108A_2, 108B_1, 192B_2. \quad (18.41)$$

Сшивая группы  $C_{2v}$  и  $D_{4h}$ , получаем разрешенные координатные мультиплеты нежесткой молекулы в виде

$$168(A_{1g}, B_{1g}, E_{u,1}), 108(A_{1u}, B_{1u}, E_{g,2}), \quad (18.42)$$

$$108(A_{2g}, B_{2g}, E_{u,2}), 192(A_{2u}, B_{2u}, E_{g,1}).$$

При редукции группы  $D_{4h}$  на подгруппу  $C_{2v}$  двумерные представления распадаются на одномерные. Поэтому их компоненты, задаваемые соотношениями

$$\sigma^{(xz)} E_1 = E_1, \quad \sigma^{(xz)} E_2 = -E_2, \quad (18.43)$$

соответствуют отдельным невырожденным уровням. Далее построение классификации аналогично изотопически симметричной комбинации молекулы циклобута-

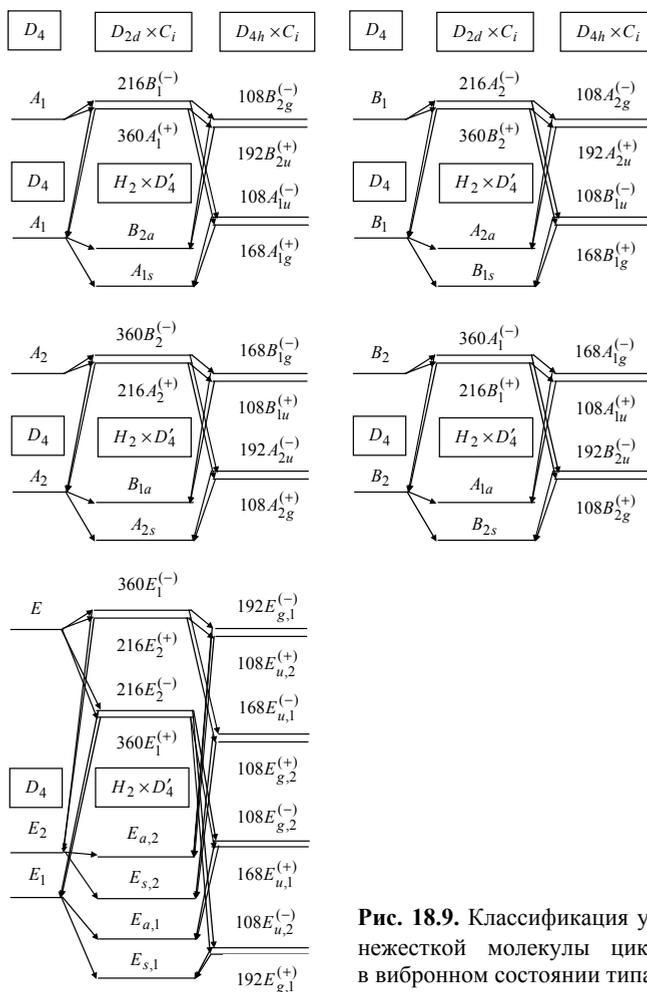
на. Надо только учесть, что определяющая реальную структуру уровней нежесткой молекулы группа  $H_2 \times D'_4$  становится неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана

$$D_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma^{(xy)}i, C_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i, C_2^{(x)}). \quad (18.44)$$

При редукции группы  $H_2 \times D'_4$  на подгруппу  $D_2$  двумерные представления распадаются на одномерные. Поэтому их компоненты, задаваемые соотношениями

$$C_2^{(y)}E_1 = E_1, \quad C_2^{(y)}E_2 = -E_2, \quad (18.45)$$

соответствуют отдельным невырожденным уровням. На рис. 18.9 дана модификация приведенной на рис. 12.4 классификации уровней энергии для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  нежесткой молекулы циклобутана  $C_4H_8$  при переходе к ее изотопической комбинации 1,1- $d_2$ .



**Рис. 18.9.** Классификация уровней энергии нежесткой молекулы циклобутана-1,1- $d_2$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

Легко получить, что в группе  $H_2 \times D'_4$  для физических величин, инвариантных относительно операции  $i$ , допустимы типы преобразований

$$A_{1s}, B_{1s}, E_{a,1}, \quad (18.46)$$

а для физических величин, меняющих знак при действии  $i$ , типы преобразований

$$A_{1a}, B_{1a}, E_{s,2}. \quad (18.47)$$

Эффективный гамильтониан преобразуется согласно (18.46), а эффективный оператор электродипольного момента — согласно (18.47). Наличие в (18.46) неинвариантных типов искажает картину уровней, соответствующую изотопической комбинации циклобутана  $C_4H_8$ . Энергетическая матрица разбивается на прямую сумму матриц, отвечающих четырем совокупностям типов симметрии:

$$(A_{1s}, B_{1s}, E_{a,1}), (A_{2s}, B_{2s}, E_{a,2}), (A_{2a}, B_{2a}, E_{s,1}), (A_{1a}, B_{1a}, E_{s,2}), \quad (18.48)$$

а электродипольные правила отбора имеют вид

$$(A_{1s}, B_{1s}, E_{a,1}) \leftrightarrow (A_{1a}, B_{1a}, E_{s,2}), (A_{2s}, B_{2s}, E_{a,2}) \leftrightarrow (A_{2a}, B_{2a}, E_{s,1}). \quad (18.49)$$

Псевдовращение в комбинации 1,1- $d_2$  молекулы циклобутана, как и в ее симметричной изотопической комбинации, задается элементами  $C_4^1$  и  $C_4^3$ . Разница лишь в том, что теперь эти элементы относятся к необменному типу. Этот факт практически не отражается на построении функционального пространства для описания спектра возбуждений псевдовращения. Требуется только учесть, что базисные орты этого пространства, относящиеся к задаваемым соотношениями (18.45) разным компонентам двумерных представлений  $E_s$  и  $E_a$  группы  $H_2 \times D'_4$ , принадлежат разным совокупностям типов симметрии (18.48). Необходимый для построения эффективных операторов физических величин полный набор самосопряженных псевдовращательных операторов аналогичен случаю симметричной изотопической комбинации.

Вклады типа  $A_{1s}$  в эффективный гамильтониан уже строились для симметричной изотопической комбинации и имеют вид (12.18). Вклады типа  $B_{1s}$  формируются структурами

$$(A_{1s})_{\text{сп}} \times (B_{1s})_{\text{вр}}, \quad (B_{1s})_{\text{сп}} \times (A_{1s})_{\text{вр}}, \quad (18.50)$$

и полное выражение для этих вкладов записывается в следующем виде:

$$H_2 = (e_+^2 + e_-^2, [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+, i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+) \times A_1 + (I, e_3^2, e_3^4, e_+^4 + e_-^4) \times B_1, \quad (18.51)$$

где вращательные операторы задаются представлениями группы  $D'_4$ . Наконец, вклады типа  $E_{a,1}$  формируются структурами

$$(A_{2a})_{\text{сп}} \times (E_{s,1})_{\text{вр}}, \quad (B_{2a})_{\text{сп}} \times (E_{s,1})_{\text{вр}}, \quad (18.52)$$

что приводит к выражению вида

$$H_3 = \{e_3, e_3^3, i(e_+^4 - e_-^4), i(e_+^2 - e_-^2), i[e_3^2, e_+^2 - e_-^2]_+, [e_3, e_+^2 + e_-^2]_+\} \times E_1. \quad (18.53)$$

При формировании типов симметрии, заданных в (18.46), (18.47) компонентами представлений  $E_s$  и  $E_a$ , требуется правильно выбрать индекс компоненты вращательной части в структурах типа (18.52). Так как компоненты представлений  $E_s$  и

$E_a$  задаются преобразованиями приведенной в (18.44) группы  $D_2$ , то проще всего правильность индекса проверить с помощью таблицы корреляции между представлениями групп  $H_2 \times D'_4$  и  $D_2$ . Например:

$$(B_{2a})_{\text{сп}} \times (E_{s,1})_{\text{вр}} \rightarrow B_2 \times B_2 = A \rightarrow E_{a,1},$$

где первая стрелка означает переход к группе  $D_2$ , а вторая — возврат к группе  $H_2 \times D'_4$ . Расписывание эффективного гамильтониана в виде ряда возмущений по вращательному искажению не встречает трудностей. Получаемый гамильтониан автоматически включает все взаимодействия псевдовращательного и вращательного движений.

Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  теперь являются псевдовращательными операторами. Направляющие косинусы  $\lambda_{\alpha i}$  отвечают следующим типам преобразований группы  $H_2 \times D'_4$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_{2s}, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow E_{s,1}, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow E_{s,2}. \quad (18.54)$$

В дальнейшем нас будут интересовать электродипольные переходы, не обусловленные вращательным искажением молекулы. Тогда вклады типа  $A_{1a}$  формируют единственную структуру

$$(A_{2a})_{\text{сп}} \times (A_{2s})_{\text{вр}}, \quad (18.55)$$

что с точностью до операторов из табл. 12.3 приводит к выражению

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} d^{(z)} i(e_+^4 - e_-^4), \quad (18.56)$$

где  $d^{(z)}$  — вещественная феноменологическая константа. То есть активной является  $z$ -компонента электродипольного момента и чисто вращательные переходы отсутствуют. Понятно, что выражение (18.56) исчерпывает вклады в электродипольный оператор для симметричной изотопической комбинации молекулы циклобутана.

Вклады типа  $B_{1a}$  также формируются единственной структурой

$$(B_{2a})_{\text{сп}} \times (A_{2s})_{\text{вр}}, \quad (18.57)$$

что позволяет написать

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} \{d_1^{(z)} i(e_+^2 - e_-^2) + d_2^{(z)} i[e_3^2, e_+^2 - e_-^2]_+\}. \quad (18.58)$$

По-прежнему активна только  $z$ -компонента электродипольного момента и отсутствуют чисто вращательные переходы. Наконец, вклады типа  $E_{s,2}$  формируются двумя структурами:

$$(A_{1s})_{\text{сп}} \times (E_{s,2})_{\text{вр}}, \quad (B_{1s})_{\text{сп}} \times (E_{s,2})_{\text{вр}}, \quad (18.59)$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} \{ & d_1^{(x)} I + d_2^{(x)} e_3^2 + d_3^{(x)} e_3^4 + d_4^{(x)} (e_+^4 + e_-^4) + \\ & + d_5^{(x)} (e_+^2 + e_-^2) + d_6^{(x)} [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+ \}. \end{aligned} \quad (18.60)$$

Здесь активна  $x$ -компонента электродипольного момента и имеются чисто вращательные переходы. В частности, этот анализ приводит к следующему важному выводу. Хотя в равновесной конфигурации комбинации  $1,1-d_2$  отличны от нуля ком-

поненты электродипольного момента вдоль осей  $x$  и  $z$ , симметрия внутренней динамики запрещает вращательные переходы, обусловленные  $z$ -компонентой. Именно поэтому их и не удалось экспериментально обнаружить в [40], несмотря на тщательный поиск.

Итак, построена алгебраическая модель для описания всего спектра возбуждений псевдovращения изотопической комбинации 1,1- $d_2$  молекулы циклобутана как искажение подобной модели для ее изотопически симметричной комбинации. Это дало возможность объяснить наблюдаемые правила отбора для электродипольных микроволновых переходов в изотопической комбинации 1,1- $d_2$ . Кроме того, при обработке экспериментальных данных в рамках такой модели легко учитывается влияние случайных резонансов между псевдovращательными состояниями на положение энергетических уровней и на интенсивность переходов между ними. Важным достоинством является также операторность формулировки модели по всем рассматриваемым типам движения.

### 18.6. Молекула тетрагидрофурана $C_4H_8O$

Очень интересно псевдovращение в молекуле тетрагидрофурана  $C_4H_8O$ . Подобно молекуле циклопентана (см. раздел 15.4) она имеет пятичленный цикл, неплоский в равновесной конфигурации. Здесь этот цикл образован четырьмя ядрами углерода и одним ядром кислорода. Проведенные исследования показывают (см. [82] и ссылки там), что для анализа экспериментальных данных достаточен эффективный потенциал взаимодействия ядер с четырьмя минимумами на одном цикле псевдovращения. Два минимума соответствуют *twist*-структурам, одна из которых показана на рис. 18.10. Ее наиболее важная особенность — выход ядер  $C_1$  и  $C_2$  на одинаковое расстояние соответственно вверх и вниз из плоскости ядер  $C_3, O, C_4$ . Вторая *twist*-структура отличается тем, что ядро  $C_1$  выведено вниз, а ядро  $C_2$  — вверх. Обе отвечают точечной группе  $U_2 = (E, U_2^{(x)})$  и являются стереоизомерами. Остальные два других энергетических минимума отвечают *conwert*-структурам, в которых ядро  $O$  выведено на одно и то же расстояние вверх или вниз из плоскости ядер  $C_1, C_2, C_3, C_4$ . Эти структуры отвечают точечной группе  $C_5 = (E, \sigma^{(xz)})$ . Таким образом, псевдovращение очень нетривиально. Оно смешивает не только стереоизомеры одной из структур, но и энергетически неэквивалентные структуры.

Рассмотрим молекулу тетрагидрофурана как набор жестких молекул. Начнем с *twist*-молекулы. В случае основного изотопа  $^{12}C$  в качестве группы перестановок тождественных ядер достаточно использовать группу  $\pi_8$ . Элементы точечной группы  $U_2$  имеют аналоги лишь в ее подгруппе  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2$ . Из сшивки группы  $U_2$  с этой подгруппой имеем для разрешенных координатных мультиплетов жесткой *twist*-молекулы

$$136A, 120B. \quad (18.61)$$

Эти мультиплеты формируются из волновых функций нулевого приближения на основе сшивки:

$$\underbrace{(\Gamma_{\text{мульти}})_{U_2 \times C_i}}_{\uparrow} = (\Gamma_{\text{эл}})_{U_2} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{U_2} \times (\Gamma_{\text{вр.-ни}})_{U_2 \times C_i}. \quad (18.62)$$

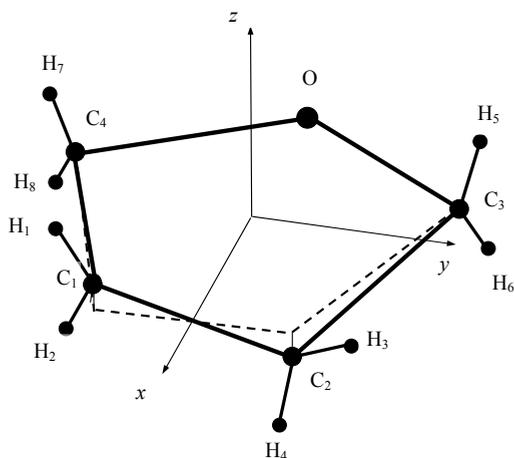


Рис. 18.10. Равновесная *twist*-структура молекулы тетрагидрофурана (пунктиром показана плоскость  $xy$ , в которой лежат ядра  $C_3$ ,  $C_4$  и  $O$ )

Допустимые представления  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка следуют из связи групп  $D_2$  и  $U_2 \times C_i$  по их общей подгруппе  $U_2$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A$  на рис. 18.11. Реальная структура уровней задается вращательной подгруппой группы  $U_2 \times C_i$ . Эта подгруппа просто совпадает с точечной группой, что является характерной особенностью молекул со стереоизомерией.

Эффективный оператор любой физической величины, описывающей внутреннее движение *twist*-молекулы, относится к представлению  $A$  группы  $U_2$ . Так как для молекул со стереоизомерией реальную структуру уровней задает точечная группа, то поведение физических величин относительно операции инверсии  $i$  не влияет на построение их эффективных операторов. К единичному представлению  $A$  относятся как эффективный гамильтониан, так и эффективный оператор электродипольного момента. Поэтому электродипольные правила отбора имеют вид

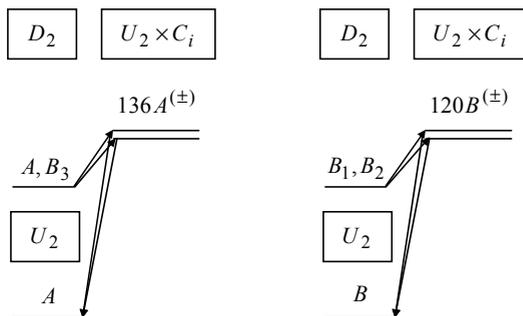


Рис. 18.11. Классификация уровней энергии *twist*-молекулы в вибронном состоянии типа  $A$

$$A \leftrightarrow A, \quad B \leftrightarrow B. \quad (18.63)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента в произвольном вибронном состоянии представляется в виде (8.8). Главный вклад дают члены, не связанные с вращательным искажением молекулы. Существует только один такой член

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} d^{(x)}, \quad (18.64)$$

как и должно быть. Действительно, из простых геометрических соображений ясно, что *твист*-молекула в равновесной конфигурации содержит лишь компоненту электродипольного момента, направленную вдоль оси  $x$ .

Для разрешенных координатных мультиплетов *конверт*-молекулы имеем

$$136A', 120A'. \quad (18.65)$$

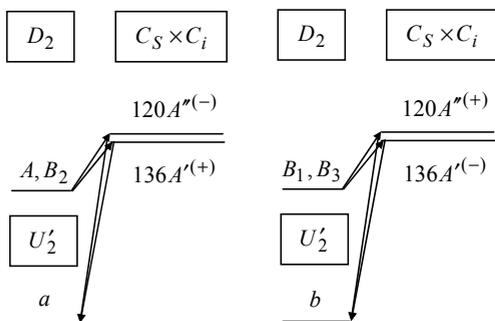


Рис. 18.12. Классификация уровней энергии *конверт*-молекулы в вибронном состоянии типа  $A'$ .

Эти мультиплеты формируются из волновых функций нулевого приближения на основе сшивки, получаемой из (18.62) при замене группы  $U_2$  на  $C_S$ . Допустимые типы  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного представления группы  $D_2$  следуют из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по их общей подгруппе  $U_2' = (E, U_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . Получаемая классификация уровней энергии дана для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  на рис. 18.12. Реальная структура уровней задается группой  $U_2'$ , симметричное и антисимметричное представления которой обозначаются  $a$  и  $b$ . Легко получить, что физические величины, инвариантные относительно операции  $i$ , относятся к представлению  $a$ , а физические величины, меняющие знак при действии  $i$ , — к представлению  $b$ . Эффективный гамильтониан имеет тип  $a$ , а эффективный оператор электродипольного момента — тип  $b$ . Как следствие, электродипольные правила отбора имеют вид

$$a \leftrightarrow b. \quad (18.66)$$

Главный вклад в выражение (8.8) для электродипольного момента дают члены

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} d^{(x)} + \lambda_{\alpha z} d^{(z)}. \quad (18.67)$$

По сравнению с *твист*-молекулой дополнительно появляются переходы, обусловленные  $z$ -компонентой электродипольного момента.

Как и в молекуле циклопентана, псевдовращение зададим циклической группой, связывающей в данном случае четыре точки равновесия:

$$P_4 = (E, C_2, P, C_2P). \quad (18.68)$$

При определении действия элементов этой группы будем считать исходной *твист*-структуру. Элемент  $C_2$  переводит ее в *конверт*-структуру с одновременным поворотом молекулы вокруг оси  $z$  на угол  $\pi$ . Элемент  $C_2^2 = P$  переводит в стереоизомер и поворачивает молекулу на угол  $2\pi$ . Элемент  $C_2^3 = C_2P$  переводит во вторую *кон-*

верт-структуру и поворачивает молекулу на угол  $3\pi$ . И наконец, элемент  $C_2^4 = P^2 = E$  возвращает в исходную *твист*-структуру и поворачивает молекулу на угол  $4\pi$ . Таким образом, цикл псевдповращения включает два поворота вокруг оси  $z$ . Все нетривиальные элементы группы  $P_4$  (изоморфной  $C_4$ ) относятся к необменному типу. Теперь расширим группу  $P_4$  за счет добавления элементов симметрии равновесных конфигураций. Нетрудно показать, что

$$U_2^{(x)}C_2U_2^{(x)} = C_2P, \quad \sigma^{(xz)}C_2\sigma^{(xz)} = C_2P. \quad (18.69)$$

Эти соотношения отражают тот простой факт, что операции  $U_2^{(x)}$  и  $\sigma^{(xz)}$  меняют направление псевдповращения. Благодаря (18.69) для расширенной точечной группы можно написать

$$F_{16} = P_4 \wedge C_{2v}, \quad (18.70)$$

где группа  $C_{2v} = (E, U_2^{(x)}, \sigma^{(xz)}, \bar{\sigma}^{(xy)})$  характеризует симметрию равновесных конфигураций. Здесь необходимо подчеркнуть, что  $U_2^{(x)}$  — элемент симметрии только *твист*-структур,  $\sigma^{(xz)}$  — только *конверт*-структур, а  $\bar{\sigma}^{(xy)}$  вообще не является элементом симметрии какой-либо устойчивой структуры. Как и в случае молекулы циклопентана, операция необменного типа  $\bar{\sigma}^{(xy)}$  введена для учета операции обменного типа  $B = P\bar{\sigma}^{(xy)}$ , которая соответствует перестановке ядер водорода из класса  $\{2^4\}$  группы  $\pi_8$ . Группу  $F_{16}$  можно представить также в виде  $H_8 \times C'_S$ , где группа  $H_8 = P_4 \wedge U_2$  изоморфна группе  $D_4$ , а  $C'_S = (E, \bar{\sigma}^{(xy)})$ . Используемые обозначения неприводимых представлений группы  $F_{16}$  определены в табл. 18.7.

Таблица 18.7

Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $F_{16} = H_8 \times C'_S$ 

$E$	$E$	$L_2$	$U_2^{(x)}$	$F_{16}$	$H_8 \times C'_S$	
$P$	$P$		$U_2^{(x)}P$			$A_1$
$L_1$	$C_2$	$L_3$	$C_2U_2^{(x)}$	$A_2$	$A_1 \times A''$	
	$C_2P$		$C_2U_2^{(x)}P$	$A_3$	$A_2 \times A'$	
$H_8$	$E$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_4$	$A_2 \times A''$
	$P$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_5$	$B_2 \times A'$
$A_1$	1	1	1	1	$A_6$	$B_2 \times A''$
$A_2$	1	1	-1	-1	$A_7$	$B_1 \times A'$
$B_2$	1	1	-1	1	$A_8$	$B_1 \times A''$
$B_1$	1	1	-1	1	$E_1$	$E \times A'$
$E$	2	-2	0	0	$E_2$	$E \times A''$

Вид подгруппы симметрии гамильтониана в неинвариантной группе  $F_{16}$  меняется при переходе от *твист*-структуры к *конверт*-структуре. В дальнейшем первая выбирается как опорная. Тогда подгруппа симметрии гамильтониана имеет вид

$$F_H = U_2 \times B_2. \quad (18.71)$$

Симметричное и антисимметричное представления группы  $B_2 = (E, B)$  обозначим  $c$  и  $d$ . Из сшивки групп  $\pi_8$  и  $G_H$  (необходимые корреляции даны в табл. 18.8) имеем для полной координатной волновой функции следующие неприводимые представления группы  $G_H$ :

$$76Ac, 60Ad, 60Bc, 60Bd. \quad (18.72)$$

Сшивая теперь группы  $F_H$  и  $F_{16}$ , получаем для разрешенных мультиплетов нежесткой молекулы

$$76(A_1, A_5, E_{2,1}), 60(A_2, A_3, A_4, A_6, A_7, A_8, E_{1,1}, E_{1,2}, E_{2,2}), \quad (18.73)$$

где учтено, что представления  $E_1$  и  $E_2$  группы  $F_{16}$  при редукции на подгруппу  $F_H$  распадаются на одномерные. Поэтому компоненты этих представлений, задаваемые соотношениями

$$E_{1,1} \rightarrow Ad, E_{1,2} \rightarrow Bd, E_{2,1} \rightarrow Ac, E_{2,2} \rightarrow Bc, \quad (18.74)$$

соответствуют невырожденным уровням.

Необходимо указать, как построить мультиплеты (18.73) из волновых функций отдельных типов движения. В группе  $F_{16} \times C_i$  вращения молекулы как целого через нулевой барьер образуют подгруппу

$$D_2 = (E, U_2^{(z)} = \bar{\sigma}^{(xy)}i, U_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i, U_2^{(x)}). \quad (18.75)$$

Выполним сначала построение вида

$$\left( \Gamma_{\text{коорд}} \right)_{U_2 \times C_S \times C_i} = \left( \Gamma_{\text{эл}} \right)_{U_2} \times \left( \Gamma_{\text{кол}} \right)_{U_2} \times \left( \Gamma_{\text{вр.-конф}} \right)_{U_2 \times C_S \times C_i}. \quad (18.76)$$

Вращательно-конфигурационные представления  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  получаются из связи групп  $D_2$  и  $U_2 \times C_S \times C_i$  по их подгруппе  $D_2$ . Далее проводится сшивка групп  $U_2 \times C_S$  и  $F_{16}$ . На рис. 18.13 показана классификация энергетических уровней для вибронного состояния типа  $A$ . Применение в сшивке (18.76) вращательно-конфигурационных представлений позволило учесть, что конфигурации, получаемые с помощью операций не обменного типа  $\sigma^{(xz)}$  и  $i$ , являются зависимыми. В результате в классификации отсутствуют лишние уровни. Далее нужно учесть, что в группе  $F_{16} \times C_i$  все рассматриваемые типы движений задаются элементами неинвариантной подгруппы  $H_{16}$ , изоморфной группе  $F_{16}$ . Поэтому именно группа  $H_{16}$  описывает реальную структуру энергетических уровней. Легко видеть, что вращательные уровни из-за псевдовращения расщепляются на четыре подуровня (соответствует четырем точкам равновесия на одном цикле псевдовращения), что и должно быть.

Таблица 18.8

Таблицы корреляции для молекулы тетрагидрофурана  $C_4H_8O$ 

$\pi_8$	$U_2 \times B_2$
$[1^8]$	$Ac$
$[21^6]$	$Ac + 2(Ad + Bc + Bd)$
$[2^21^4]$	$8Ac + 4(Ad + Bc + Bd)$
$[2^31^2]$	$4Ac + 8(Ad + Bc + Bd)$
$[2^4]$	$8Ac + 2(Ad + Bc + Bd)$

$U_2 \times C_S \times C_i$	$D_2$
$(A \times A')^{(+)}, (A \times A'')^{(-)}$	$A$
$(A \times A')^{(-)}, (A \times A'')^{(+)}$	$B_3$
$(B \times A')^{(+)}, (B \times A'')^{(-)}$	$B_2$
$(B \times A')^{(-)}, (B \times A'')^{(+)}$	$B_1$

$F_{16}$	$U_2 \times B_2$
$A_1, A_5$	$Ac$
$A_2, A_6$	$Ad$
$A_3, A_7$	$Bc$
$A_4, A_8$	$Bd$
$E_1$	$Ad + Bd$
$E_2$	$Ac + Bc$

$F_{16}$	$U_2 \times C_S$
$A_1, A_5$	$A \times A'$
$A_2, A_6$	$A \times A''$
$A_3, A_7$	$B \times A''$
$A_4, A_8$	$B \times A'$
$E_1$	$A \times A' + B \times A''$
$E_2$	$A \times A'' + B \times A'$

$F_{16} \times C_i$	$H_{16}$
$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A_1$
$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$A_2$
$A_3^{(+)}, A_4^{(-)}$	$A_3$
$A_3^{(-)}, A_4^{(+)}$	$A_4$
$A_5^{(+)}, A_6^{(-)}$	$A_5$
$A_5^{(-)}, A_6^{(+)}$	$A_6$
$A_7^{(+)}, A_8^{(-)}$	$A_7$
$A_7^{(-)}, A_8^{(+)}$	$A_8$
$E_1^{(+)}, E_2^{(-)}$	$E_1$
$E_1^{(-)}, E_2^{(+)}$	$E_2$

Эффективный оператор любой физической величины, описывающей внутреннее координатное движение нежесткой молекулы, преобразуется по полносимметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_8$  и, как следствие, по единичному представлению  $Ac$  группы  $F_H$ . Соответственно, в неинвариантной группе  $F_{16}$  получаем следующие типы преобразований:

$$A_1, A_5, E_{2,1}. \quad (18.77)$$

Наконец, переходя к группе  $H_{16}$ , имеем для физических величин, инвариантных относительно операции инверсии  $i$ , типы преобразований

$$A_1, A_5, E_{2,1}, \quad (18.78)$$

а для физических величин, меняющих знак при операции  $i$ ,

$$A_2, A_6, E_{1,1}. \quad (18.79)$$

Эффективный гамильтониан преобразуется согласно (18.78), а эффективный оператор электродипольного момента — согласно (18.79). Наличие в (18.78) неинвариантных типов преобразований обусловлено тем, что группа  $H_{16}$  является неинвариантной. Поэтому энергетическая матрица разбивается на прямую сумму лишь четырех матриц, отвечающих следующим совокупностям типов симметрии этой группы:

$$(A_1, A_5, E_{2,1}), (A_2, A_6, E_{1,1}), (A_3, A_7, E_{2,2}), (A_4, A_8, E_{1,2}), \quad (18.80)$$

а электродипольные правила отбора имеют вид

$$(A_1, A_5, E_{2,1}) \leftrightarrow (A_2, A_6, E_{1,1}), (A_3, A_7, E_{2,2}) \leftrightarrow (A_4, A_8, E_{1,2}). \quad (18.81)$$

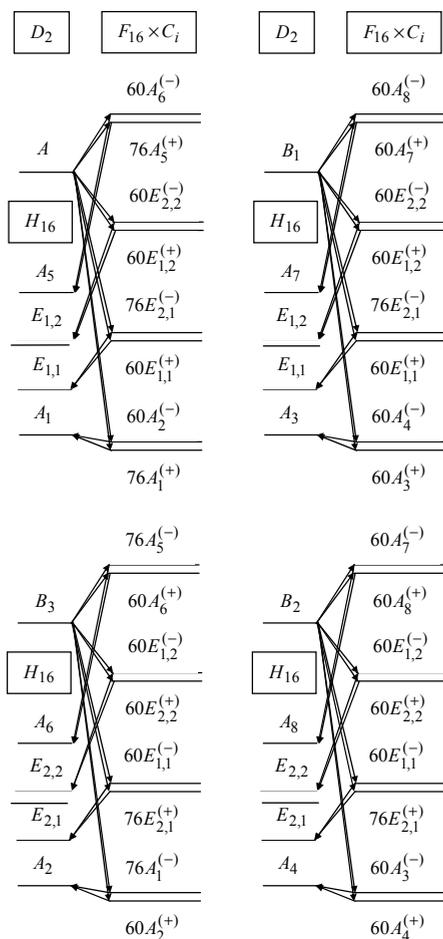


Рис. 18.13. Классификация уровней энергии нежесткой молекулы тетрагидрофурана  $C_4H_8O$  в вибронном состоянии типа  $A$

Естественно, правилам отбора (18.81) подчиняются любые электродипольные переходы. Включая очень слабые, обусловленные вращательным искажением молекулы. Выделение сильнейших переходов можно сделать на основе анализа эффективного оператора электродипольного момента.

Базисные орты функционального пространства классифицируются по неприводимым представлениям группы  $H_{16} = P_4 \wedge D_2$  и строятся из ортов псевдовращательного и вращательного пространств. Полный набор ортов в псевдовращательном пространстве задается четырьмя неприводимыми представлениями группы псевдовращения  $P_4$ . В основном вибронном состоянии эти орты формируются из векторов  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$ ,  $|\pm 2\rangle$ , определяемых условием

$$C_2 |m\rangle = \exp(im\pi/2) |m\rangle. \quad (18.82)$$

Свойства полупрямого произведения позволяют написать

$$U_2^{(x)} |0\rangle = a |0\rangle, \quad U_2^{(x)} |1\rangle = b |-1\rangle, \quad U_2^{(x)} |2\rangle = c |-2\rangle, \quad (18.83)$$

где  $a^2 = b^2 = c^2 = 1$ . Как будет ясно в дальнейшем, для основного колебательного состояния надо выбрать  $a = 1$ . Значения  $b$  и  $c$  всегда можно положить равными 1, так как в противном случае можно сменить знак у одного из векторов в парах  $|\pm 1\rangle$  и  $|\pm 2\rangle$ . Переходя при  $m \neq 0$  к симметризованным комбинациям вида

$$|s_m\rangle = (|m\rangle + |-m\rangle) / \sqrt{2}, \quad |a_m\rangle = i(|m\rangle - |-m\rangle) / \sqrt{2}, \quad (18.84)$$

следующим образом запишем четыре орта псевдовращения:

$$|0\rangle, \quad |s_1\rangle, \quad |a_1\rangle, \quad |s_2\rangle. \quad (18.85)$$

Из (18.82), (18.83) следует, что в группе  $H_{16}$  они относятся к типам преобразований

$$A_1, \quad E_{1,1}, \quad E_{1,2}, \quad A_5. \quad (18.86)$$

Свободное вращение молекулы как целого задается приведенной в (18.75) группой  $D_2$ , и вращательные орты определяются ее четырьмя неприводимыми представлениями. Но в группе  $H_{16}$  во вращательном пространстве кроме элементов (18.75) действуют также

$$C_2 U_2^{(z)}, \quad C_2, \quad C_2 U_2^{(x)}, \quad C_2 U_2^{(y)}. \quad (18.87)$$

В отличие от элементов (18.75) они связаны с переходами через барьер псевдовращения. Понятно, что действие на вращательные орты элементов (18.75) и (18.87), соответствующих вращению на один и тот же угол, должно совпадать. Поэтому для вращательных ортов получаем

$$(A)_{D_2} \rightarrow (A_1)_{H_{16}}, \quad (B_1)_{D_2} \rightarrow (A_3)_{H_{16}}, \quad (B_2)_{D_2} \rightarrow (A_8)_{H_{16}}, \quad (B_3)_{D_2} \rightarrow (A_6)_{H_{16}}. \quad (18.88)$$

На основании (18.85), (18.86) и (18.88) имеем приведенное в табл. 18.9 разбиение базисных ортов функционального пространства в вибронном состоянии типа  $A$  по неприводимым представлениям группы  $H_{16}$ . Благодаря выбору  $a = 1$  в (18.83) симметрия ортов согласуется с классификацией.

Таблица 18.9

**Разбиение базисных ортов функционального пространства  
в вибронном состоянии типа  $A$   
по неприводимым представлениям группы  $H_{16}$**

$H_{16}$	Орты	$H_{16}$	Орты	$H_{16}$	Орты
$A_1$	$ 0\rangle A$	$A_5$	$ s_2\rangle A$	$E_{1,1}$	$ s_1\rangle A,  a_1\rangle B_1$
$A_2$	$ s_2\rangle B_3$	$A_6$	$ 0\rangle B_3$	$E_{1,2}$	$ s_1\rangle B_1,  a_1\rangle A$
$A_3$	$ 0\rangle B_1$	$A_7$	$ s_2\rangle B_1$	$E_{2,1}$	$ s_1\rangle B_3,  a_1\rangle B_2$
$A_4$	$ s_2\rangle B_2$	$A_8$	$ 0\rangle B_2$	$E_{2,2}$	$ s_1\rangle B_2,  a_1\rangle B_3$

Примечание. Вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D_2$ .

Нетрудно расширить размерность псевдовращательного пространства. Для этого нужно принять во внимание колебательные состояния  $B$ ,  $B^2 = A$ ,  $B^3 = B$  и так далее, соответствующие последовательному возбуждению движения вдоль цикла. Учет каждого возбуждения дает дополнительно четыре псевдовращательных орта. Первый дополнительный орт  $|a_2\rangle$  относится к представлению  $A_7$  группы  $H_{16}$ .

Самосопряженные псевдовращательные операторы построим на основе оператора координатного спина  $e$ . Для этого надо найти представление алгебры (7.27) в пространстве векторов  $|m\rangle$  (верхнюю границу по числу  $|m|$  в явном виде устанавливать не будем). Пусть  $e_3$  — это диагональный оператор с собственными значениями  $m$ , а  $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$  — повышающий и понижающий операторы. Используя свойства симметрии векторов  $|m\rangle$  при преобразованиях группы  $P_4$  и операции  $T$ ,

$$T|m\rangle = |-m\rangle, \quad (18.89)$$

получаем, что  $e_3$  относится к представлению  $A$  группы  $P_4$  и  $t$ -нечетен, а  $e_+$ ,  $e_-$  относятся к представлениям  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  соответственно (преобразуются аналогично векторам  $|1\rangle$ ,  $|-1\rangle$ ) и  $Te_+T = e_-$ . При переходе от группы  $P_4$  к группе  $H_{16}$  имеем

$$e_3 \rightarrow A_3, \quad e_+ + e_- \rightarrow E_{1,1}, \quad i(e_+ - e_-) \rightarrow E_{1,2}. \quad (18.90)$$

Полный набор самосопряженных псевдовращательных операторов суммарной степени не выше третьей по компонентам  $e$  с указанием их свойств симметрии приведен в табл. 18.10.

Вклады в эффективный гамильтониан типа  $A_1$  формируются структурами

$$(A_1)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_3)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, \quad (18.91)$$

что позволяет написать полное выражение для этих вкладов в виде

$$H_1 = (I, e_3^2) \times A + (e_3, e_3^3) \times B_1. \quad (18.92)$$

Таблица 18.10

## Полный набор самосопряженных псевдовращательных операторов

$H_{16}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2$	—
$A_3$	—	$e_3, e_3^3$
$A_5$	$e_+^2 + e_-^2$	$i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+$
$A_7$	$i(e_+^2 - e_-^2)$	$[e_3, e_+^2 + e_-^2]_+$
$E_{1,1}$	$e_+ + e_-$ $[e_3^2, e_+ + e_-]_+$ $e_+^3 + e_-^3$	$i[e_3, e_+ - e_-]_+$
$E_{1,2}$	$i(e_+ - e_-)$ $i[e_3^2, e_+ - e_-]_+$ $i(e_+^3 - e_-^3)$	$[e_3, e_+ + e_-]_+$

Каждый член гамильтониана является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к представлениям  $A$  или  $B_1$  группы  $D_2$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов. Так как гамильтониан является  $t$ -четным, то комбинации типа  $A$  должны быть  $t$ -четными, а комбинации типа  $B_1$  —  $t$ -нечетными. Вклады в гамильтониан типа  $A_5$  формируются структурами

$$(A_5)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (A_7)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, \quad (18.93)$$

и полное выражение для этих вкладов записывается в виде

$$H_2 = \{e_+^2 + e_-^2, i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+\} \times A + \{i(e_+^2 - e_-^2), [e_3, e_+^2 + e_-^2]_+\} \times B_1, \quad (18.94)$$

где по сравнению с (18.92) дополнительно появляются  $t$ -нечетные вращательные комбинации  $A$ -типа и  $t$ -четные комбинации  $B_1$ -типа. Наконец, вклады в гамильтониан типа  $E_{2,1}$  формируются структурами

$$(E_{1,1})_{\text{сп}} \times (A_6)_{\text{вр}}, (E_{1,2})_{\text{сп}} \times (A_8)_{\text{вр}}, \quad (18.95)$$

что приводит к выражению вида

$$H_3 = \{e_+ + e_-, [e_3^2, e_+ + e_-]_+, e_+^3 + e_-^3, i[e_3, e_+ - e_-]_+\} \times B_3 + \\ + \{i(e_+ - e_-), i[e_3^2, e_+ - e_-]_+, i(e_+^3 - e_-^3), [e_3, e_+ + e_-]_+\} \times B_2. \quad (18.96)$$

Расписывание выражений (18.92), (18.94) и (18.96) в виде ряда возмущений по вращательному искажению не встречает трудностей. Гамильтониан автоматически включает все взаимодействия псевдовращательного и вращательного движений. Его важным достоинством является операторность формулировки по обоим дви-

жениям. В частности, это существенно облегчает решение проблемы редукции, что играет здесь важную роль вследствие сложной структуры гамильтониана.

Для эффективного оператора электродипольного момента допустимы типы преобразований (18.79). Его компонента  $\mu_\alpha$  записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  теперь являются псевдовращательными операторами. Направляющие косинусы относятся к следующим неприводимым представлениям:

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow (B_1)_{D_2} \rightarrow (A_3)_{H_{16}}, \quad \lambda_{\alpha y} \rightarrow (B_2)_{D_2} \rightarrow (A_8)_{H_{16}}, \quad \lambda_{\alpha x} \rightarrow (B_3)_{D_2} \rightarrow (A_6)_{H_{16}}.$$

В дальнейшем нас будут интересовать только главные вклады, не связанные с достаточно слабым вращательным искажением молекулы. Вклады типа  $A_2$  в выражение (8.62) формируются структурами

$$(A_5)_{\text{сп}} \times (A_6)_{\text{вр}}, \quad (A_7)_{\text{сп}} \times (A_8)_{\text{вр}},$$

что приводит к выражению

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} d^{(x)} (e_+^2 + e_-^2) + \lambda_{\alpha y} d^{(y)} i(e_+^2 - e_-^2), \quad (18.97)$$

где  $d^{(x)}$  и  $d^{(y)}$  — вещественные феноменологические константы. Вклады типа  $A_6$  формируются единственной структурой

$$(A_1)_{\text{сп}} \times (A_6)_{\text{вр}},$$

что дает выражение

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} (d_1^{(x)} I + d_2^{(x)} e_3^2). \quad (18.98)$$

Вклады (18.98) отвечают за обусловленные  $x$ -компонентой электродипольного момента чисто вращательные переходы в произвольном псевдовращательном состоянии. Второй член описывает зависимость от псевдовращательного числа  $m^2$ . Наконец, вклады типа  $E_{1,1}$  также формируются единственной структурой

$$(E_{1,2})_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}},$$

откуда следует

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} \{d_1^{(z)} i(e_+ - e_-) + d_2^{(z)} i[e_3^2, e_+ - e_-]_+ + d_3^{(z)} i(e_+^3 - e_-^3)\}. \quad (18.99)$$

Ясно, что задаваемые операторами (18.97) — (18.99) правила отбора значительно уже по сравнению с (18.81). Считая, что псевдовращательные состояния не связаны случайными резонансами, сформулируем два вывода. Во-первых, вращательные переходы обусловлены только  $x$ -компонентой электродипольного момента. То есть правила отбора для таких переходов в случае жесткой молекулы не являются суперпозицией соответствующих правил отбора в случае жестких *твист*- и *конверт*-молекул, а совпадают с правилами отбора для жесткой *твист*-молекулы. Этот факт экспериментально давно известен [83], но его правильное объяснение требует корректного анализа свойств симметрии и получено только на основе рассматриваемых в этой книге методов. Во-вторых, переходы из основного псевдовращательного состояния  $|0\rangle$  в возбужденные состояния с  $|m|=1$  обусловлены  $z$ -компонентой электродипольного момента, причем разрешен лишь переход  $|0\rangle \leftrightarrow |a_1\rangle$ . Конечно, реальный анализ должен учитывать, что есть пары близко расположенных псевдо-

вращательных уровней, связанных случайными резонансами [82]. В частности, таковой парой являются два самых нижних псевдовращательных состояния  $|0\rangle$  и  $|s_1\rangle$ , резонансно связанные членом  $(e_+ + e_-)B_3$  в (18.96). Легко показать, что это ведет к появлению между ними переходов, обусловленных  $x$ -компонентой электродипольного момента. Такие переходы наблюдались в [82], что и объяснялось резонансным взаимодействием. При учете резонанса вращательные переходы по-прежнему связаны лишь с  $x$ -компонентой электродипольного момента. Наконец, данный резонанс сохраняет запрет на переходы  $|0\rangle \leftrightarrow |s_1\rangle$ , связанные с  $z$ -компонентой электродипольного момента, что объясняет безуспешность их поиска в [82].

### 18.7. Некоторые выводы

1. Расширенная точечная группа, лежащая в основе описания внутренней динамики молекулы с учетом переходов между ее различными изомерными формами в одном электронном состоянии, с необходимостью является неинвариантной группой, поскольку операции геометрической группы симметрии гамильтониана не могут связывать такие формы. Другими словами, геометрическая группа симметрии гамильтониана «не видит» различные изомеры молекулы одновременно.

2. Неинвариантная группа строится исходя из требования правильной передачи топологии внутренней динамики. То есть должно правильно учитываться число различных изомерных форм, их свойства симметрии, а также число и геометрия независимых нежестких движений, связывающих эти формы. Фактически именно это требование лежит в основе понятия искаженной молекулярной системы.

3. Вырождение энергетических уровней и их ядерные статистические веса определяются подгруппой симметрии гамильтониана расширенной точечной группы. При этом задача о ядерных статистических весах энергетических уровней молекулы с переходами между ее различными изомерными формами решена впервые. Хотя это классическая задача для методов симметрии, но ее нетривиальность здесь подчеркивает тот очевидный факт, что ядерные статистические веса стационарных состояний изомеров, вообще говоря, различны. Понятно, что любой уровень, отвечающий вырожденному неприводимому представлению подгруппы симметрии гамильтониана, соответствует только одному физически наблюдаемому состоянию.

4. Излагаемые методы симметрии дают возможность строить описание нежестких изотопически несимметричных комбинаций молекулы как искажение описания ее наиболее симметричной комбинации. Использование схемы с искажением позволяет определить само понятие нежесткого движения как аналога такого движения в симметричной комбинации. При этом важно, что подход, в котором с единых позиций рассматриваются различные по симметрии молекулярные системы, позволяет объяснить качественные особенности спектра менее симметричной системы.

5. Построена строгая алгебраическая модель для описания всего спектра возбуждений псевдовращения изотопической комбинации 1,1- $d_2$  молекулы циклобутана как искажение подобной модели для ее изотопически симметричной комбинации. В частности, это дало возможность впервые объяснить экспериментально наблюдаемые правила отбора для электродипольных микроволновых переходов в

изотопической комбинации 1,1- $d_2$ . Кроме того, при обработке экспериментальных данных в рамках такой модели легко учитывается влияние случайных резонансов между псевдovращательными состояниями на положение энергетических уровней и на интенсивность переходов между ними. Отметим также, что построение строгой алгебраической модели для описания торсионного движения в ионных комплексах  $\text{AgH}_2\text{D}^+$  и  $\text{AgD}_2\text{H}^+$  как искажение рассмотренной в разделе 16.2 такой модели для изотопически симметричного комплекса имеется в [84].

6. Псевдovращательное движение в молекуле тетрагидрофурана смешивает *твист*- и *конверт*-изомеры. Показано, что электродипольные правила отбора не являются суперпозицией электродипольных правил отбора жестких *твист*- и *конверт*-молекул, а совпадают с правилами отбора для жесткой *твист*-молекулы. Экспериментально данный факт давно известен, но его корректное объяснение получено только на основе рассматриваемых в этой книге методов.

7. Так как MS-группа вводится как группа симметрии строгого гамильтониана внутреннего движения, то вполне очевидно, что ее преобразования не могут смешивать энергетически неэквивалентные изомерные формы молекулы. Поэтому в случае необходимости описания нежестких переходов между такими формами анализ внутренней динамики принципиально не может быть проведен на основе этой группы.

## Глава 19

### МОЛЕКУЛЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ИЗОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ В РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Весьма распространенной является ситуация, когда изменение электронного состояния молекулы сопровождается изменением ее изомерной формы. Построение единой модели описания таких состояний очень полезно. Дело в том, что даже если электронные состояния с различными изомерными формами являются достаточно хорошо изолированными, их анализ в рамках единой модели необходим, например, для описания электродипольных переходов между ними. В этой главе изложение проводится на примерах молекулы формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}$  и изотопической разновидности  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$  молекулы этилена.

#### 19.1. Молекула формальдегида $\text{H}_2\text{CO}$

Молекула формальдегида является одним из классических объектов молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Хорошо известно [26], что ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии является плоской и принадлежит точечной группе  $C_{2v}$  (левая часть рис. 19.1). Но в ряде возбужденных электронных состояний связь  $\text{CO}$  в равновесной конфигурации не лежит в плоскости структуры  $\text{CH}_2$  (правая часть рис. 19.1) и реализуется точечная группа  $C_s$  [85].

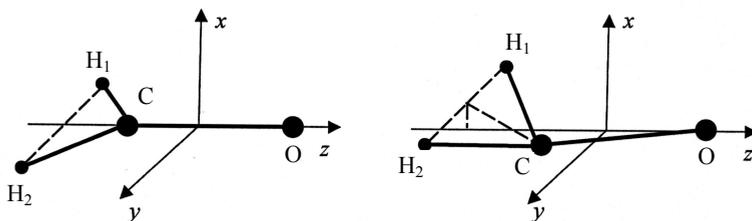


Рис. 19.1. Равновесные конфигурации изомеров молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$   
(для неплоской конфигурации ось  $z$  проходит через центр масс структуры  $\text{CH}_2$ )

В неплоском изомере из-за относительно небольшого отклонения от плоскостности наблюдается инверсионное движение между двумя энергетически эквивалентными конфигурациями, переходящими друг в друга при отражении молекулы в плоскости  $yz$ . Очевидно, что совместное описание таких изомерных форм можно построить только с помощью неинвариантных геометрических групп.

Предварительно приведем необходимые для дальнейшего изложения результаты анализа изолированных изомеров молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$ . Начнем с неплоского изомера-

ра. Из сшивки группы перестановок тождественных ядер  $\pi_2$  с точечной группой  $C_S = (E, \sigma^{(xz)})$  имеем для разрешенных координатных мультиплетов

$$1A', 3A'', \quad (19.1)$$

где ядерный статистический вес учитывает спины только ядер Н. Далее аналогично (18.24) волновые функции нулевого приближения сшиваются с формируемыми на их основе разрешенными мультиплетами. Типы симметрии  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2$  жесткого асимметричного волчка следуют из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по их общей подгруппе  $C_2 = (E, C_2^{(y)} = \sigma^{(xz)}i)$ . В итоге имеем классификацию энергетических уровней жесткого изомера. Понятно, что инверсионное движение относится к необменному типу. Для его учета введем неинвариантную расширенную точечную группу  $F_4 = C_S \times C'_S$ , где  $C'_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Сшивая группу  $F_4$  через ее подгруппу симметрии гамильтониана  $C_S$  с группой  $\pi_2$ , получаем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткого изомера

$$1A'_s, 1A'_a, 3A''_s, 3A''_a. \quad (19.2)$$

Здесь индексы  $s$  и  $a$  задают симметричное и антисимметричное представления группы  $C'_S$ . Эти мультиплеты следующим образом формируются из базисных функций отдельных типов внутреннего движения:

$$\left(\Gamma_{\text{мультиплет}}\right)_{C_S \times C'_S \times C_i} = \left(\Gamma_{\text{эл}}\right)_{C_S} \times \left(\Gamma_{\text{кол}}\right)_{C_S} \times \left(\Gamma_{\text{вр.-конф}}\right)_{C_S \times C'_S \times C_i}. \quad (19.3)$$

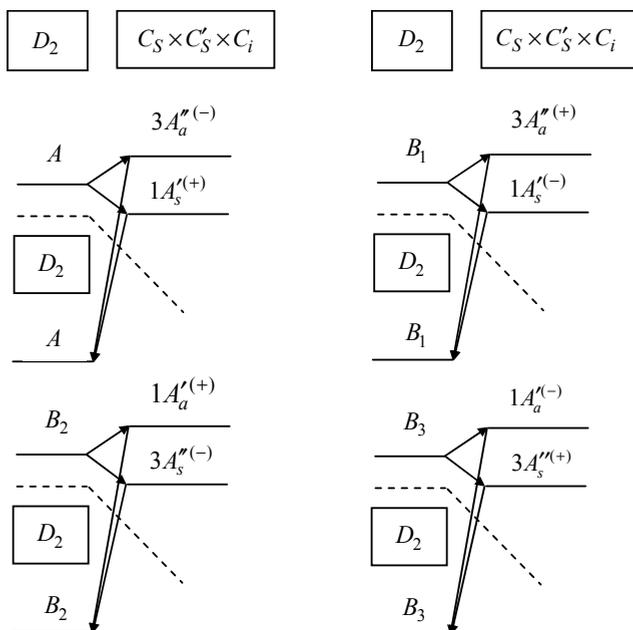
Возможные типы симметрии  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  для заданного вращательного представления группы  $D_2 = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)})$  следуют из связи групп  $D_2$  и  $F_4 \times C_i$  по их общей подгруппе  $D_2$ . При этом поведение относительно операции  $\sigma^{(yz)}$  характеризует мультиплет, так как эта операция не входит в точечную группу. На рисунке 19.2 приведена классификация инверсионно-вращательных уровней в вибронном состоянии  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Заметим, что группа  $F_4 \times C_i$  «видит» четыре эквивалентные конфигурации с точечной группой  $C_S$ , из которых только две оказываются независимыми. Как отмечалось в разделе 13.2, использование в сшивке  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  позволяет это учесть, и в классификации нет лишних уровней. Реальная структура спектра описывается полной группой  $F_4 \times C_i$ , поскольку все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. Вращательная подгруппа  $D_2$  является лишь вспомогательной.

Для плоского изомера из сшивки группы  $\pi_2$  с точечной группой  $C_{2v} = C_S \times C'_S$  получаем для разрешенных координатных мультиплетов

$$1A'_s, 3A''_s. \quad (19.4)$$

Представления типа  $a$  отсутствуют в (19.4) из-за плоскостности изомера. Далее аналогично (8.4) волновые функции нулевого приближения сшиваются с формируе-

мыми мультиплетами. Классификация вращательных уровней для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'_S$  формально совпадает с показанной на рис. 19.2 при условии запрета мультиплетов  $a$ -типа.



**Рис. 19.2.** Классификация инверсионно-вращательных уровней неплоского изомера молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  в вибронном состоянии типа  $A'$

Для совместного описания двух электронных состояний с различными изомерными формами введем неинвариантную группу  $F_{12} \times C_S$ , где  $F_{12} = c_{3v} \times c_S$ . Группа  $c_{3v}$  задает преобразования структуры  $\text{CH}_2$ , причем ось  $c_3$  проходит через ее центр масс параллельно оси  $y$ , а одна из плоскостей симметрии совпадает с плоскостью  $yz$ . Здесь не существенно отличие от  $2\pi/3$  угла между плоскостями  $\text{CH}_2$  в плоской и неплоской изомерной форме, так как это отличие можно, например, интерпретировать как искажение неплоской формы. Естественно, что такое искажение определяется и различием в длинах связей в плоском и неплоском изомерах. Важно только, что группа  $c_{3v}$  качественно правильно передает картину переходов между тремя рассматриваемыми конфигурациями, две из которых являются энергетически эквивалентными. Как следствие, эта группа определяет полный набор ортов функционального пространства для описания таких переходов. Группа  $c_S = (E, \sigma^{(yz)})$ , задающая преобразования структуры  $O$ , позволяет группе  $F_{12}$  с помощью элемента  $\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(yz)}$  описать отражение молекулы как целого в плоскости  $yz$ . Допустимо лишь единичное представление группы  $c_S$ , и это тривиальное поведение будет опускаться при записи типов симметрии группы  $F_{12}$ . Группу  $c_{3v}$  можно представить

в виде  $c_3 \wedge c'_S$ , где  $c'_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Это удобно для учета плоскостности структуры  $\text{CH}_2$ . Действительно, пусть молекула локализована в плоскости  $yz$ . Тогда плоскостность структуры  $\text{CH}_2$  ведет к реализуемости из двух представлений группы  $c'_S$  лишь единичного. Делокализацию исходной конфигурации описывают представления циклической группы  $c_3$ , и запрет антисимметричного представления группы  $c'_S$  приводит к запрету представления  $A_2$  группы  $c_3$ , в мультиплетах группы  $F_{12}$ . В итоге разрешенные мультиплеты неинвариантной группы  $F_{12} \times C_S$  имеют вид

$$1(A_1 \times A'), 3(A_1 \times A''), 1(E \times A'), 3(E \times A''). \quad (19.5)$$

Подчеркнем, что координатные вырождения и ядерные статистические веса уровней в энергетическом спектре определяются группой симметрии гамильтониана. В данной задаче компоненты вырожденных мультиплетов в (19.5) определяют различные уровни, но при этом имеют одинаковые ядерные статистические веса.

Вращательная симметрия при учете нежестких движений между тремя равновесными конфигурациями задается подгруппой  $D_2$  вращений молекулы как целого в группе  $F_{12} \times C_S \times C_i$ . На рисунке 19.3 представлена картина конфигурационных расщеплений вращательных уровней группы  $D_2$  (необходимые корреляции приведены в табл. 19.1).

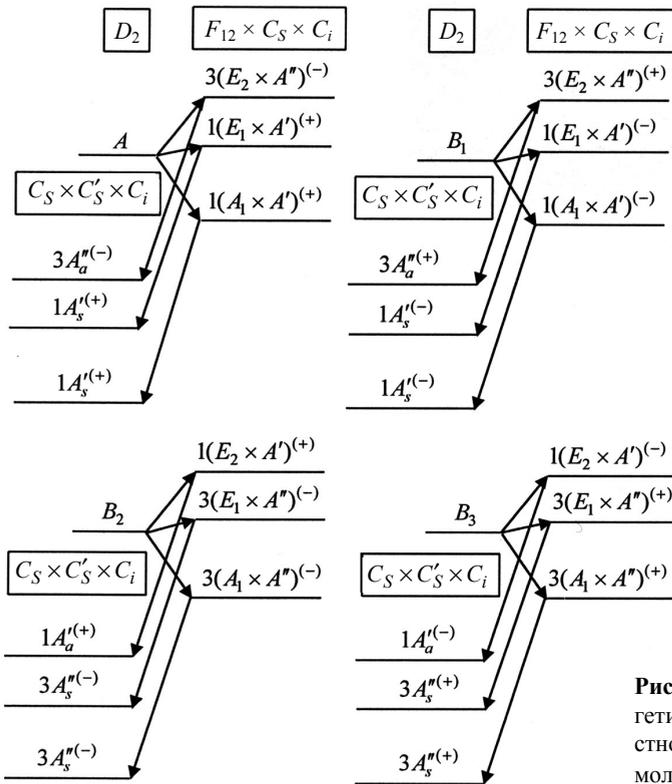


Рис. 19.3. Классификация энергетических уровней при совместном описании двух изомеров молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$

Таблица 19.1

Таблицы корреляции в совместном описании изомеров молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$ 

$F_{12} \times C_S \times C_i$	$D_2$	$F_{12}$	$C'_S$
$(A_1 \times A')^{(+)}, (A_2 \times A'')^{(-)}$	$A$	$A_1$	$A'$
$(A_1 \times A')^{(-)}, (A_2 \times A'')^{(+)}$	$B_1$	$A_2$	$A''$
$(A_1 \times A'')^{(+)}, (A_2 \times A')^{(-)}$	$B_3$	$E_1$	$A'$
$(A_1 \times A'')^{(-)}, (A_2 \times A')^{(+)}$	$B_2$	$E_2$	$A''$
$(E_1 \times A')^{(+)}, (E_2 \times A'')^{(-)}$	$A$		
$(E_1 \times A'')^{(-)}, (E_2 \times A')^{(+)}$	$B_2$		
$(E_1 \times A')^{(-)}, (E_2 \times A'')^{(+)}$	$B_1$		
$(E_1 \times A'')^{(+)}, (E_2 \times A')^{(-)}$	$B_3$		

Дополнительно на рис. 19.3 показано поведение уровней при переходе к изолированным изомерам (переход от группы  $F_{12} \times C_S \times C_i$  к группе  $C_S \times C'_S \times C_i$ ). Заметим, что соответствие между представлениями группы  $C_S \times C'_S \times C_i$  и вращательными представлениями группы  $D_2$  зависит от типа их вибронных состояний в точечной группе ( $C_S$  или  $C_{2v}$ ).

В построении функционального пространства используются базисные функции группы  $D_2$ , описывающие вращение нежесткой молекулы как целого, и базисные конфигурационные функции группы  $c_{3v}$ , описывающие нежесткие переходы. Последние строятся только на основе ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$ , определяемых тремя неприводимыми представлениями группы  $c_3$ . Дело в том, что из-за плоскостности структуры  $\text{CH}_2$  из ортов, определяемых двумя неприводимыми представлениями группы  $c'_S$ , остается лишь один симметричный, и его можно опустить. Из-за свойств полупрямого произведения действие элементов фактор-группы  $c'_S$  задано и в базисе инвариантной подгруппы  $c_3$ :

$$\sigma^{(yz)}|0\rangle = |0\rangle, \quad \sigma^{(yz)}|1\rangle = |-1\rangle. \quad (19.6)$$

То есть орт  $|0\rangle$  принадлежит представлению  $A_1$  группы  $c_{3v}$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — представлению  $E$ :

$$E_1 = |s\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle) / \sqrt{2}, \quad E_2 = |a\rangle = (|1\rangle - |-1\rangle) / \sqrt{2}i. \quad (19.7)$$

Выбор знака при преобразовании орта  $|0\rangle$  в (19.6) соответствует отсутствию орта типа  $A_2$ , что согласуется с классификацией. Далее корреляция представлений групп  $D_2$  и  $F_{12} \times C_S \times C_i$  приводит к указанному в табл. 19.2 разбиению конфигурационно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $F_{12} \times C_S \times C_i$ .

Таблица 19.2

**Разбиение конфигурационно-вращательных функций по неприводимым представлениям группы  $F_{12} \times C_S \times C_i$**

$F_{12} \times C_S \times C_i$	Функции	$F_{12} \times C_S \times C_i$	Функции
$(A_1 \times A')^{(+)}$	$A \times  0\rangle$	$(A_1 \times A')^{(-)}$	$B_1 \times  0\rangle$
$(E_1 \times A')^{(+)}$	$A \times  s\rangle$	$(E_1 \times A')^{(-)}$	$B_1 \times  s\rangle$
$(E_2 \times A'')^{(-)}$	$A \times  a\rangle$	$(E_2 \times A'')^{(+)}$	$B_1 \times  a\rangle$
$(A_1 \times A'')^{(-)}$	$B_2 \times  0\rangle$	$(A_1 \times A'')^{(+)}$	$B_3 \times  0\rangle$
$(E_1 \times A'')^{(-)}$	$B_2 \times  s\rangle$	$(E_1 \times A'')^{(+)}$	$B_3 \times  s\rangle$
$(E_2 \times A'')^{(+)}$	$B_2 \times  a\rangle$	$(E_2 \times A'')^{(-)}$	$B_3 \times  a\rangle$

Примечание. Вращательные части задаются представлениями группы  $D_2$ .

Эффективные операторы физических величин при учете двух изомеров молекулы  $H_2CO$  принадлежат координатной схеме Юнга [2] группы  $\pi_2$ . Поэтому для них разрешены следующие типы преобразований группы  $F_{12} \times C_S$ :

$$(\Gamma \times A'), \quad \Gamma = A_1, A_2, E_1, E_2. \quad (19.8)$$

Здесь важно, что антисимметричные относительно операции  $\sigma^{(yz)}$  группы  $c_{3v}$  типы преобразований в (19.8) реализуются за счет антисимметричных комбинаций операторов, определенных в базисе ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  инвариантной подгруппы  $c_3$  группы  $c_{3v}$ . Эти операторы формируются на основе оператора координатного спина  $e$ . Используя поведение ортов при преобразованиях группы  $c_{3v}$  и относительно операции обращения времени

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |-1\rangle, \quad (19.9)$$

получаем свойства симметрии полного набора независимых спиновых операторов. Они аналогичны указанным в табл. 9.4 с точностью до замены группы  $H_6$  на изоморфную ей группу  $c_{3v}$ . Интересно, что имеется спиновый оператор  $A_2$ -типа, хотя подобную спиновую функцию построить нельзя. Но это не приводит к противоречиям, так как  $e_3 |A_1\rangle = 0$ .

При построении эффективного конфигурационно-вращательного гамильтониана также учтем, что рассматриваемые взаимодействия инвариантны по отношению к операции пространственной инверсии  $i$ . В результате его полное выражение записывается в следующем виде:

$$H = (A_1, E_1) \times A + (A_2, E_2) \times B_2. \quad (19.10)$$

Здесь каждый член гамильтониана является определенной комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  (или  $B_2$ ) в группе  $D_2$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов симметрии  $A_1, E_1$  (или  $A_2, E_2$ ) в группе  $c_{3v}$ . Наличие в (19.10) неинвариантных вкладов

описывает, в частности, расщепление двумерных мультиплетов из (19.5). В качестве примера приведем вклады с  $t$ -четными вращательными комбинациями типа  $A$ :

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}^{(A)}, \quad H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (19.11)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета нежестких движений параметры  $\hat{c}$  являются спиновыми операторами вида

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2 + c^{(3)}(e_+ + e_-) + c^{(4)}(e_+^2 + e_-^2). \quad (19.12)$$

Здесь  $c^{(k)}$  — действительные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Поскольку гамильтониан  $t$ -четен, то  $t$ -нечетный спиновый оператор  $i[e_3, e_+ - e_-]_+$  типа  $E_1$  не дает вклада в (19.12).

Пожалуй, наиболее интересен в данном случае эффективный оператор электродипольного момента. Учитывая дополнительно к (19.8), что этот оператор меняет знак при действии операции  $i$ , получаем

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} = & \lambda_{\alpha z} [(A_1, E_1) \times A + (A_2, E_2) \times B_2] + \\ & + \lambda_{\alpha y} [(A_1, E_1) \times B_3 + (A_2, E_2) \times B_1] + \\ & + \lambda_{\alpha x} [(A_1, E_1) \times B_2 + (A_2, E_2) \times A], \end{aligned} \quad (19.13)$$

где вращательные части в виде неприводимых представлений группы  $D_2$  включают комбинации компонент углового момента в ПСК. Выпишем конкретное выражение для членов, не связанных с достаточно слабым вращательным искажением молекулы:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} = & \lambda_{\alpha z} [d^{(1)}I + d^{(2)}e_3^2 + d^{(3)}(e_+ + e_-) + d^{(4)}(e_+^2 + e_-^2)] + \\ & + \lambda_{\alpha x} i [d^{(5)}(e_+ - e_-) + d^{(6)}(e_+^2 - e_-^2)], \end{aligned} \quad (19.14)$$

где  $d^{(k)}$  — действительные спектроскопические константы. Поскольку электродипольный момент  $t$ -четен, то  $t$ -нечетные спиновые операторы в (19.14) отсутствуют.

В приведенном анализе для каждой изомерной формы рассматривалось лишь одно вибронное состояние. Но анализ можно расширить и на их совокупность. Например, образуемую некоторым набором колебательных возбуждений в каждом электронном состоянии. Для этого дополнительно к группе  $c_{3v}$  вводится группа  $c_{\infty v}$ , число учитываемых неприводимых представлений которой (число возбуждений) связано с числом рассматриваемых вибронных состояний. Необходимо подчеркнуть большую гибкость в применении аппарата динамических неинвариантных групп в рамках концепции цепочки групп симметрии. Действительно, в молекуле преобразовании перехода между двумя изомерными формами вообще нельзя описать преобразованиями симметрии в традиционном их понимании. Трудности связаны с тем, что внутри неплоской формы необходимо учитывать инверсионное движение, в то время как внутри плоской формы оно принципиально невозможно. При этом рассмотренный случай технически является одним из самых простых. Это наглядно подтверждает пример молекулы этилена.

### 19.2. Молекула этилена $\text{CH}_2\text{—CD}_2$

Жесткая молекула этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  рассматривалась в разделе 8.2, а нежесткая молекула с учетом торсионного движения плоских волчков  $\text{CH}_2$  — в разделе 10.2. При этом считалось, что ее равновесная конфигурация является плоской и относится к точечной группе  $D_{2h}$ . В частности, такая ситуация имеет место для основного электронного состояния. Однако в ряде возбужденных электронных состояний в равновесной конфигурации плоскости волчков  $\text{CH}_2$  ортогональны друг другу [8] и реализуется точечная группа  $D_{2d}$ . Чтобы основное внимание уделить физической стороне совместного описания двух изомеров, упростим задачу, перейдя к изотопической разновидности молекулы  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$  (рис. 19.4). Тогда не требуется принимать во внимание тождественность волчков. Группу перестановок тождественных ядер в этом случае достаточно записать в виде  $\pi_2^H \times \pi_2^D$ .

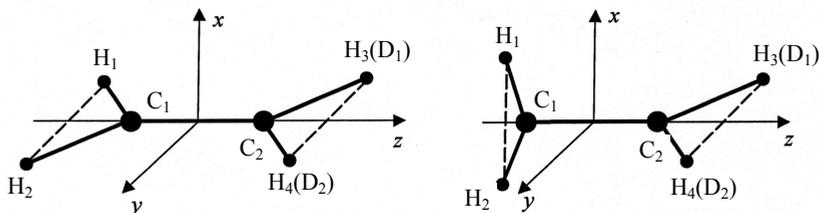


Рис. 19.4. Равновесные конфигурации изомеров молекулы этилена

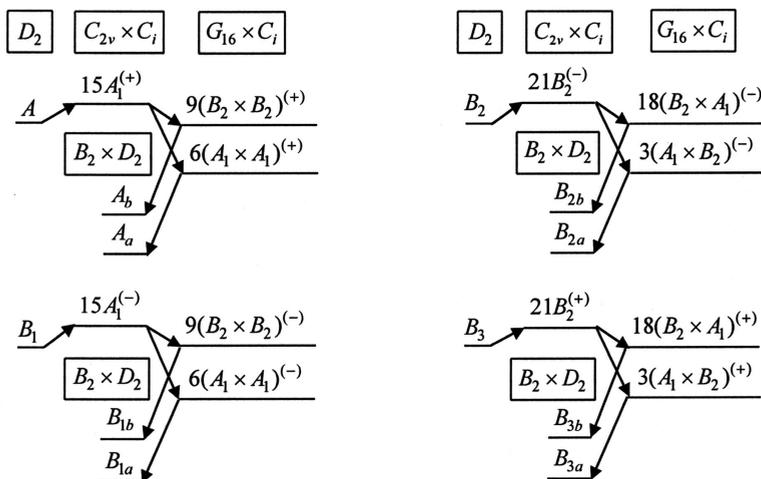
Анализ изолированных изомеров достаточно тривиален, и здесь приводятся лишь его основные результаты, нужные для дальнейшего изложения. Сшивая группу  $\pi_2^H \times \pi_2^D$  с точечной группой  $C_{2v} = (E, C_2^z, \sigma^{(xz)}, \sigma^{(yz)})$  плоского изомера, получаем для его разрешенных координатных мультиплетов

$$(9+6)A_1, \quad (18+3)B_2. \quad (19.15)$$

Представления  $A_2$  и  $B_1$  отсутствуют в (19.15) из-за плоскостности изомера. Далее аналогично (8.4) волновые функции нулевого приближения сшиваются формируемыми на их основе разрешенными мультиплетами. В первых двух колонках на рис. 19.5 приведена классификация вращательных уровней для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Торсионное движение волчков  $\text{CH}_2$  и  $\text{CD}_2$  относится к обменному типу и является сильно заторможенным [29]. Однако, как будет видно в дальнейшем, его необходимо учитывать при совместном описании изомеров. Расширенной точечной группой, принимающей во внимание торсионное движение, является  $G_{16} = c_{2v}^H \times c_{2v}^D$ . Из ее сшивки с группой  $\pi_2^H \times \pi_2^D$  получим следующие разрешенные координатные мультиплеты нежесткого плоского изомера:

$$6(A_1 \times A_1), \quad 3(A_1 \times B_2), \quad 18(B_2 \times A_1), \quad 9(B_2 \times B_2). \quad (19.16)$$

Представления  $A_2, B_1$  групп  $c_{2v}^H$  и  $c_{2v}^D$  не входят в выражения (19.16) из-за плоскостности торсионных волчков. Сшивая теперь группы  $G_{16}$  и  $C_{2v}$ , имеем полную картину расщеплений при учете торсионного движения. На рис. 19.5 она показана для



**Рис. 19.5.** Классификация торсионно-вращательных уровней плоского изомера молекулы  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$  в вибронном состоянии типа  $A_1$  (индексами  $a$  и  $b$  обозначаются симметричное и антисимметричное представления группы  $B_2$ )

$\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$ . Реальную структуру уровней описывает вращательная подгруппа  $H_8 = B_2 \times D_2$  группы  $G_{16} \times C_i$ , где группа  $D_2$  задает симметрию вращения изомера как целого, а группа  $B_2 = (E \times E, c_2 \times E)$  — симметрию его торсионного движения.

Точечной группой неплюского изомера снова является  $C_{2v}$ . Но из-за изменения геометрии равновесной конфигурации вместо (19.15) имеем

$$6A_1, 9A_2, 18B_1, 3B_2. \quad (19.17)$$

Расширенная точечная группа также сохраняет прежний вид, но для ее разрешенных мультиплетов теперь получаем

$$6(A_1 \times A_1), 3(A_1 \times B_2), 18(B_1 \times A_1), 9(B_1 \times B_2). \quad (19.18)$$

Из-за плоскостности волчков в выражения (19.18) не входят уже представления  $A_2, B_2$  группы  $c_{2v}^H$  и по-прежнему представления  $A_2, B_1$  группы  $c_{2v}^D$ . С учетом этих изменений получаем классификацию торсионно-вращательных уровней неплюского нежесткого изомера, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1$  на рис. 19.6. Обратим внимание на то, что оба изомера имеют одинаковую картину уровней в группе  $H_8$ , несмотря на различия в геометрии.

Для совместного описания двух электронных состояний с различными изомерными формами введем неинвариантную группу  $F_{64} = c_{4v}^H \times c_{4v}^D$ . Повороты одного из двух волчков на угол  $\pi/2$  (или  $3\pi/2$ ) соответствуют неинвариантным преобразованиям между двумя изомерами. Так как два таких последовательных поворота определяют торсионное движение внутри изомера, то рассмотрение движений между изомерами невозможно без учета их внутренних торсионных движений. Главное,

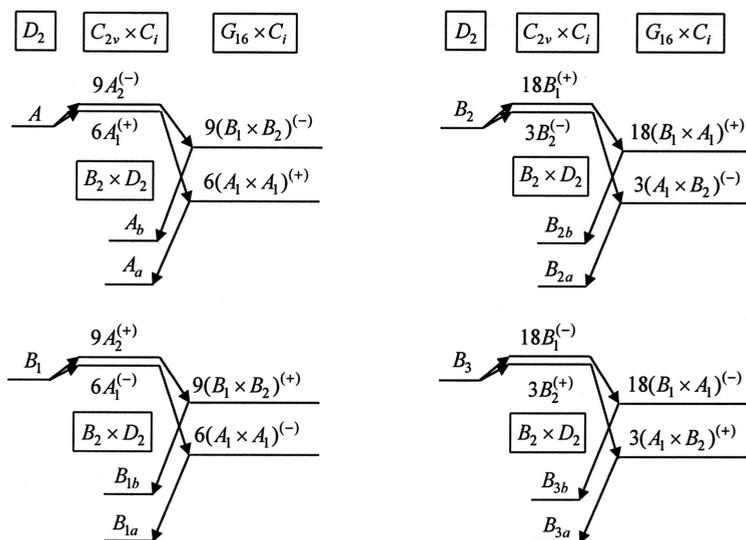


Рис. 19.6. Классификация торсионно-вращательных уровней неплоского изомера молекулы  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$  в вибронном состоянии типа  $A_1$

что группа  $F_{64}$  правильно учитывает топологию нежестких движений. Например, из заданной конфигурации плоского изомера можно перейти в две независимые энергетически эквивалентные конфигурации неплоского изомера, отличающиеся торсионным поворотом одного из волчков. Далее, из любой конфигурации неплоского изомера можно вернуться как в исходную конфигурацию плоского изомера, так и в энергетически эквивалентную конфигурацию, отличающуюся от исходной торсионным поворотом. Сшивая группу  $G_{16}$  изображенного на рис. 19.4 плоского изомера с инвариантной группой  $F_{64}$ , получаем для разрешенных координатных мультиплетов последней

$$6(A_1 \times A_1, A_1 \times B_1, B_1 \times A_1, B_1 \times B_1), \quad 3(A_1 \times E_2, B_1 \times E_2), \\ 18(E_2 \times A_1, E_2 \times B_1), \quad 9(E_2 \times E_2), \quad (19.19)$$

где  $E_2$  — одна из двух компонент представления  $E$  группы  $c_{4v}$ , определенных условиями

$$\sigma^{(xz)} E_1 = E_1, \quad \sigma^{(xz)} E_2 = -E_2. \quad (19.20)$$

То есть компоненты  $E_1$  и  $E_2$  представления  $E$  группы  $c_{4v}$  при ее редукции на группу  $c_{2v}$  переходят в представления  $B_1$  и  $B_2$ . Из аналогичной сшивки для приведенного на рис. 19.4 неплоского изомера получаем разрешенные мультиплеты инвариантной группы  $F_{64}$  в виде, следующем из (19.19) при замене двух последних групп мультиплетов на

$$18(E_1 \times A_1, E_1 \times B_1), \quad 9(E_1 \times E_2). \quad (19.21)$$

Это выражение задает новые по отношению к (19.19) типы мультиплетов. Также надо учесть, что с помощью инвариантных движений оба изомера можно повернуть как целое на угол  $\pi/2$  (или  $3\pi/2$ ) вокруг оси  $z$ . Из аналогичных сшивок для по-

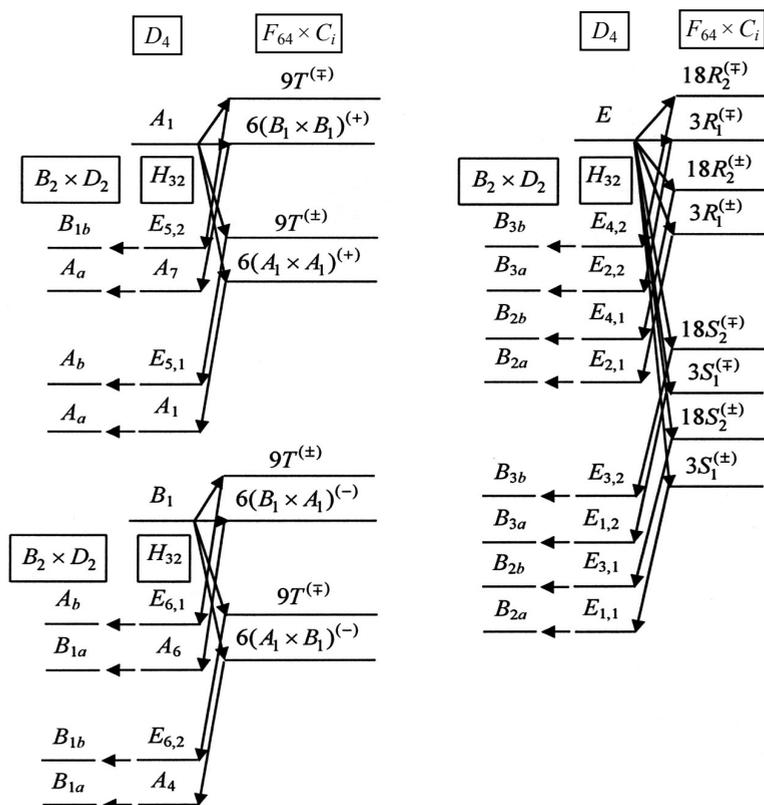
вернутых изомеров нетрудно получить все оставшиеся типы мультиплетов неинвариантной группы  $F_{64}$ . Тогда полный набор мультиплетов записывается в виде

$$6(A_1 \times A_1, A_1 \times B_1, B_1 \times A_1, B_1 \times B_1), \quad 3(A_1 \times E, B_1 \times E), \quad (19.22)$$

$$18(E \times A_1, E \times B_1), \quad 9(E \times E).$$

Плоскостность волчков приводит к отсутствию в этом выражении представлений  $A_2, B_2$  групп  $c_{4v}^H$  и  $c_{4v}^D$ . Кроме того, в данной задаче компоненты вырожденных неприводимых представлений неинвариантной группы описывают различные энергетические уровни и при этом имеют одинаковые ядерные статистические веса.

Вращательная симметрия при учете нежестких движений внутри изомеров и между изомерами задается подгруппой вращений молекулы как целого  $D_4$  в группе  $F_{64} \times C_i$ . Картина конфигурационных расщеплений вращательных уровней, задаваемых неприводимыми представлениями группы  $D_4$ , показана на рис. 19.7 (необходимые корреляции приведены в табл. 19.3).



**Рис. 19.7.** Классификация энергетических уровней в совместном описании двух изомеров молекулы  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$  (выражения  $T^{(\pm)}, S_k^{(\pm)}, R_k^{(\pm)}$  через представления группы  $F_{64} \times C_i$  следуют из соответствующих строк таблицы корреляции групп  $H_{32}$  и  $F_{64} \times C_i$ , причем замена  $\pm$  на  $\mp$  в этих выражениях означает изменение знаков в представлениях группы  $F_{64} \times C_i$ )

Таблица 19.3

Таблицы корреляции в совместном описании изомеров молекулы  $\text{CH}_2\text{—CD}_2$ 

$H_{32}$	$F_{64} \times C_i$	$H_{32}$	$F_{64} \times C_i$	$D_4$	$H_{32}$
$A_1$	$(A_1 \times A_1)^{(+)}$	$E_{1,1}$	$(A_1 \times E_1)^{(+)}, (A_1 \times E_2)^{-}$	$A_1$	$A_1, A_7, E_5$
$A_2$	$(A_1 \times A_1)^{-}$	$E_{2,1}$	$(B_1 \times E_1)^{(+)}, (B_1 \times E_2)^{-}$	$A_2$	$A_2, A_8, E_5$
$A_3$	$(A_1 \times B_1)^{(+)}$	$E_{3,1}$	$(E_1 \times A_1)^{(+)}, (E_2 \times A_1)^{-}$	$B_1$	$A_4, A_6, E_6$
$A_4$	$(A_1 \times B_1)^{-}$	$E_{4,1}$	$(E_1 \times B_1)^{(+)}, (E_2 \times B_1)^{-}$	$B_2$	$A_3, A_5, E_6$
$A_5$	$(B_1 \times A_1)^{(+)}$	$E_{5,1}$	$(E_1 \times E_1)^{(+)}, (E_2 \times E_2)^{+}$	$E$	$E_1, E_2, E_3, E_4$
$A_6$	$(B_1 \times A_1)^{-}$		$(E_1 \times E_2)^{-}, (E_2 \times E_1)^{-}$		
$A_7$	$(B_1 \times B_1)^{(+)}$	$E_{6,1}$	$(E_1 \times E_1)^{(+)}, (E_2 \times E_2)^{+}$		
$A_8$	$(B_1 \times B_1)^{-}$		$(E_1 \times E_2)^{-}, (E_2 \times E_1)^{-}$		

Примечание. Для группы  $F_{64} \times C_i$  указаны только представления, реализуемые как разрешенные мультиплеты, а две компоненты представления  $E_k$  группы  $H_{32}$  задаются условиями  $C_2^{(y)}E_{k,1} = E_{k,1}$ ,  $C_2^{(y)}E_{k,2} = -E_{k,2}$ , причем строка корреляции для  $E_{k,2}$  получается из строки корреляции для  $E_{k,1}$  путем замены  $+ \leftrightarrow -$ .

Картина уровней для вращательных состояний  $A_2$  и  $B_2$  группы  $D_4$  легко строится по аналогии с вращательными состояниями  $A_1$  и  $B_1$ , так как мультиплеты группы  $F_{64} \times C_i$  при таком изменении вращательного состояния просто меняют знак по отношению к операции  $i$ . Нежесткие движения относятся к торсионному типу, и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $H_{32}$  группы  $F_{64} \times C_i$ . Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_{32}$  даны в табл. 19.4. Здесь важно подчеркнуть, что состояния группы  $F_{64} \times C_i$ , переходящие в одно состояние группы  $H_{32}$ , не существуют одновременно и поддерживают описание одного и того же физического состояния при разных ориентациях торсионных волчков. Действительно, в одно состояние группы  $H_{32}$  совместно переходят такие мультиплеты из (19.22), которые независимо возникают при сшивках группы  $F_{64}$  с группами  $G_{16}$  различных по пространственному расположению равновесных конфигураций молекулы этилена.

Естественно, что группа  $H_{32}$  также является неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана  $H_8 = B_2 \times D_2$ . Так как при редукции  $H_{32}$  на подгруппу  $H_8$  двумерные представления распадаются на одномерные, то компоненты двумерных представлений определяют различные энергетические уровни. Дополнительно на рис. 19.7 показано поведение уровней при переходе к изолированному описанию изомеров (переход от группы  $H_{32}$  к группе  $H_8$ ). При этом соответствие между неприводимыми представлениями группы  $H_8$  и вращательными состояниями группы  $D_2$  отдельных изомеров зависит от типа их вибронных состояний в точечной группе  $C_{2v}$ .

Таблица 19.4

**Разбиение элементов по классам  
и таблица характеров группы  $H_{32}$**

$E$	$E \times E$	$L_1$	$E \times c_4$	$L_4$	$c_4 \times c_2$	$M_1$	$(c_2^{(x)}, c_2^{(y)}) \times (c_2^{(x)}, c_2^{(y)})$
$K_1$	$c_2 \times c_2$		$E \times c_4^3$		$c_4^3 \times c_2$		
$K_2$	$E \times c_2$	$L_2$	$c_2 \times c_4$	$L_5$	$c_4 \times c_4$	$M_2$	$(c_2^{(1)}, c_2^{(2)}) \times (c_2^{(x)}, c_2^{(y)})$
$K_3$	$c_2 \times E$		$c_2 \times c_4^3$		$c_4^3 \times c_4^3$		
		$L_3$	$c_4 \times E$	$L_6$	$c_4 \times c_4^3$	$M_3$	$(c_2^{(x)}, c_2^{(y)}) \times (c_2^{(1)}, c_2^{(2)})$
			$c_4^3 \times E$		$c_4^3 \times c_4$		
						$M_4$	$(c_2^{(1)}, c_2^{(2)}) \times (c_2^{(1)}, c_2^{(2)})$

Примечание. В элементах вращения вокруг оси  $z$  опущен индекс оси, а оси 1, 2 получают из осей  $x, y, z$  с помощью поворота на угол  $\pi/4$  вокруг оси  $z$ .

$H_{32}$	$E$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	$L_6$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$A_3$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$A_4$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
$A_5$	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$A_6$	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$A_7$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$A_8$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
$E_1$	2	2	-2	-2	2	0	0	0	0	-2	0	0	0	0
$E_2$	2	2	-2	-2	-2	0	0	0	0	2	0	0	0	0
$E_3$	2	-2	2	-2	0	2	0	0	-2	0	0	0	0	0
$E_4$	2	-2	2	-2	0	-2	0	0	2	0	0	0	0	0
$E_5$	2	-2	-2	2	0	0	2	-2	0	0	0	0	0	0
$E_6$	2	-2	-2	2	0	0	-2	2	0	0	0	0	0	0

Для дальнейшего важно, что группу  $H_{32}$  можно представить в виде

$$H_{32} = H_4 \wedge D_4. \quad (19.23)$$

Действительно, группа  $H_4 = (E \times E, c_4 \times E, c_2 \times E, c_4^3 \times E)$  является инвариантной подгруппой группы  $H_{32}$ , что необходимо и достаточно для использования полупрямого произведения (см. раздел 1.3). Именно группа  $H_4$  задает все нежесткие движения, причем переходам между изомерами соответствуют неинвариантные элементы  $c_4 \times E$  и  $c_4^3 \times E$ . Элемент  $c_2 \times E$ , задающий торсионное движение внутри одного изомера, возникает здесь как следствие учета смешивания изомеров. Полный базисный набор торсионных ортов  $|A\rangle, |B\rangle, |\varepsilon_1\rangle, |\varepsilon_2\rangle$  определяется четырьмя неприводимыми представлениями группы  $H_4$ , изоморфной группе  $C_4$ . Обозначения последней и используются для неприводимых представлений группы  $H_4$ . Из-за свойств полупрямого произведения элементы фактор-группы  $D_4$ , не коммутирующие с элементами инвариантной подгруппы  $H_4$ , действуют не только во вращательном, но и в торсионном пространстве. Вполне достаточно указать это действие для элемента  $C_2^{(y)}$ :

$$C_2^{(y)}|A\rangle = |A\rangle, \quad C_2^{(y)}|B\rangle = |B\rangle, \quad C_2^{(y)}|\varepsilon_1\rangle = |\varepsilon_2\rangle. \quad (19.24)$$

При этом смешиваются орты, отвечающие паре комплексно-сопряженных представлений группы  $H_4$ . Учитывая известное поведение вращательных функций для преобразований группы  $D_4$ , получим приведенное в табл. 19.5 разбиение торсионно-вращательных базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{32}$ . Вращательные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $D_4$ . Компоненты представления  $E$  определяются условиями  $C_2^{(y)}E_1 = E_1, C_2^{(y)}E_2 = -E_2$ .

Эффективные операторы координатных физических величин принадлежат координатной схеме Юнга  $[2] \times [2]$  группы  $\pi_2^H \times \pi_2^D$ . Из сшивки этой группы с расширенной точечной группой  $G_{16} = c_{2v}^H \times c_{2v}^D$  любого из двух изолированных изомеров с внутренним торсионным движением получаем для таких операторов одно допустимое представление  $A_1 \times A_1$  группы  $G_{16}$ . Далее аналогично построению классификации все группы  $G_{16}$  сшиваются с неинвариантной группой  $F_{64}$ , что дает в рамках последней уже четыре допустимых представления:

$$A_1 \times A_1, \quad A_1 \times B_1, \quad B_1 \times A_1, \quad B_1 \times B_1. \quad (19.25)$$

Переходя от группы  $F_{64} \times C_i$  к группе  $H_{32}$ , получаем разрешенные представления

$$A_1, \quad A_3, \quad A_5, \quad A_7 \quad (19.26)$$

для физических величин, инвариантных относительно операции пространственной инверсии  $i$ , и разрешенные представления

$$A_2, \quad A_4, \quad A_6, \quad A_8 \quad (19.27)$$

для физических величин, меняющих знак при действии операции  $i$ . Заметим, что наборы разрешенных представлений включают все восемь одномерных представлений группы  $H_{32}$ .

Таблица 19.5

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_{32}$**

$H_{32}$	Функции	$H_{32}$	Функции
$A_1$	$A_1 \times  A\rangle$	$E_{3,1}$	$[(E_1 + iE_2) \varepsilon_1\rangle + (E_1 - iE_2) \varepsilon_2\rangle]/2$
$A_2$	$A_2 \times  A\rangle$	$E_{3,2}$	$[(E_1 + iE_2) \varepsilon_1\rangle - (E_1 - iE_2) \varepsilon_2\rangle]/2$
$A_3$	$B_2 \times  A\rangle$	$E_{4,1}$	$[(E_1 - iE_2) \varepsilon_1\rangle + (E_1 + iE_2) \varepsilon_2\rangle]/2$
$A_4$	$B_1 \times  A\rangle$	$E_{4,2}$	$[(E_1 - iE_2) \varepsilon_1\rangle - (E_1 + iE_2) \varepsilon_2\rangle]/2$
$A_5$	$B_2 \times  B\rangle$	$E_{5,1}$	$A_1( \varepsilon_1\rangle +  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$A_6$	$B_1 \times  B\rangle$		$A_2( \varepsilon_1\rangle -  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$A_7$	$A_1 \times  B\rangle$	$E_{5,2}$	$A_1( \varepsilon_1\rangle -  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$A_8$	$A_2 \times  B\rangle$		$A_2( \varepsilon_1\rangle +  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$E_{1,1}$	$E_1 A\rangle$	$E_{6,1}$	$B_1( \varepsilon_1\rangle -  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$E_{1,2}$	$E_2 A\rangle$		$B_2( \varepsilon_1\rangle +  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$E_{2,1}$	$E_1 B\rangle$	$E_{6,2}$	$B_1( \varepsilon_1\rangle +  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$
$E_{2,2}$	$E_2 B\rangle$		$B_2( \varepsilon_1\rangle -  \varepsilon_2\rangle)/\sqrt{2}$

В операторах физических величин торсионная часть будет строиться на основе оператора координатного спина  $e$ . Для этого необходимо торсионным ортам  $|A\rangle$ ,  $|B\rangle$ ,  $|\varepsilon_1\rangle$ ,  $|\varepsilon_2\rangle$  поставить в соответствие собственные векторы оператора  $e_3$ . При стандартном определении нужные свойства в группе  $H_4$  имеет набор из пяти векторов с собственными значениями  $0, \pm 1, \pm 2$ :

$$|0\rangle \rightarrow |A\rangle, \quad |1\rangle \rightarrow |\varepsilon_1\rangle, \quad |-1\rangle \rightarrow |\varepsilon_2\rangle, \quad |\pm 2\rangle \rightarrow |B\rangle. \quad (19.28)$$

То есть один вектор типа  $B$  лишний. Попытка сразу его исключить приводит к серьезным трудностям в согласовании алгебраических свойств и свойств симметрии компонент координатного спина. Поэтому сначала построим полный набор независимых спиновых операторов в пятимерном пространстве, а потом редуцируем его на реальное четырехмерное торсионное пространство.

Используя поведение собственных векторов при преобразованиях группы  $H_4$  и относительно операции обращения времени

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |-1\rangle, \quad T|2\rangle = |-2\rangle, \quad (19.29)$$

получаем, что оператор  $e_3$  относится к представлению  $A$  группы  $H_4$  и является  $t$ -нечетным, а повышающий  $e_+$  и понижающий  $e_-$  операторы относятся соответственно к представлениям  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  группы  $H_4$ , причем

$$Te_+T = e_-. \quad (19.30)$$

Из (19.30) следует, что операторы  $e_1, e_2$  являются  $t$ -четными.

Рассмотрим теперь расширение группы  $H_4$  до группы  $H_{32}$ . Для собственных векторов вместо (19.24) получим

$$C_2^{(y)}|0\rangle = |0\rangle, \quad C_2^{(y)}|1\rangle = |-1\rangle, \quad C_2^{(y)}|2\rangle = |-2\rangle. \quad (19.31)$$

Тогда оператор  $e_3$  относится к представлению  $A_2$  группы  $H_{32}$ , а операторы  $e_1, e_2$  — к представлению  $E_5$ . Для неприводимых представлений группы  $H_{32}$  выполняются соотношения

$$E_5 \times E_5 = A_1 + A_2 + A_7 + A_8, \quad A_2 \times A_1 = A_2, \quad A_2 \times A_7 = A_8, \\ A_k \times E_5 = E_5 \quad (k = 1, 2, 7, 8).$$

Поэтому произведения спиновых компонент могут принадлежать лишь одномерным представлениям  $A_1, A_2, A_7, A_8$  и двумерному представлению  $E_5$ . Заметим, что в пятимерном пространстве независимыми являются произведения спиновых компонент суммарной степени не выше четвертой. Далее важно, что относящиеся к представлениям  $A_1, A_2, B_1, B_2$  и  $E$  группы  $D_4$  вращательные части при расширении группы  $D_4$  до группы  $H_{32}$  преобразуются по представлениям  $A_1, A_2, A_4, A_3$  и  $E_1$  соответственно. Учитывая, что

$$(E_5)_{\text{сп}} \times (E_1)_{\text{вр}} \doteq E_3 + E_4,$$

получаем, что эффективные операторы физических величин могут содержать лишь спиновые и вращательные операторы, относящиеся к одномерным представлениям группы  $H_{32}$ . Всего имеется тринадцать таких независимых спиновых операторов. Все они приведены в табл. 19.6. Важно, что их пространство замкнуто относительно операции вычисления коммутаторов (является алгеброй Ли). В противном случае нарушается условие инвариантности картины описания при унитарных преобразованиях, не нарушающих симметрию задачи. Замкнутость следует из того простого факта, что операция прямого умножения не выводит из множества представлений  $A_1, A_2, A_7, A_8$ .

Рассмотрим теперь редукцию на реальное четырехмерное пространство, в качестве ортов которого выберем

$$|0\rangle, \quad |s_1\rangle = (|1\rangle + |-1\rangle) / \sqrt{2}; \quad |a_1\rangle = i(|1\rangle - |-1\rangle) / \sqrt{2}; \quad |s_2\rangle = (|2\rangle + |-2\rangle) / \sqrt{2}. \quad (19.32)$$

Естественно, пространство (19.32) замкнуто относительно преобразований группы  $H_{32}$  и операции  $T$  обращения времени. Фактически в операторах из табл. 19.6 необходимо обратить части, смешивающие орты (19.32) с ортом  $|a_2\rangle = i(|2\rangle - |-2\rangle) / \sqrt{2}$ .

Таблица 19.6

**Полный набор независимых спиновых операторов,  
преобразующихся по одномерным представлениям группы  $H_{32}$**

$H_{32}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2, e_3^4, e_+^4 + e_-^4$	–
$A_2$	$i(e_+^4 - e_-^4)$	$e_3, e_3^3$
$A_7$	$e_+^2 + e_-^2, [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+$	$i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+$
$A_8$	$i(e_+^2 - e_-^2), i[e_3^2, e_+^2 - e_-^2]_+$	$[e_3, e_+^2 + e_-^2]_+$

Задача легко решается с помощью записи операторов через *бра*- и *кет*-орты [86] с удалением членов, содержащих орт  $|a_2\rangle$ . Важно, что оставшиеся в каждом операторе члены при операциях группы  $H_{32}$  и операции  $T$  переходят только друг в друга, то есть симметрия операторов сохраняется. Однако понижение размерности спинового пространства, естественно, ведет к уменьшению числа линейно независимых операторов. Используя запись операторов через *бра*- и *кет*-орты, можно показать, что для операторов из табл. 19.6 в пространстве (19.32) возникают следующие линейные связи:

$$\begin{aligned}
 e_+^4 + e_-^4 &= 2(e_3^4 - e_3^2), \quad e_3^3 = e_3, \quad i[e_3^2, e_+^2 - e_-^2]_+ = 2i(e_+^2 - e_-^2), \\
 i(e_+^4 - e_-^4) &= 0, \quad [e_3, e_+^2 + e_-^2]_+ = 0.
 \end{aligned}
 \tag{19.33}$$

Каждая из пяти связей в (19.33) содержит операторы одинаковой симметрии для преобразований группы  $H_{32}$  и операции  $T$ , что обеспечивает инвариантность этих связей. Следовательно, остается восемь линейно независимых спиновых операторов, дающих вклады в торсионные части эффективных операторов физических величин. Возможный набор этих операторов приведен в табл. 19.7, где приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 e_3 &\rightarrow K_1 = |s_1\rangle\langle a_1| + |a_1\rangle\langle s_1|, \\
 K_2 &= [e_3^2, e_+^2 + e_-^2]_+, \\
 K_3 &= i[e_3, e_+^2 - e_-^2]_+, \\
 i(e_+^2 - e_-^2) &\rightarrow K_4 = 6i(|a_1\rangle\langle s_1| - |s_1\rangle\langle a_1|).
 \end{aligned}
 \tag{19.34}$$

Стрелки в (19.34) указывают на существенную модификацию ряда операторов из табл. 19.6 при переходе в пространство (19.32), в результате которой опускаются некоторые вклады в эти операторы. Пространство восьми независимых операторов из табл. 19.7 замкнуто относительно операции вычисления коммутаторов. Это следует уже из соображений симметрии, но легко показывается и прямым вычислени-

ем коммутаторов. Заметим, что операторы  $K_1, K_4$  отличны от нуля для ортов  $|s_1\rangle, |a_1\rangle$ , а оператор  $K_3$  — для ортов  $|0\rangle, |s_2\rangle$ .

Таблица 19.7

**Полный набор независимых спиновых операторов, входящих в эффективные торсионно-вращательные операторы физических величин**

$H_{32}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2, e_3^4$	—
$A_2$	—	$K_1$
$A_7$	$e_+^2 + e_-^2, K_2$	$K_3$
$A_8$	$K_4$	—

Торсионно-вращательный гамильтониан относится к представлениям (19.26) группы  $H_{32}$ , которые реализуются следующими восемью спин-вращательными структурами:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= (A_1)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, & (A_2)_{\text{сп}} \times (A_2)_{\text{вр}}, \\
 A_3 &= (A_1)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, & (A_2)_{\text{сп}} \times (A_4)_{\text{вр}}, \\
 A_5 &= (A_7)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, & (A_8)_{\text{сп}} \times (A_4)_{\text{вр}}, \\
 A_7 &= (A_7)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, & (A_8)_{\text{сп}} \times (A_2)_{\text{вр}}.
 \end{aligned} \tag{19.35}$$

Поэтому его полное выражение записывается в виде

$$H = (I, e_3^2, e_3^4, e_+^2 + e_-^2, K_2, K_3) \times (A_1, B_2) + (K_1, K_4) \times (A_2, B_1). \tag{19.36}$$

Каждый вклад в (19.36) является комбинацией компонент углового момента в ПСК, преобразующейся по одному из одномерных представлений  $A_1, A_2, B_1, B_2$  группы  $D_4$ , а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней спиновых операторов. В качестве примера приведем члены с  $t$ -четными вращательными операторами типа  $A_1$ :

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,4t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{4t} + J_-^{4t}). \tag{19.37}$$

Здесь  $p + s + 2t = n$  для заданного  $n$ , а параметры  $\hat{c}$  являются спиновыми операторами вида

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2 + c^{(3)}e_3^4 + c^{(4)}(e_+^2 + e_-^2) + c^{(5)}K_2, \tag{19.38}$$

где  $c^{(k)}$  — действительные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Так как гамильтониан  $t$ -четен, то  $t$ -нечетный спиновый оператор  $K_3$  в (19.38) отсутствует. Выражение для чисто торсионного гамильтониана совпадает с правой

частью выражения (19.38) и включает пять независимых торсионных операторов. При этом один из операторов типа  $A_7$  исключается с помощью торсионного унитарного преобразования с  $t$ -нечетным генератором типа  $A_7$ . В результате редуцированная форма чисто торсионного гамильтониана содержит четыре независимых торсионных оператора, как и должно быть.

Эффективный торсионно-вращательный оператор электродипольного момента принадлежит представлениям (19.27) группы  $H_{32}$ , которые также реализуются семью спин-вращательными структурами:

$$\begin{aligned} A_2 &= (A_1)_{\text{сп}} \times (A_2)_{\text{вр}}, & (A_2)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \\ A_4 &= (A_1)_{\text{сп}} \times (A_4)_{\text{вр}}, & (A_2)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, \\ A_6 &= (A_7)_{\text{сп}} \times (A_4)_{\text{вр}}, & (A_8)_{\text{сп}} \times (A_3)_{\text{вр}}, \\ A_8 &= (A_7)_{\text{сп}} \times (A_2)_{\text{вр}}, & (A_8)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (19.39)$$

Поэтому его полное выражение можно записать в следующем виде:

$$\mu_{ef} = (I, e_3^2, e_3^4, e_+^2 + e_-^2, K_2, K_3) \times (A_2, B_1) + (K_1, K_4) \times (A_1, B_2). \quad (19.40)$$

Нетрудно переписать это выражение для компоненты электродипольного момента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК с явным выделением во вращательных операторах направляющих косинусов  $\lambda_{\alpha k}$ . В частности, для пропорциональных  $\lambda_{\alpha z}$  вкладов получаем

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} \times [(I, e_3^2, e_3^4, e_+^2 + e_-^2, K_2, K_3) \times (A_1, B_2) + (K_1, K_4) \times (A_2, B_1)]. \quad (19.41)$$

Здесь вращательные части, записанные в виде неприводимых представлений группы  $D_4$ , включают уже лишь комбинации компонент углового момента в ПСК. Заметим, что только пропорциональные  $\lambda_{\alpha z}$  вклады содержат члены, не связанные с достаточно слабым вращательным искажением молекулы:

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha z} \times [d^{(1)}I + d^{(2)}e_3^2 + d^{(3)}e_3^4 + d^{(4)}(e_+^2 + e_-^2) + d^{(5)}K_2], \quad (19.42)$$

где  $d^{(k)}$  — действительные феноменологические константы. Поскольку электродипольный момент  $t$ -четен, то  $t$ -нечетный спиновый оператор  $K_3$  в (19.42) отсутствует.

### 19.3. Некоторые выводы

1. Подход к описанию внутренней динамики молекулы с учетом нежестких переходов между ее различными изомерными формами в разных электронных состояниях идеологически аналогичен случаю учета смешиваемых различных изомерных форм в одном электронном состоянии. Естественно, геометрическая группа симметрии гамильтониана «не видит» различные изомеры молекулы одновременно, и, как следствие, расширенная точечная группа  $F$  с необходимостью является неинвариантной группой.

2. Неинвариантная группа  $F$  строится исходя из требования правильной передачи топологии внутренней динамики. Должно правильно учитываться число раз-

личных изомерных форм, их свойства симметрии, а также число и геометрия независимых нежестких движений, связывающих эти формы. В общем случае реальную структуру уровней энергии описывает неинвариантная группа  $F_L$ , являющаяся подгруппой группы  $F \times C_i$ . Компоненты вырожденного представления группы  $F_L$ , относящиеся к разным неприводимым представлениям ее подгруппы симметрии гамильтониана  $F_{LH}$ , соответствуют отдельным энергетическим уровням.

3. Применение аппарата неинвариантных групп в рамках концепции цепочки групп симметрии обладает большой гибкостью. Действительно, даже в одном из самых технически простых случаев молекулы формальдегида переходы между двумя изомерными формами вообще нельзя описать преобразованиями симметрии в традиционном их понимании. Трудности связаны и с тем, что внутри неплоской формы необходимо учитывать инверсионное движение, в то время как внутри плоской формы оно принципиально невозможно.

4. Поскольку MS-группа вводится как группа симметрии строгого гамильтониана внутреннего движения, то очевидно, что ее преобразования не могут смешивать энергетически неэквивалентные изомерные формы молекулы. Поэтому в случае необходимости описания нежестких переходов между такими формами корректный анализ внутренней динамики на основе MS-группы принципиально не может быть проведен, хотя такие попытки для молекулы этилена и предпринимались [8].

## Глава 20

### АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЛОБАЛЬНОГО ОПИСАНИЯ СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ

В последнее время наметились серьезные достижения в развитии подходов, позволяющих хотя бы для малых многоатомных молекул описывать в рамках единой модели все имеющиеся прецизионные экспериментальные данные о спектрах высокого разрешения в невырожденном основном электронном состоянии. Подобное описание, обычно называемое глобальным, играет большую роль в решении важной проблемы создания высокотемпературных банков спектроскопической информации. Имеющиеся подходы можно разделить на три типа.

К первому отнесем те из них, в которых сначала в адиабатическом приближении методами *ab initio* находят поверхности потенциальной энергии взаимодействия ядер и электродипольного момента. Далее на основе численных методов решается задача об энергетическом спектре движения ядер в таком потенциале и интенсивностях электродипольных переходов в этом спектре. Однако получаемая точность описания (прежде всего частот переходов) является совершенно неудовлетворительной по сравнению с точностью экспериментальных данных, и поэтому дополнительно проводится варьирование полученных поверхностей исходя из требования подгонки к экспериментальным данным. При этом необходимо ограничиться «малыми» вариациями. В итоге точность расчетов резко повышается, но описание становится уже эмпирическим. Данный подход требует весьма больших вычислительных ресурсов. Даже с помощью суперкомпьютеров его в основном реализуют только для трехатомных молекул (см., например, [87, 88]).

Ко второму типу отнесем подходы, использующие эффективный гамильтониан и эффективный оператор электродипольного момента, полученные методами теории возмущений [23]. Эффективный гамильтониан записывается в виде матрицы по колебательным квантовым числам, элементы которой зависят от этих чисел и вращательных операторов. Постоянные в таких зависимостях, называемые спектроскопическими константами, определяются из сравнения предсказаний модели с данными эксперимента. Естественно, что эти подходы требуют намного меньших вычислительных ресурсов, так как значительная часть выкладок выполняется аналитически, с чем и связаны основные трудности. Возможность их успешного применения для глобального описания была продемонстрирована на примерах линейных трехатомных молекул (см., например, [89]).

Однако подходы этих двух типов трудно использовать для более сложных молекул, даже если они являются жесткими (для первого типа очень быстро нарастает объем необходимых вычислительных ресурсов, а для второго проблемой становится громоздкость аналитических выкладок). Что касается перехода к нежестким молекулам, то вообще пока не видно, как его корректно осуществить в их рамках. На-

много более перспективно в этом плане использование излагаемых в этой книге методов симметрии. Такие подходы отнесем к третьему типу. В первом разделе главы строится алгебраическая модель глобального описания энергетического спектра жесткой молекулы (с алгебраической схемой расчета положения уровней и интенсивности переходов между ними) на примере молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  в основном электронном состоянии.

### 20.1. Жесткая молекула воды $\text{H}_2\text{O}$

Классификация спектра жесткой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и эффективные вращательные операторы физических величин для изолированного описания одного вибронного состояния рассматривались в разделе 8.1. Кроме того, в разделе 8.4 получено совместное описание первой триады колебательных состояний. Необходимо обобщить результаты на случай описания всего дискретного спектра в основном электронном состоянии.

Три колебательные степени свободы молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  относятся к следующим неприводимым представлениям ее точечной группы  $C_{2v}$  (см. приложение IV):

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq 2A_1 + B_1. \quad (20.1)$$

Согласно результатам классификации в описывающей реальную структуру спектра группе  $D_2$  вместо (20.1) имеем

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq 2A + B_2. \quad (20.2)$$

Рассмотрим функциональное пространство колебательной моды типа  $A$ . Построим его из векторов  $|p\rangle$ , задаваемых соотношениями

$$C_\phi^{(z)} |p\rangle = \exp(ip\phi) |p\rangle, \quad C_2^{(y)} |p\rangle = (-1)^p |-p\rangle, \quad (20.3)$$

$$T |p\rangle = |-p\rangle, \quad (20.4)$$

где  $p$  — произвольное целое число. Для этого сформируем базисные орты в виде

$$|s_0\rangle = |0\rangle, \quad |s_{p \neq 0}\rangle = (|p\rangle + |-p\rangle) / \sqrt{2}, \quad |a_{p \neq 0}\rangle = i(|p\rangle - |-p\rangle) / \sqrt{2}. \quad (20.5)$$

Все орты  $t$ -четны и следующим образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $D_2$ :

$$|s_{2p}\rangle \rightarrow A, \quad |a_{2p}\rangle \rightarrow B_1, \quad |a_{2p+1}\rangle \rightarrow B_2, \quad |s_{2p+1}\rangle \rightarrow B_3. \quad (20.6)$$

Так как все возбуждения рассматриваемой моды относятся к типу  $A$ , то

$$v = 0 \rightarrow |s_0\rangle, \quad v = 1 \rightarrow |s_2\rangle, \quad v = 2 \rightarrow |s_4\rangle \dots \quad (20.7)$$

Такая цепочка возбуждений согласуется с классификацией, причем в ней нет пропусков ортов для используемого типа симметрии.

Для моды типа  $B_2$  базисные орты сформируем аналогично (20.5) из векторов  $|q\rangle$ , также определяемых соотношениями (20.3), (20.4). Понятно, что цепочка возбуждений записывается в виде

$$v = 0 \rightarrow |s_0\rangle, \quad v = 1 \rightarrow |a_1\rangle, \quad v = 2 \rightarrow |s_2\rangle, \quad v = 3 \rightarrow |a_3\rangle \dots \quad (20.8)$$

Вращательные базисные функции задаются соотношениями

$$C_\phi^{(z)}|J, k\rangle = \exp(-ik\phi)|J, k\rangle, \quad C_2^{(y)}|J, k\rangle = (-1)^{J+k}|J, -k\rangle, \quad (20.9)$$

и их разбиение по неприводимым представлениям группы  $D_2$  хорошо известно [4]. Базисные орты полного функционального пространства получаются путем перемножения базисных ортов функциональных пространств колебательных мод и вращательного движения.

Полный набор самосопряженных операторов в функциональном пространстве колебательной моды типа  $A$  построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{p}$ . Так как это пространство включает только векторы  $|2p\rangle$ , то в качестве образующих кроме диагонального оператора  $p_3$  необходимо выбрать операторы  $p_+^2 + p_-^2$  и  $i(p_+^2 - p_-^2)$ . Легко показать, что в группе  $D_2$  эти операторы относятся к следующим неприводимым представлениям:

$$p_3 \rightarrow B_1, \quad p_+^2 + p_-^2 \rightarrow A, \quad i(p_+^2 - p_-^2) \rightarrow B_1, \quad (20.10)$$

причем первый оператор  $t$ -нечетен, а два других  $t$ -четны. Так как функциональное пространство моды целиком образовано состояниями типа  $A$ , то возможны колебательные операторы только типа  $A$ . Их полный набор приведен в табл. 20.1 (в таблицах этого раздела  $m, n = 0, 1, 2, \dots$ ). В качестве примера приведем выражение для колебательного гамильтониана, включающего члены не выше четвертой степени по компонентам  $\mathbf{p}$ :

$$H = c_1 I + c_2 p_3^2 + c_3 (p_+^2 + p_-^2) + c_4 p_3^4 + c_5 (p_+^4 + p_-^4) + c_6 [p_3^2, p_+^2 + p_-^2]_+, \quad (20.11)$$

где  $c_k$  — действительные спектроскопические константы. Здесь учтено, что гамильтониан относится к  $A$ -типу в группе  $D_2$  и  $t$ -четен.

Таблица 20.1

#### Полный набор колебательных операторов моды типа $A$ молекулы $\text{H}_2\text{O}$

$D_2$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A$	$I, [p_3^{2m}, p_+^{2n} + p_-^{2n}]_+$	$i[p_3^{2m+1}, p_+^{2n+2} - p_-^{2n+2}]_+$

Легко написать и выражения для генераторов унитарных преобразований, приводящих гамильтониан (20.11) к редуцированному виду. Их симметрия в группе  $D_2$  аналогична гамильтониану, но они  $t$ -нечетны:

$$S = is[p_3, p_+^2 - p_-^2]_+. \quad (20.12)$$

Используя свободу в выборе константы  $s$ , можно положить в редуцированном гамильтониане равной нулю спектроскопическую константу перед членом четвертой степени по компонентам координатного спина. Однако в модели для изолиро-

ванного фрагмента колебательных состояний этот вывод может измениться. Действительно, пусть интересны только состояния  $|s_0\rangle$  и  $|s_2\rangle$ . Тогда  $|p| \leq 2$  и допустимы колебательные операторы не выше четвертой степени по компонентам координатного спина. Так как состояния  $|s_1\rangle$ ,  $|a_1\rangle$  и  $|a_2\rangle$  отсутствуют, то не все такие операторы независимы. Эта проблема, как и в разделе 19.2, легко решается путем записи операторов в пространстве ортов  $|s_0\rangle$  и  $|s_2\rangle$  через *бра*- и *кет*-векторы:

$$\begin{aligned} I &= |s_0\rangle\langle s_0| + |s_2\rangle\langle s_2|, & p_3^2 &= 4|s_2\rangle\langle s_2|, \\ p_+^2 + p_-^2 &= 4\sqrt{3}(|s_0\rangle\langle s_2| + |s_2\rangle\langle s_0|), & p_3^4 &= 16|s_2\rangle\langle s_2|, \\ p_+^4 + p_-^4 &= 24|s_2\rangle\langle s_2|, & [p_3^2, p_+^2 + p_-^2]_+ &= 16\sqrt{3}(|s_0\rangle\langle s_2| + |s_2\rangle\langle s_0|). \end{aligned} \quad (20.13)$$

Хорошо видно, что независимыми здесь являются только три оператора, и гамильтониан двухуровневой модели можно записать в виде

$$H = c_1 I + c_2 p_3^2 + c_3 (p_+^2 + p_-^2). \quad (20.14)$$

Для генератора (20.12) соответственно имеем

$$S = 8\sqrt{3}is(|s_2\rangle\langle s_0| - |s_0\rangle\langle s_2|). \quad (20.15)$$

Используя константу  $s$ , можно теперь в редуцированном гамильтониане положить равной нулю спектроскопическую константу перед членом второй степени по компонентам координатного спина. Поэтому редуцированный гамильтониан имеет две независимые спектроскопические константы, что и должно быть при наличии двух уровней.

Полный набор самосопряженных операторов в функциональном пространстве колебательной моды типа  $B_2$  построим на основе оператора координатного спина  $q$ . Теперь в качестве образующих операторов вместе с диагональным оператором  $q_3$  имеем операторы  $q_+ + q_-$  и  $i(q_+ - q_-)$ . Они относятся к следующим неприводимым представлениям группы  $D_2$ :

$$q_3 \rightarrow B_1, \quad q_+ + q_- \rightarrow B_3, \quad i(q_+ - q_-) \rightarrow B_2, \quad (20.16)$$

причем первый оператор  $t$ -нечетен, а два других  $t$ -четны. Поскольку функциональное пространство моды образовано состояниями типов  $A$  и  $B_2$ , то возможны колебательные операторы только таких же типов. Их полный набор приведен в табл. 20.2.

Таблица 20.2

Полный набор колебательных операторов моды типа  $B_2$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ 

$D_2$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A$	$I, [q_3^{2m}, q_+^{2n} + q_-^{2n}]_+$	$i[q_3^{2m+1}, q_+^{2n+2} - q_-^{2n+2}]_+$
$B_2$	$i[q_3^{2m}, q_+^{2n+1} - q_-^{2n+1}]_+$	$[q_3^{2m+1}, q_+^{2n+1} + q_-^{2n+1}]_+$

Наконец, вращательные операторы, записанные в виде комбинаций компонент в ПСК полного углового момента  $\mathbf{J}$ , разбиваются по неприводимым представлениям группы  $D_2$  на основе свойств симметрии в этой группе вращательных функций  $|J, k\rangle$ . Понятно, что все три компоненты углового момента  $t$ -нечетны.

На основе колебательных и вращательных операторов формируются эффективные операторы любых интересующих нас физических величин. В полном варианте модель включает операторы, формирующиеся на основе двух векторов  $\mathbf{p}^{(i)}$  (две колебательные моды типа  $A$ ), вектора  $\mathbf{q}$  (колебательная мода типа  $B_2$ ) и вектора углового момента  $\mathbf{J}$  (вращательное движение). Существенно, что введенные таким образом колебательные и вращательные операторы коммутируют между собой.

Покажем теперь, как в рассматриваемом подходе построить модель для изолированного описания произвольного фрагмента колебательных состояний. В качестве примера рассмотрим первую триаду колебательных состояний, включающую два состояния симметрии  $A$  и одно состояние симметрии  $B_2$  (см. раздел 8.4). В качестве колебательного базиса используем орты из (20.5). Двум  $A$ -состояниям поставим в соответствие орты  $|s_0\rangle$  и  $|s_2\rangle$ . Заметим, что они уже не относятся к основному и возбужденному состояниям одной моды. Состояние  $B_2$  при  $|p| \leq 2$  можно соотнести с ортом  $|a_1\rangle$  или ортом  $|a_2\rangle$ . Получаемые при этом описания эквивалентны. Выберем орт  $|a_2\rangle$ . Допустимые колебательные операторы (не выше четвертой степени по компонентам координатного спина) принадлежат неприводимым представлениям  $A$  и  $B_2$  группы  $D_2$ . Аналогично (20.13), но уже в пространстве ортов  $|s_0\rangle$ ,  $|s_2\rangle$  и  $|a_2\rangle$  все колебательные операторы записываем через бра- и кет-векторы. В результате остаются четыре  $t$ -четных оператора  $A$ -типа:

$$I, \quad p_3^2, \quad p_+^2 + p_-^2, \quad p_+^4 + p_-^4, \quad (20.17)$$

один  $t$ -нечетный оператор  $A$ -типа:

$$i[p_3, p_+^2 - p_-^2]_+, \quad (20.18)$$

два  $t$ -четных оператора  $B_2$ -типа:

$$i(p_+^2 - p_-^2), \quad i(p_+^4 - p_-^4), \quad (20.19)$$

и два  $t$ -нечетных оператора  $B_2$ -типа:

$$p_3, \quad [p_3, p_+^2 + p_-^2]_+. \quad (20.20)$$

Всего девять независимых операторов. Определяемое ими описание первой триады полностью эквивалентно таковому в разделе 8.4. Подчеркнем, что неявно в изолированном описании учитываются все внутримолекулярные взаимодействия, допустимые при заданной симметрии.

Естественно, что подобное глобальное описание можно построить для любой жесткой молекулы. При этом надо только иметь в виду, что  $n$ -кратно возбужденное вырожденное колебание описывается симметрической  $n$ -й степенью неприводимого представления точечной группы, к которому оно относится (см. раздел 2.5). Однако наиболее важно, что данный подход легко обобщается на случай нежестких молекул, что будет показано в следующих двух разделах.

## 20.2. Нежесткая молекула метанола $\text{CH}_3\text{OH}$

Классификация спектра нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  и построение алгебраической модели для описания торсионно-вращательного спектра в вибронном состоянии типа  $A'$  рассматривались в разделе 9.2. Требуется обобщить эту модель на весь дискретный спектр в основном электронном состоянии.

Двенадцать колебательных степеней свободы молекулы метанола относятся [28] к следующим неприводимым представлениям ее точечной группы  $C_s$ :

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq 8A' + 4A'' \quad (20.21)$$

Торсионное движение в пределе жесткой молекулы переходит в колебание типа  $A''$ . Это колебание будем называть нежестким, а все остальные колебания — жесткими.

Рассмотрим сначала функциональное пространство спектра возбуждений торсионного движения. Надо написать полный набор базисных ортов и разбить их по неприводимым представлениям группы  $H_6 = H_3 \wedge C_2$ , описывающей реальную структуру спектра нежесткой молекулы. Базисные орты будут строиться из векторов  $|m\rangle$ , заданных относительно преобразований группы торсионного движения  $H_3$  и операции  $T$  соотношениями

$$(c_3^1 \times E)|m\rangle = \exp(im2\pi/3)|m\rangle, \quad (20.22)$$

$$T|m\rangle = |-m\rangle, \quad (20.23)$$

где  $m$  — целое число. Из-за свойств полупрямого произведения элементы группы  $C_2$  действуют в базисе векторов  $|m\rangle$ . Выберем это действие в виде

$$C_2^{(x)}|m\rangle = |-m\rangle \quad (20.24)$$

и сформируем следующие базисные торсионные орты:

$$|s_0\rangle = |0\rangle, \quad |s_{m \neq 0}\rangle = (|m\rangle + |-m\rangle) / \sqrt{2}, \quad |a_{m \neq 0}\rangle = i(|m\rangle - |-m\rangle) / \sqrt{2}. \quad (20.25)$$

Их разбиение по неприводимым представлениям группы  $H_6$  показано в табл. 20.3, где компоненты представления  $E$  определены условиями

$$C_2^{(x)}E_1 = E_1 \quad \text{и} \quad C_2^{(x)}E_2 = -E_2. \quad (20.26)$$

Вращательные функции принадлежат неприводимым представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_6$ . Поэтому получаем, что основное колебательное состояние задается ортами  $|s_0\rangle$  и  $|s_1\rangle, |a_1\rangle$ . Действительно, тогда функции  $|0, 0\rangle|s_0\rangle$  и  $|0, 0\rangle(|s_1\rangle, |a_1\rangle)$  относятся к представлениям  $A_1$  и  $E$ , что согласуется с классификацией для  $\Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Однократно возбужденное состояние  $A''$  нежесткой моды задается ортами  $|s_2\rangle, |a_2\rangle$  и  $|a_3\rangle$ , что согласуется с классификацией для  $\Gamma_{\text{кол}} = A''$ . Дважды возбужденное состояние  $A'' \times A'' = A'$  задается ортами  $|s_3\rangle$  и  $|s_4\rangle, |a_4\rangle$ . И эту цепочку возбуждений легко продолжить.

Таблица 20.3

**Разбиение торсионных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_6$**

$H_6$	Торсионные орты	
$A_1$	$ s_{3n}\rangle$	
$A_2$	$ a_{3n+3}\rangle$	
$E$	$E_1 =  s_{3n+1}\rangle$ $E_2 = - a_{3n+1}\rangle$	$E_1 =  s_{3n+2}\rangle$ $E_2 =  a_{3n+2}\rangle$

Итак, каждое возбуждение колебательной моды, соответствующей торсионному движению, задается тремя торсионными ортами. Естественно, что их число совпадает с числом независимых равновесных конфигураций молекулы метанола, смешиваемых торсионным движением. Один из ортов описывает невырожденный уровень (тип симметрии  $A_1$  или  $A_2$  в группе  $H_6$ ), а два других — двукратно вырожденный уровень (тип симметрии  $E$ ). Заметим, что все торсионные орты выбраны  $t$ -четными.

Рассмотрим теперь функциональное пространство жесткой моды типа  $A'$ . Из классификации следует, что эта мода в группе  $C_2$ , описывающей реальную структуру спектра жесткой молекулы, имеет тип  $A$ , к которому относятся и все ее возбуждения. Полный набор базисных ортов сформируем аналогично (20.25) из векторов  $|p\rangle$ . Действие на эти векторы операций  $T$  и  $C_2^{(x)}$  зададим аналогично соотношениям (20.23) и (20.24). Тогда  $s$ - и  $a$ -орты принадлежат соответственно неприводимым представлениям  $A$  и  $B$  группы  $C_2$ , причем все орты  $t$ -четны. Цепочка ортов, описывающих последовательные возбуждения моды типа  $A$ , имеет вид

$$v = 0 \rightarrow |s_0\rangle, \quad v = 1 \rightarrow |s_1\rangle, \quad v = 2 \rightarrow |s_2\rangle, \quad v = 3 \rightarrow |s_3\rangle \dots \quad (20.27)$$

Так как операции группы  $H_3$  не действуют на базисные орты жесткой моды, то  $s$ -орты относятся к неприводимому представлению  $A_1$  группы  $H_6$ .

Рассмотрим теперь функциональное пространство жесткой моды  $A''$ . Согласно классификации для нее в группе  $C_2$  имеем тип  $B$ . Полный набор базисных ортов сформируем из векторов  $|q\rangle$  аналогично моде типа  $A$ . Тогда цепочка ортов, описывающих последовательные возбуждения моды типа  $B$ , имеет вид

$$v = 0 \rightarrow |s_0\rangle, \quad v = 1 \rightarrow |a_1\rangle, \quad v = 2 \rightarrow |s_2\rangle, \quad v = 3 \rightarrow |a_3\rangle \dots \quad (20.28)$$

Ясно, что  $a$ -орты в группе  $H_6$  относятся к неприводимому представлению  $A_2$ . Базисные орты полного функционального пространства получаются путем перемножения базисных ортов функциональных пространств отдельных движений.

Далее надо выписать полные наборы самосопряженных операторов в функциональных пространствах рассматриваемых движений и разбить их по свойствам симметрии в группе  $H_6$  и относительно операции  $T$ . Начнем с операторов в торсионном пространстве, полный набор которых построим на основе оператора коор-

динатного спина  $\mathbf{e}$ . Требуется найти представление алгебры Ли (7.27) в пространстве векторов  $|m\rangle$  (верхнюю границу по числу  $|m|$  в явном виде устанавливать не будем). Пусть  $e_3$  — это диагональный оператор с собственными значениями  $m$ , а  $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$  — повышающий и понижающий операторы. Из свойств симметрии векторов  $|m\rangle$  следует, что оператор  $e_3$  относится к представлению  $A$  группы  $H_3$  и  $t$ -нечетен, а операторы  $e_+$ ,  $e_-$  относятся к представлениям  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  соответственно (преобразуются аналогично векторам  $|1\rangle$ ,  $|-1\rangle$ ) и  $Te_+T = e_-$ . При переходе к группе  $H_6$  получаем

$$e_3 \rightarrow A_2, \quad e_+ + e_- \rightarrow E_1, \quad -i(e_+ - e_-) \rightarrow E_2, \quad (20.29)$$

где компоненты представления  $E$  определены условиями (20.26). В дальнейшем потребуются торсионные операторы лишь типов  $A_1$  и  $A_2$ . Полный набор таких операторов не выше четвертой степени по компонентам координатного спина приведен в табл. 20.4.

Таблица 20.4

**Полный набор торсионных операторов молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$   
не выше четвертой степени  
по компонентам координатного спина**

$H_6$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, e_3^2, e_3^4, e_+^3 + e_-^3$	$i[e_3, e_+^3 - e_-^3]_+$
$A_2$	$i(e_+^3 - e_-^3)$	$e_3, e_3^3, [e_3, e_+^3 + e_-^3]_+$

Полный набор самосопряженных операторов в функциональном пространстве жесткой моды типа  $A$  в группе  $C_2$  построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{p}$ . Образующими операторами, кроме диагонального оператора  $p_3$ , являются операторы  $p_+ + p_-$  и  $i(p_+ - p_-)$ . Легко показать, что в группе  $C_2$  эти операторы относятся к следующим неприводимым представлениям:

$$p_3 \rightarrow B, \quad p_+ + p_- \rightarrow A, \quad i(p_+ - p_-) \rightarrow B, \quad (20.30)$$

причем первый оператор  $t$ -нечетен, а два других  $t$ -четны. Функциональное пространство моды целиком образовано состояниями типа  $A$ . Поэтому возможны колебательные операторы только типа  $A$  в группе  $C_2$  и, как следствие, типа  $A_1$  в группе  $H_6$ . Их полный набор приведен в табл. 20.5.

Таблица 20.5

**Полный набор колебательных операторов моды типа  $A$  молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$**

$H_6$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, [p_3^{2m}, p_+^n + p_-^n]_+$	$i[p_3^{2m+1}, p_+^{n+1} - p_-^{n+1}]_+$

Полный набор самосопряженных операторов в функциональном пространстве жесткой колебательной моды типа  $B$  построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{q}$ . Для образующих операторов имеем следующие свойства симметрии в группе  $C_2$ :

$$q_3 \rightarrow B, \quad q_+ + q_- \rightarrow A, \quad i(q_+ - q_-) \rightarrow B, \quad (20.31)$$

где первый оператор  $t$ -нечетен, а два других  $t$ -четны. Функциональное пространство моды включает состояния обоих типов в группе  $C_2$ . Поэтому обоих типов возможны и колебательные операторы. Однако необходимо учесть, что четные возбуждения всегда принадлежат типу  $A$ , а нечетные — типу  $B$ . Поэтому колебательные операторы типа  $A$  допустимы только с четными степенями  $q_{\pm}$ , а колебательные операторы типа  $B$  — только с нечетными степенями  $q_{\pm}$ . Их полный набор, принадлежащий в группе  $H_6$  к типам  $A_1$  и  $A_2$ , приведен в табл. 20.6.

Таблица 20.6

**Полный набор колебательных операторов моды типа  $B$  молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$** 

$H_6$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, [q_3^{2m}, q_+^{2n} + q_-^{2n}]_+$	$i[q_3^{2m+1}, q_+^{2n+2} - q_-^{2n+2}]_+$
$A_2$	$i[q_3^{2m}, q_+^{2n+1} - q_-^{2n+1}]_+$	$[q_3^{2m+1}, q_+^{2n+1} + q_-^{2n+1}]_+$

Для эффективных операторов физических величин, инвариантных относительно операции  $i$  и меняющих при этом свой знак, в группе  $H_6$  разрешены соответственно представления  $A_1$  и  $A_2$ . В частности, эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_1$ , а эффективный оператор электродипольного момента — к представлению  $A_2$ . Построим сначала эти эффективные операторы при учете в явном виде торсионного и вращательного движений. Так как вращательные операторы в группе  $H_6$  принадлежат только представлениям  $A_1$  и  $A_2$ , то вклады в торсионно-вращательный гамильтониан дают лишь структуры (9.15). То есть торсионные операторы типа  $E$  не участвуют в построении, причем такая ситуация имеет место для эффективных операторов любых физических величин. Согласно (9.15) выражение для гамильтониана, включающего члены не выше четвертой степени по компонентам координатного спина, можно записать в виде

$$H = \{I, e_3^2, e_+^3 + e_-^3, e_3^4, i[e_3, e_+^3 - e_-^3]_+\} \times A + \\ + \{e_3, i(e_+^3 - e_-^3), e_3^3, [e_3, e_+^3 + e_-^3]_+\} \times B. \quad (20.32)$$

Каждый член здесь является комбинацией произведений компонент углового момента в ПСК, относящейся к представлениям  $A$  или  $B$  группы  $C_2$ , а параметры перед комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней торсионных операторов. Полученный гамильтониан включает в явном виде все взаимодействия торсионного и вращательного движений, а неявно он учитывает все внутримолекулярные взаимодействия, допустимые при заданной симметрии.

Эффективный электродипольный оператор формируется структурами (9.24). Его компонента  $\mu_\alpha$  записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются теперь торсионными операторами. Величины  $\lambda_{\alpha i}$  относятся к следующим неприводимым представлениям группы  $H_6$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A_1, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow A_2. \quad (20.33)$$

Рассмотрим вклады в (8.62), не связанные со слабым вращательным искажением молекулы. Тогда с учетом членов не выше четвертой степени по компонентам координатного спина

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & \lambda_{\alpha x} d^{(x)} i (e_+^3 - e_-^3) + \lambda_{\alpha y} [d_1^{(y)} I + d_2^{(y)} e_3^2 + d_3^{(y)} (e_+^3 + e_-^3) + d_4^{(y)} e_3^4] + \\ & + \lambda_{\alpha z} [d_1^{(z)} I + d_2^{(z)} e_3^2 + d_3^{(z)} (e_+^3 + e_-^3) + d_4^{(z)} e_3^4], \end{aligned} \quad (20.34)$$

где  $d^{(x)}$ ,  $d_k^{(y)}$  и  $d_k^{(z)}$  — вещественные феноменологические константы.

Итак, имеем строгую алгебраическую модель описания наиболее важной полосы возбуждений для изучения торсионного движения в молекуле метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном электронном состоянии. Естественно, она включает как частный случай полученную в разделе 9.2 модель описания торсионно-вращательного спектра в основном вибронном состоянии. Для перехода к последней необходимо в торсионном пространстве оставить лишь орты с  $|m| \leq 1$  и ограничиться в эффективных операторах физических величин торсионными операторами  $I$ ,  $e_3$  и  $e_3^2$ .

Далее описание торсионной полосы возбуждений должно быть расширено за счет учета возбуждений всех интересующих нас жестких колебательных мод, что является достаточно тривиальной процедурой. Полный вариант включает операторы, сформированные на основе восьми координатных спинов  $\mathbf{p}^{(i)}$  (восемь жестких мод типа  $A'$ ), трех координатных спинов  $\mathbf{q}^{(i)}$  (три жестких моды типа  $A''$ ), координатного спина  $\mathbf{e}$  (торсионное движение) и углового момента  $\mathbf{J}$  (вращательное движение). Существование, что введенные так колебательные, торсионные и вращательные операторы коммутируют между собой. Естественно, что такая модель в виде перекрестных членов по различным типам движения в явном виде строго учитывает их взаимодействия между собой. Подчеркнем, что корректность модели ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики.

### 20.3. Нежесткая молекула воды $\text{H}_2\text{O}$

Классификация спектра нежесткой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и построение алгебраической модели для описания спектра в вибронном состоянии типа  $A'$  рассматривались в разделе 17.3. Требуется обобщить эту модель на весь дискретный спектр в основном электронном состоянии.

Появление в описании нежесткой молекулы непрерывной группы  $D_{\infty h}$  вместо конечной группы  $C_{2v}$  для жесткой молекулы говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учете нежестких переходов. Действительно, группа  $C_{2v}$  приводит к разбиению  $3 + 3$  на вращательные и колебательные степени свободы,

в то время как группа  $D_{\infty h}$  — к разбиению  $2 + 4$ . Именно к перестройке колебательно-вращательного конфигурационного пространства и сводится здесь роль нежестких переходов, что и должно лежать в основе построения корректного описания.

Реальная структура энергетических уровней нежесткой молекулы воды  $H_2O$  описывается подгруппой  $H_2 \times D_\infty$  группы  $D_{\infty v} \times C_i$ . Как указано в разделе 17.3, основное электронное состояние в группе  $H_2 \times D_\infty$  относится к представлению  $A_{1s}$ , а три колебательные моды — к представлениям  $A_{1s}$ ,  $A_{2a}$  и  $E_{1a}$ . Первые две моды будем называть жесткими, а третью моду — нежесткой.

Группу  $D_\infty$  можно представить в виде (17.17), и в ней на волновые функции жестких мод действуют только преобразования группы  $U_2$ . Рассмотрим сначала функциональные пространства жестких мод. Полный набор базисных ортов моды типа  $A_{1s}$  сформируем из векторов  $|p\rangle$ , определенных соотношениями

$$U_2^{(x)}|p\rangle = \exp(ip\pi)|p\rangle = (-1)^p|p\rangle, \quad (20.35)$$

$$Ii|p\rangle = (-1)^p|p\rangle, \quad (20.36)$$

где  $p$  — целое число. Так как неприводимые представления групп  $U_2$  и  $H_2$  являются вещественными, то преобразование по отношению к операции  $T$  можно брать в виде

$$T|p\rangle = |p\rangle. \quad (20.37)$$

Тогда легко получить, что в группе  $H_2 \times D_\infty$  векторы  $|2p\rangle$  относятся к представлению  $A_{1s}$ , а векторы  $|2p+1\rangle$  — к представлению  $A_{2a}$ . Поэтому цепочка ортов, описывающих последовательные возбуждения моды типа  $A_{1s}$ , имеет вид

$$v=0 \rightarrow |0\rangle, \quad v=1 \rightarrow |2\rangle, \quad v=2 \rightarrow |4\rangle, \quad v=3 \rightarrow |6\rangle \dots \quad (20.38)$$

В данном случае набор ортов выбран таким образом, что в его формировании не используются векторы с отрицательными значениями  $p$ . Важно, что этот набор замкнут относительно преобразований группы  $H_2 \times D_\infty$  и операции  $T$ . Верхнюю границу по числу  $p$  в явном виде устанавливать не будем (ее можно связать, например, с числом рассматриваемых возбуждений этой моды). Координатные мультиплеты в группе  $H_2 \times D_\infty$  могут иметь лишь представления (17.11). Поэтому колебательно-вращательные орты данной моды имеют вид

$$\begin{aligned} A_{1s} &\rightarrow |J, 0\rangle|2p\rangle, \quad J - \text{четное}, \\ A_{2s} &\rightarrow |J, 0\rangle|2p\rangle, \quad J - \text{нечетное}. \end{aligned} \quad (20.39)$$

Отметим, что они согласуются с полученной в разделе 17.3 классификацией энергетических уровней.

Полный набор самосопряженных операторов в функциональном пространстве жесткой моды типа  $A_{1s}$  построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{p}$ . Об-

разующими являются диагональный оператор  $p_3$ , а также операторы  $p_+ + p_-$  и  $i(p_+ - p_-)$ . Нетрудно показать, что в группе  $H_2 \times D_\infty$  они относятся к следующим неприводимым представлениям:

$$p_3 \rightarrow A_{1s}, \quad p_+ + p_- \rightarrow A_{2a}, \quad i(p_+ - p_-) \rightarrow A_{2a}, \quad (20.40)$$

причем первые два оператора являются  $t$ -четными, а третий  $t$ -нечетен.

Эффективный гамильтониан в группе  $H_2 \times D_\infty$  относится к типу  $A_{1s}$ . Поэтому общее выражение для него записывается в виде

$$H = \sum_{p,s,t=0}^{\infty} c_{2p,s,2t} J^{2p} [p_3^s, p_+^{2t} + p_-^{2t}]_+, \quad (20.41)$$

где  $c_{2p,s,2t}$  — вещественные феноменологические константы. Понятно, что в недиагональных операторах в выражении (20.41) убираются части, смешивающие орты (20.38) с отсутствующими ортами с  $p < 0$  (см. раздел 19.2). Отметим, что при таком выборе колебательных ортов эффективный гамильтониан включает и четные и нечетные степени по оператору  $p_3$ . Здесь нужно подчеркнуть, что существует свобода в выборе соотношений, задающих симметрию базисных ортов. Естественно, что удачный выбор ведет к более высокой эффективности использования получаемых алгебраических моделей при описании экспериментальных данных. Что касается оператора электродипольного момента, то он имеет тип  $A_{1a}$  и для данной моды тождественно равен нулю.

Полный набор базисных ортов жесткой моды типа  $A_{2a}$  сформируем из векторов  $|q\rangle$ , определенных подобно (20.35)—(20.37). Поэтому цепочка ортов, описывающих ее последовательные возбуждения, принимает вид

$$v = 0 \rightarrow |0\rangle, \quad v = 1 \rightarrow |1\rangle, \quad v = 2 \rightarrow |2\rangle, \quad v = 3 \rightarrow |3\rangle \dots \quad (20.42)$$

Соответственно для колебательно-вращательных ортов этой моды имеем

$$\begin{aligned} A_{1s} &\rightarrow |J, 0\rangle |2q\rangle, \quad J - \text{четное}, \\ A_{2s} &\rightarrow |J, 0\rangle |2q\rangle, \quad J - \text{нечетное}, \\ A_{1a} &\rightarrow |J, 0\rangle |2q+1\rangle, \quad J - \text{нечетное}, \\ A_{2a} &\rightarrow |J, 0\rangle |2q+1\rangle, \quad J - \text{четное}. \end{aligned} \quad (20.43)$$

Естественно, что они также согласуются с классификацией. Полный набор самосопряженных операторов в пространстве векторов  $|q\rangle$  построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{q}$ . При этом образующие операторы вводятся подобно (20.40). Далее нетрудно выписать выражения для эффективных операторов физических величин. Так как в (20.42) колебательные орты имеют типы  $A_{1s}$  и  $A_{2a}$ , то и в эффективные операторы входят колебательные операторы этих двух типов.

Перейдем теперь к нежесткой моде. Как показано в разделе 17.3, возбуждения этой моды разбиваются на последовательности, соответствующие в модели жесткой молекулы возбужденным колебательным состояниям изгибной моды. Там же дано описание такой произвольной последовательности в предположении, что ее можно рассматривать изолированно. Для этого используется координатный спин  $\mathbf{I}$ . Чтобы построить единое описание этих последовательностей, нужно дополнительно ввести цепочку ортов, аналогичную (20.38) для жесткой моды типа  $A_{1g}$ . Первый орт в этой цепочке является первым ортом последовательности, соответствующей в модели жесткой молекулы невозбужденной изгибной моде. Вторым ортом в цепочке — первый орт последовательности, соответствующей первому возбужденному состоянию изгибной моды, и так далее. Полный набор колебательных операторов, заданных на дополнительной цепочке ортов, построим на основе оператора координатного спина  $\mathbf{p}'$ .

Таким образом, полный вариант описания возбуждений в основном электронном состоянии нежесткой молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  включает операторы, сформированные на основе координатного спина  $\mathbf{p}$  (жесткая мода типа  $A_{1g}$ ), координатного спина  $\mathbf{q}$  (жесткая мода типа  $A_{2a}$ ), координатных спинов  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{p}'$  (нежесткая мода типа  $E_{1a}$ ) и углового момента  $\mathbf{J}$  (вращательное движение). Естественно, что такая модель в виде перекрестных членов по различным типам движения в явном виде строго учитывает их взаимодействия между собой.

#### 20.4. Некоторые выводы

1. Применение уравнений (14.3), (14.4) приближения БО для описания внутренней динамики многоатомных молекул является очень сложной задачей, особенно при наличии нежестких движений. Во-первых, расчет методами квантовой химии эффективного ядерного потенциала с приемлемой для спектроскопии высокого разрешения точностью уже в простейшем случае невырожденного электронного состояния требует огромных вычислительных ресурсов. Даже суперкомпьютеры делают это возможным в основном для трехатомных молекул. Поэтому эффективный потенциал многоатомной молекулы, как правило, представляется в виде различных разложений, включающих эмпирические константы. Во-вторых, требуется записать адиабатический гамильтониан движения ядер в коллективных переменных (принимая во внимание замечания из раздела 14.1) и затем суметь решить получаемое уравнение аналитическими или численными методами. Реализация подобного подхода крайне затруднительна для невырожденных электронных состояний даже простейших нежестких молекул. При этом поправки к уравнениям приближения БО, расчет которых еще более сложен, довольно часто могут весьма значительно превышать точность экспериментальных данных. Методы симметрии анализа нежестких молекул, основанные на концепции MS-группы, мало меняют изложенную картину. Причина в том, что для их применения необходимо написать ядерный гамильтониан в коллективных переменных и хотя бы приближенные решения для его стационарных состояний. Затем задается действие элементов симметрии на коллективные переменные, что позволяет вычислить их действие на

приближенные решения. В результате этой весьма громоздкой и плохо формализованной процедуры (см. раздел 14.7) получаем классификацию волновых функций стационарных состояний в MS-группе, что позволяет несколько упростить получение собственных значений ядерного гамильтониана.

2. В то же время излагаемые в этой книге методы, в которых описание внутримолекулярной динамики строится исходя лишь из принципов симметрии, позволяют реализовать весьма эффективный и даже, можно сказать, очень эффективный альтернативный путь. Суть его сводится к следующему. Каждое внутреннее движение задается некоторой совокупностью преобразований симметрии, которые с помощью индексов симметрии определяют полный набор базисных волновых функций для этого движения. Все преобразования входят в полную группу симметрии внутренней динамики, что позволяет из базисных функций отдельных движений построить базисные функции полного движения. Затем в подпространствах отдельных движений формируются полные наборы самосопряженных операторов, из которых строятся эффективные операторы физических величин (включая эффективный гамильтониан). Оказывается, для вычисления матричных элементов самосопряженных операторов, характеризующих отдельные типы движения, нужен не явный вид базисных волновых функций этих типов движения, а лишь их свойства симметрии. Причем матричные элементы являются простыми элементарными функциями индексов симметрии (квантовых чисел задачи). Можно сказать, что симметрия подбирает наиболее подходящий базис. В эффективных операторах остаются неопределенными лишь спектроскопические константы, стоящие перед допустимыми по симметрии комбинациями самосопряженных операторов. Значения этих констант обычно находятся из сравнения теории с данными эксперимента. Получаемая модель строго описывает все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия различных типов внутреннего координатного движения и приводит к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивности переходов между ними.

## Глава 21

### ДИМЕР МОЛЕКУЛЫ АММИАКА (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 21.1. Классификация уровней энергии

Экспериментальное и теоретическое исследование спектра высокого разрешения димера аммиака началось с работы [90] и продолжается более четверти века. Согласно современным представлениям [8] внутренняя динамика димера (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> выглядит следующим образом. Прежде всего, важной особенностью показанной на рис. 21.1 его равновесной конфигурации является неэквивалентное расположение мономеров. В результате данная конфигурация обладает очень бедной симметрией, отвечающей точечной группе  $C_S = (E, \sigma^{yz})$ . Вследствие такой неэквивалентности кроме торсионных нежестких движений отдельных мономеров возникает также их коллективное обменное нежесткое движение. Это движение происходит через очень низкий потенциальный барьер и приводит к обмену мономеров местами. Вершине барьера на рис. 21.1 отвечает промежуточная конфигурация с точечной группой  $C_{2h} = (E, C_2^{(x)}, \sigma^{yz}, I)$ , характеризующаяся эквивалентным расположением мономеров. Через эту конфигурацию и происходит обмен тождественных мономеров. Наконец, в спектре димера наблюдаются расщепления, связанные с инверсионными движениями отдельных мономеров. Естественно, излагаемая картина подтверждается не только анализом экспериментальных данных, но и расчетами методами квантовой химии [8]. Таким образом, внутренняя динамика димера является сложной и в ее описании из-за наличия обменного движения принципиален учет тождественности мономеров. Изложение в этой главе строится на работах [91—93].

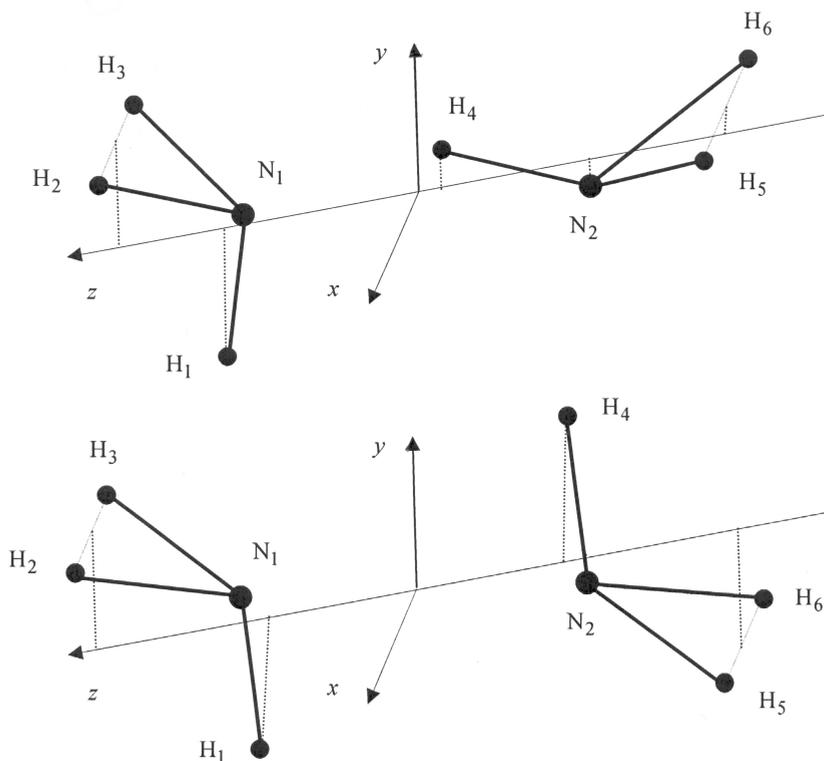
Группу перестановок тождественных ядер жесткого димера достаточно выбрать в виде  $\pi_2^H \times \pi_2^H$ . Сшивая ее с точечной группой  $C_S$  (необходимые корреляции даны в табл. 21.1), имеем для разрешенных мультиплетов жесткого димера

$$360A', 216A'', \quad (21.1)$$

где ядерные статистические веса обусловлены всеми ядрами ( $s(\text{H}) = 1/2$ ,  $s(^{14}\text{N}) = 1$ ). Мультиплеты (21.1) формируются из волновых функций отдельных движений подобно (9.7). Типы представлений  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  для вращательного представления группы  $D_2$  асимметричного волчка следуют из связи групп  $D_2$  и  $C_S \times C_i$  по подгруппе  $U_2 = (E, U_2^{(x)} = \sigma^{yz})_i$ . В итоге имеем классификацию уровней энергии жесткого димера в произвольном вибронном состоянии, показанную для

$\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в первых двух колонках рис. 21.2. Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $U_2$  группы  $C_S \times C_i$ .

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к координатной схеме Юнга  $[2] \times [2]$  группы  $\pi_2^H \times \pi_2^H$  и, как следствие, имеет тип



**Рис. 21.1.** Равновесная (вверху) и промежуточная (внизу) конфигурации димера  $(\text{NH}_3)_2$  (ось  $z$  совпадает с прямой, соединяющей центры масс мономеров, а ядра  $\text{H}_1, \text{N}_1, \text{H}_4, \text{N}_2$  лежат в плоскости  $yz$ )

Таблица 21.1

Таблицы корреляции жесткого димера аммиака

$C_S$	$\pi_2^H \times \pi_2^H$	$D_2$	$U_2$	$C_S \times C_i$
$A'$	$[2] \times [2], [1^2] \times [1^2]$	$A, B_3$	$A$	$A^{(+)}, A^{(-)}$
$A''$	$[2] \times [1^2], [1^2] \times [2]$	$B_1, B_2$	$B$	$A^{(-)}, A^{(+)}$

Примечание. Для групп перестановок указываются координатные схемы Юнга.

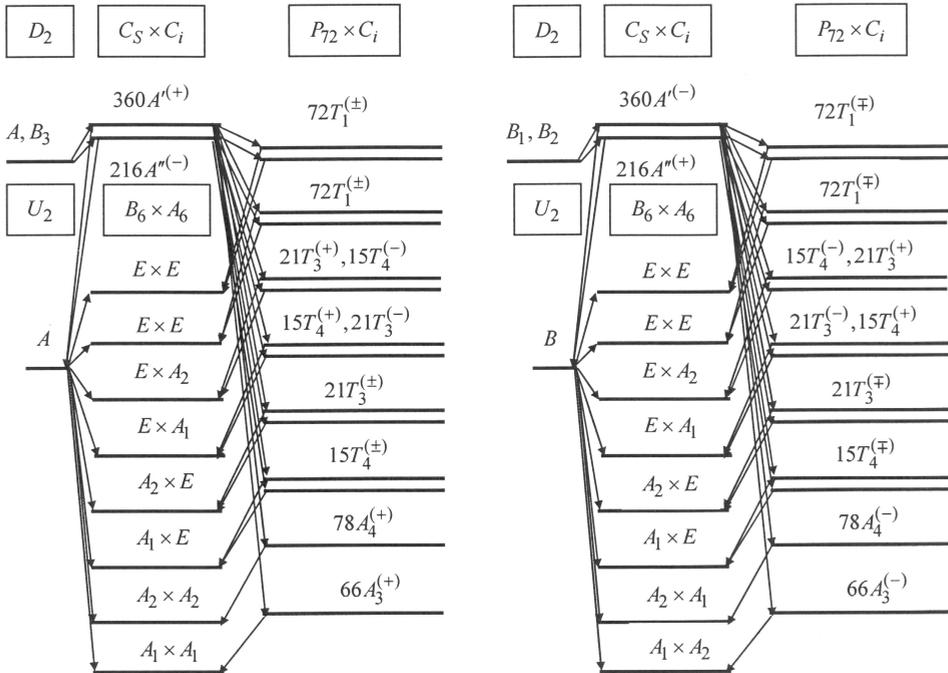


Рис. 21.2. Классификация энергетических уровней димера (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

$A'$  группы  $C_S$ . Переходя к группе  $U_2$ , имеем типы  $A$  и  $B$ , относящиеся соответственно к физическим величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. В частности, для гамильтониана получаем тип  $A$ , а для электродипольного момента — тип  $B$ . В результате электродипольные правила отбора имеют вид  $A \leftrightarrow B$ .

Через элементы симметрии промежуточной конфигурации расширенная точечная группа нежесткого димера записывается в виде

$$P_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_2. \quad (21.2)$$

Минимумы, связанные торсионными движениями отдельных волчков NH<sub>3</sub>, учитывает группа  $c_{3v} \times c_{3v}$ , где две группы  $c_{3v}$  определяются симметрией двух волчков. Отметим, что в группе  $c_{3v} \times c_{3v}$  аналогом элемента  $\sigma^{(yz)}$  точечной группы является элемент  $\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(yz)}$ , а торсионные движения задаются операциями подгруппы  $c_3 \times c_3$ . Обменное движение задается операциями группы  $C_2 = (E, C_2^{(x)})$ . В (21.2) учтено, что операция  $C_2^{(x)}$  не коммутирует с произвольным элементом  $p \times q$  группы  $c_{3v} \times c_{3v}$ . А именно:

$$(p \times q)C_2^{(x)} = (q \times p)C_2^{(x)}. \quad (21.3)$$

Группа  $P_{72}$ , все элементы которой относятся к обменному типу, изоморфна группе  $G_{72}$ , задаваемой выражением (9.2). Элементы группы  $P_{72}$  следуют из элементов группы  $G_{72}$  в табл. 9.1 при замене  $I \rightarrow C_2^{(x)}$ . Инверсионное движение мономера через геометрические преобразования промежуточной конфигурации выглядит следующим образом. Мономер отражается в плоскости  $\sigma_h$ , проходящей через центр масс мономера ортогонально оси  $c_3$  (ядро N проходит через движущуюся ему навстречу плоскость трех ядер H) и для восстановления правильного взаимного положения мономеров одновременно поворачивается вокруг оси  $u_2^{(k)}$  ( $k = 1, 2, 3$ ), лежащей ортогонально относительно оси  $c_3$  в плоскости  $\sigma^{(k)}$  группы  $c_{3v}$ . Произведение  $\sigma_h u_2^{(k)}$  дает преобразование  $\sigma^{(k)}$ , причем барьер в основном определяется первым движением. Поскольку группа  $P_{72}$  включает элементы  $\sigma^{(k)}$  обоих мономеров, то она характеризует димер  $(\text{NH}_3)_2$  при учете всех трех типов нежестких движений. Подчеркнем, что всего есть пять нежестких движений: два торсионных, два инверсионных и одно обменное.

Для нежесткого димера группу перестановок тождественных ядер необходимо выбрать в виде  $\pi_2^N \times \pi_6^H$ . Сшивая ее с расширенной точечной группой  $P_{72}$  (дополнительные корреляции даны в табл. 21.2), получаем для разрешенных мультиплетов нежесткого димера

$$66A_3, 78A_4, 72T_1, 21T_3, 15T_4. \quad (21.4)$$

Представления группы  $P_{72}$  обозначаются аналогично группе  $G_{72}$ . Теперь из сшивки групп  $C_S$  и  $P_{72}$  получаем картину расщеплений уровней жесткого димера с учетом всех трех типов нежестких движений, приведенную в третьей колонке на рис. 21.2 для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Согласно (21.4) разрешено только пять мультиплетов из девяти возможных, и спектр значительно обеднен.

Так как торсионное и обменное движения задаются вращательными преобразованиями, то при учете только этих нежестких движений инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней энергии описывается полной вращательной подгруппой  $H_{36}$  группы  $P_{72} \times C_i$ :

$$H_{36} = B_6 \times A_6. \quad (21.5)$$

Здесь

$$B_6 = B_3 \wedge C_2, \quad A_6 = A_3 \wedge H_2, \quad (21.6)$$

где  $B_3 = (E \times E, c_3 \times c_3^2, c_3^2 \times c_3)$ ,  $A_3 = (E \times E, c_3 \times c_3, c_3^2 \times c_3^2)$  и  $H_2 = (E, Ii)$ . Представления групп  $B_6$  и  $A_6$  обозначаются аналогично изоморфной им группе  $C_{3v}$ .

На рис. 21.2 хорошо видно, что для димера  $(^{14}\text{NH}_3)_2$  реализуются все неприводимые представления группы  $H_{36}$ . При переходе от группы  $U_2$  (жесткий димер) к группе  $H_{36}$  размерность функционального пространства возрастает в 18 раз. Так и должно быть, поскольку торсионно-обменное движение смешивает 18 независимых минимумов.

Таблица 21.2

Таблицы корреляции нежесткого димера аммиака

$\pi_2^N \times \pi_6^H$	$P_{72}$	$B_6 \times A_6$	$P_{72} \times C_i$
$[2] \times [1^6]$	$A_4$	$A_1 \times A_1$	$A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E^{(-)}$
$[2] \times [21^4]$	$A_3 + T_1$	$A_1 \times A_2$	$A_1^{(-)}, A_3^{(-)}, E^{(+)}$
$[2] \times [2^2 1^2]$	$A_4 + T_1 + T_3$	$A_2 \times A_1$	$A_2^{(-)}, A_4^{(-)}, E^{(+)}$
$[2] \times [2^3]$	$A_3 + T_4$	$A_2 \times A_2$	$A_2^{(+)}, A_4^{(+)}, E^{(-)}$
$[1^2] \times [1^6]$	$A_3$	$A_1 \times E$	$T_4^{(\pm)}$
$[1^2] \times [21^4]$	$A_4 + T$	$A_2 \times E$	$T_3^{(\pm)}$
$[1^2] \times [2^2 1^2]$	$A_3 + T_1 + T_4$	$E \times A_1$	$T_3^{(-)}, T_4^{(+)}$
$[1^2] \times [2^3]$	$A_4 + T_3$	$E \times A_2$	$T_3^{(+)}, T_4^{(-)}$
		$E \times E$	$T_1^{(\pm)}, T_2^{(\pm)}$

$P_{72}$	$C_S$
$A_1, A_2, A_3, A_4$	$A'$
$E$	$2A''$
$T_1, T_2, T_3, T_4$	$2(A' + A'')$

$B_6 \times A_6$	$U_2$
$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	$A$
$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1$	$B$
$A_1 \times E, A_2 \times E, E \times A_1, E \times A_2$	$A + B$
$E \times E$	$2(A + B)$

В случае учета всех трех типов нежесткого движения реальная структура уровней описывается полной группой  $P_{72} \times C_i$ , так как все ее элементы выражаются через операции, задающие рассматриваемые типы движений. Для группы  $P_{72}$  это очевидно, а что касается операции пространственной инверсии  $i$ , то она следующим образом выражается через операции, задающие инверсионное и вращательное движения:

$$i = \sigma^{(yz)} U_2^{(x)} = (\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(yz)}) U_2^{(x)}. \quad (21.7)$$

На рис. 21.2 хорошо видна эволюция энергетического спектра при прохождении по цепочке

$$U_2 \rightarrow H_{36} \rightarrow P_{72} \times C_i \quad (21.8)$$

от модели жесткого димера до модели димера с тремя нежесткими движениями. Отметим, что при переходе  $H_{36} \rightarrow P_{72} \times C_i$  размерность функционального пространства должна возрасти в четыре раза, так как за счет инверсионного движения отдельных мономеров число независимых минимумов увеличивается в четыре раза и становится равным 72. Но, как уже отмечалось, из-за запрета четырех мультиплетов группы  $P_{72}$  энергетический спектр значительно обеднен и не все инверсионные расщепления реализуются.

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к координатной схеме Юнга  $[2] \times [6]$  группы  $\pi_2^N \times \pi_6^H$  и, как следствие, имеет тип  $A_1$  группы  $P_{72}$ . Поэтому в группе  $P_{72} \times C_i$  имеем типы  $A_1^{(+)}$  и  $A_1^{(-)}$ , относящиеся соответственно к физическим величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. В частности, для гамильтониана получаем тип  $A_1^{(+)}$ , а для электродипольного момента — тип  $A_1^{(-)}$ . То есть электродипольные правила отбора имеют вид  $\Gamma^{(+)} \leftrightarrow \Gamma^{(-)}$ , где  $\Gamma$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $P_{72}$ . Если в описании учитывать только торсионное и обменное движения, то в характеризующей эту модель группе  $H_{36}$  для гамильтониана реализуется тип  $A_1 \times A_1$ , а для электродипольного момента — тип  $A_1 \times A_2$ . Поэтому для электродипольных правил отбора получаем

$$\Gamma \times A_1 \leftrightarrow \Gamma \times A_2, \quad \Gamma \times E \leftrightarrow \Gamma \times E, \quad (21.9)$$

где  $\Gamma = A_1, A_2, E$  — сохраняющееся при электродипольном переходе неприводимое представление группы  $B_6$ .

## 21.2. Сравнение с анализом на основе MS-группы

Симметрия внутренней динамики нежесткого димера  $(\text{NH}_3)_2$  описывается MS-группой  $G_{144}$  [8], изоморфной геометрической группе  $P_{72} \times C_i$ . Но применяются эти группы совершенно по-разному. При работе с MS-группой для упрощения рассмотрения вместо полного конфигурационного пространства внутренних ядерных движений димера размерностью 21 используется его сегмент размерностью 11:  $R$  — расстояние между центрами масс мономеров;  $\theta, \varphi$  — полярные углы ориентации прямой, соединяющей центры масс мономеров;  $(\theta_1, \phi_1, \chi_1), (\theta_2, \phi_2, \chi_2)$  — наборы углов Эйлера, задающие ориентацию мономеров;  $\rho_1, \rho_2$  — инверсионные координаты мономеров. Далее вручную задается действие элементов группы  $G_{144}$  на эти координаты. Такая процедура является неоднозначной и плохо формализуемой (см. раздел 14.7), так как необходимо задать действие строгих элементов симметрии на переменные, введенные в рамках приближенных моделей. В частности, требуется задать их действие на углы Эйлера целых трех ПСК.

Конечно, достаточно задать действие только генераторов группы  $G_{144}$ , число которых равно шести. Но все равно нахождение суммирующей эти результаты табл. 16.8 в [8] является достаточно затратным делом. Гораздо хуже обстоит дело с приближенными волновыми функциями (16.78) в [8], имеющими очень громоздкий вид. Это серьезно затрудняет вычисление действия на них генераторов группы  $G_{144}$ . Но наиболее неприятным является разбиение приближенных волновых функций по неприводимым представлениям этой группы, что и дает классификацию стационарных состояний. Теперь необходимо вычислить действие уже всех элементов группы  $G_{144}$  на базисные функции и разложить полученное представле-

ние на неприводимые. Несколько упрощает ситуацию процедура поиска симметризованных функций в группе  $G_{144}$  из базисных функций, симметризованных относительно ее последовательности подгрупп [8]. В результате этой чрезвычайно утомительной работы не получаем ничего похожего на рис. 21.2, где хорошо видна эволюция энергетического спектра при прохождении по цепочке от модели жесткого димера до модели с тремя типами нежестких движений.

Естественно, что для нахождения дискретного спектра требуется также написать инвариантное в группе  $G_{144}$  выражение для гамильтониана с нужной для эксперимента точностью и вычислить его матричные элементы в базисе весьма громоздких симметризованных волновых функций. Это самостоятельная и в данном случае очень трудная задача. В то же время методами цепочки групп на основе лишь принципов симметрии можно построить функциональное пространство всех интересующих нас внутренних движений и действующие в нем операторы физических величин, включая эффективный гамильтониан. Важно, что полученные так модели обладают простой алгебраической схемой вычислений и являются строгими в том смысле, что их корректность ограничивается только правильностью выбора симметрии внутренней динамики. Для димера  $(\text{NH}_3)_2$  такое построение рассмотрено в следующих двух разделах.

### 21.3. Операторы физических величин при учете торсионного и обменного движений

Для построения функционального пространства при учете торсионного и обменного движений нужно найти разбиение базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{36}$ . Рассмотрим основное электронно-колебательное состояние, для которого  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Полный базисный набор торсионных ортов образуют произведения ортов

$$(|0_b\rangle, |\pm 1_b\rangle) \times (|0_a\rangle, |\pm 1_a\rangle), \quad (21.10)$$

заданных неприводимыми представлениями изоморфных группе  $C_3$  групп  $B_3$  и  $A_3$ . В группе  $A_3$  имеем

$$(c_3^1 \times c_3^1)|0_a\rangle = |0_a\rangle, \quad (c_3^1 \times c_3^1)|\pm 1_a\rangle = \epsilon^{\pm 1}|\pm 1_a\rangle, \quad (21.11)$$

где  $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$ . В силу свойств полупрямого произведения

$$Ii|0_a\rangle = c|0_a\rangle, \quad Ii|\pm 1_a\rangle = d|\pm 1_a\rangle, \quad (21.12)$$

где  $c^2 = d^2 = 1$ . Для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  надо выбрать  $c = 1$  и всегда можно положить  $d = 1$ , так как в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов  $|\pm 1_a\rangle$ . Тогда получаем, что орт  $|0_a\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $A_6$ , а орты  $|\pm 1_a\rangle$  — к представлению  $E$ :

$$E_1 = |s_a\rangle = (|1_a\rangle + |-1_a\rangle)/\sqrt{2}, \quad E_2 = |a_a\rangle = -i(|1_a\rangle - |-1_a\rangle)/\sqrt{2}, \quad (21.13)$$

где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  определяются соотношениями  $IiE_1 = E_1$ ,  $IiE_2 = -E_2$ .

Аналогичным образом определяем торсионные орты в группе  $B_6$ . В результате

имеем разбиение торсионных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{36}$ , приведенное в табл. 21.3.

Таблица 21.3

**Разбиение торсионных ортов по типам симметрии группы  $H_{36}$**

$B_6 \times A_6$	Орты
$A_1 \times A_1$	$ 0_b\rangle 0_a\rangle$
$A_1 \times E$	$ 0_b\rangle s_a\rangle$
	$ 0_b\rangle a_a\rangle$
$E \times A_1$	$ s_b\rangle 0_a\rangle$
	$ a_b\rangle 0_a\rangle$
$E \times E$	$ s_b\rangle s_a\rangle$
	$ s_b\rangle a_a\rangle$
	$ a_b\rangle s_a\rangle$
	$ a_b\rangle a_a\rangle$

Полный набор обменных ортов задается неприводимыми представлениями группы  $C_2$ :

$$C_2^{(x)}|A\rangle = |A\rangle, \quad C_2^{(x)}|B\rangle = -|B\rangle. \quad (21.14)$$

Торсионные операции не действуют на обменные орты, и поэтому в группе  $B_6$  орты  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  отвечают соответственно представлениям  $A_1$  и  $A_2$ . Для определения поведения этих ортов в группе  $A_6$  необходимо учесть, что операция  $U_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i$  задана во вращательном пространстве и в обменном пространстве должна быть эквивалентна тождественной операции:

$$U_2^{(x)}|A\rangle = |A\rangle, \quad U_2^{(x)}|B\rangle = |B\rangle. \quad (21.15)$$

Так как  $\sigma^{(yz)}i = IiC_2^{(x)}$ , то из (21.15) имеем

$$Ii|A\rangle = |A\rangle, \quad Ii|B\rangle = -|B\rangle. \quad (21.16)$$

Следовательно, в группе  $A_6$  обменные орты относятся к тем же представлениям, что и в группе  $B_6$ . Здесь полезно отметить следующее. Если на уравнения (21.14) определения обменных ортов подействовать слева операцией  $Ii$  и принять во внимание ее коммутирование с операцией  $C_2^{(x)}$ , то нетрудно получить

$$Ii|A\rangle = \pm|A\rangle, \quad Ii|B\rangle = \pm|B\rangle. \quad (21.17)$$

Важно, что выражения (21.16) не противоречат выражениям (21.17), определяющим возможное действие операции  $Ii$  в обменном пространстве.

Вращательное движение димера как целого в группе  $H_{36}$  определяется элементами  $C_2^{(x)}$  и  $U_2^{(x)}$ . Оба они соответствуют вращению на угол  $\pi$  вокруг оси  $x$ , и их действие во вращательном пространстве должно совпадать. То есть операция  $I_i$  во вращательном пространстве эквивалентна тождественной операции. Поэтому для вращательных ортов, заданных в группе  $U_2$ , имеем следующие типы симметрии в группе  $H_{36}$ :

$$A \rightarrow A_1 \times A_1, \quad B \rightarrow A_2 \times A_1. \quad (21.18)$$

Перемножая орты отдельных движений, получаем приведенное в табл. 21.4 разбиение базисных торсионно-обменно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{36}$ . Благодаря выбору  $c=1$  в преобразовании (21.12) для торсионных ортов данное разбиение согласуется с классификацией энергетических уровней на рис. 21.2.

Таблица 21.4

**Разбиение торсионно-обменно-вращательных ортов по типам симметрии группы  $H_{36}$**

$B_6 \times A_6$	Орты	$B_6 \times A_6$	Орты
$A_1 \times A_1$	$(A_1 \times A_1) A\rangle A$	$A_1 \times E$	$(A_1 \times E) A\rangle A, (A_1 \times E) B\rangle B$
$A_2 \times A_2$	$(A_1 \times A_1) B\rangle A$	$A_2 \times E$	$(A_1 \times E) B\rangle A, (A_1 \times E) A\rangle B$
$A_1 \times A_2$	$(A_1 \times A_1) B\rangle B$	$E \times A_1$	$(E \times A_1) A\rangle A, (E \times A_1) A\rangle B$
$A_2 \times A_1$	$(A_1 \times A_1) A\rangle B$	$E \times A_2$	$(E \times A_1) B\rangle A, (E \times A_1) B\rangle B$

$B_6 \times A_6$	Орты
$E \times E$	$(E \times E) A\rangle A, (E \times E) B\rangle A, (E \times E) A\rangle B, (E \times E) B\rangle B$

Примечание. Торсионные части ортов задаются неприводимыми представлениями группы  $H_{36}$ , а вращательные части ортов — неприводимыми представлениями группы  $U_2$ .

Полный набор самосопряженных обменных операторов будет построен на основе оператора координатного спина  $e$ . Двумерное представление алгебры Ли (7.27) в пространстве обменных ортов записывается в виде (7.29). Будем считать, что орты  $|A\rangle, |B\rangle$  являются собственными векторами оператора  $e_3$ . Зная свойства симметрии ортов в группе  $C_2$ , для преобразования обращения времени

$$T|A\rangle = |A\rangle, \quad T|B\rangle = |B\rangle \quad (21.19)$$

имеем, что оператор  $e_3$  относится к представлению  $A$  группы  $C_2$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  относятся к представлению  $B$  и являются  $t$ -четным и  $t$ -нечетным соответственно. В полный набор самосопряженных операторов в двумерном пространстве входит еще полносимметричный единичный оператор  $I$ . При переходе к группе  $H_{36}$  получаем

$$(I, e_3) \rightarrow A_1 \times A_1, \quad (e_1, e_2) \rightarrow A_2 \times A_2. \quad (21.20)$$

Будем считать, что в пространстве торсионных ортов  $|0_a\rangle, |\pm 1_a\rangle$  задан оператор координатного спина  $\mathbf{a}$ , причем эти орты являются собственными векторами оператора  $a_3$  с собственными значениями  $0, \pm 1$ . Используя свойства симметрии ортов в группе  $A_6$ , для преобразования обращения времени

$$T|0\rangle = |0\rangle, T|1\rangle = |-1\rangle \quad (21.21)$$

получаем, что оператор  $a_3$  относится к представлению  $A_2$  группы  $A_6$  и является  $t$ -нечетным, а повышающий и понижающий операторы  $a_{\pm} = a_1 \pm ia_2$  относятся к представлению  $E$  и  $Te_+T = e_-$ . Полный набор самосопряженных операторов в трехмерном пространстве включает произведения компонент координатного спина суммарной степени не выше второй. Но не все из них будут нас интересовать. Дело в том, что заданные в торсионно-обменно-вращательном пространстве эффективные операторы физических величин преобразуются лишь по одномерным представлениям группы  $H_{36}$ . По одномерным представлениям этой группы преобразуются также все обменные и вращательные операторы. Поэтому эффективные операторы физических величин могут включать торсионные операторы, относящиеся только к одномерным представлениям группы  $H_{36}$  и, как следствие, к одномерным представлениям групп  $A_6$  и  $B_6$ . Для группы  $A_6$  имеется всего три таких оператора:

$$(I_a, a_3^2) \rightarrow A_1, a_3 \rightarrow A_2. \quad (21.22)$$

Задавая оператор координатного спина  $\mathbf{b}$  в пространстве ортов  $|0_b\rangle, |\pm 1_b\rangle$ , получаем подобный (21.22) набор трех операторов для группы  $B_6$ .

Рассмотрим построение эффективного гамильтониана и эффективного оператора электродипольного момента для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A'$ . Эффективный гамильтониан в группе  $H_{36}$  имеет тип симметрии  $A_1 \times A_1$ . Поэтому вклады в него дают торсионно-обменно-вращательные структуры вида

$$\begin{aligned} & (A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{обм}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ & (A_1 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{обм}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ & (A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{обм}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ & (A_2 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{обм}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (21.23)$$

В результате для гамильтониана можно написать следующее полное выражение:

$$\begin{aligned} H = & [(I_b I_a, I_b a_3^2, b_3^2 I_a, b_3^2 a_3^2) \times (I, e_3) + b_3 a_3 \times (e_1, e_2)] A + \\ & + [(I_b a_3, b_3^2 a_3) \times (e_1, e_2) + (b_3 I_a, b_3 a_3^2) \times (I, e_3)] B. \end{aligned} \quad (21.24)$$

Каждый член гамильтониана является определенной комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  или  $B$  в группе  $U_2$  (соответственно  $A, B_3$  и  $B_1, B_2$  в группе  $D_2$ ), а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионно-обменных операторов. При расписывании выражения (21.24) надо учесть, что гамильтониан  $t$ -четен. Данный гамиль-

тониан включает все допускаемые симметрией взаимодействия отдельных движений. Достоинством также является операторность его формулировки по всем движениям. В частности, это радикально упрощает решение проблемы редукции. В качестве примера выпишем торсионно-обменный гамильтониан:

$$H_{\text{торс.-обм}} = (c_1 I_b I_a + c_2 I_b a_3^2 + c_3 b_3^2 I_a + c_4 b_3^2 a_3^2) I + \\ + (c_5 I_b I_a + c_6 I_b a_3^2 + c_7 b_3^2 I_a + c_8 b_3^2 a_3^2) e_3 + c_9 b_3 a_3 e_1, \quad (21.25)$$

где  $c_k$  — вещественные спектроскопические константы. С помощью редукции можно сократить число констант в гамильтониане. Генераторы унитарных преобразований имеют аналогичный гамильтониану тип симметрии в группе  $H_{36}$ , но являются  $t$ -нечетными. Имеется всего один торсионно-обменный генератор  $S = s b_3 a_3 e_2$ . Используя свободу в выборе константы  $s$ , можно, например, положить в редуцированном гамильтониане последнюю спектроскопическую константу равной нулю. Поэтому редуцированный торсионно-обменный гамильтониан имеет восемь независимых констант. Так и должно быть, поскольку согласно классификации на рис. 21.2 каждый вращательный уровень димера при учете торсионно-обменного движения расщепляется на восемь подуровней.

Эффективный оператор электродипольного момента в группе  $H_{36}$  имеет тип симметрии  $A_1 \times A_2$  и допустимые для него вклады формируются структурами

$$(A_1 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{обм}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ (A_1 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{обм}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ (A_2 \times A_1)_{\text{торс}} \times (A_2 \times A_2)_{\text{обм}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{вр}}, \\ (A_2 \times A_2)_{\text{торс}} \times (A_1 \times A_1)_{\text{обм}} \times (A_2 \times A_1)_{\text{вр}}. \quad (21.26)$$

Выражение оператора электродипольного момента записывается в виде (8.62), но параметры являются теперь торсионно-обменными операторами. Наиболее интересны вклады, получаемые при пренебрежении вращательным искажением димера. В этом случае для  $i = x$

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} (d_1^{(x)} b_3 I_a + d_2^{(x)} b_3 a_3^2) e_2, \quad (21.27)$$

а для  $i = y, z$

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} [(d_1^{(i)} I_b I_a + d_2^{(i)} I_b a_3^2 + d_3^{(i)} b_3^2 I_a + \\ + d_4^{(i)} b_3^2 a_3^2) e_1 + b_3 a_3 (d_5^{(i)} I + d_6^{(i)} e_3)], \quad (21.28)$$

где  $d_k^{(i)}$  — вещественные константы. В (21.27), (21.28) учтено, что электродипольный момент  $t$ -четен, а направляющие косинусы относятся к следующим представлениям групп  $U_2$  и  $H_{36}$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A \rightarrow A_1 \times A_1, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow B \rightarrow A_2 \times A_1. \quad (21.29)$$

Понятно, что вклады (21.27), (21.28) реализуют только часть из разрешенных переходов, подчиняющихся строгим электродипольным правилам отбора (21.9).

### 21.4. Операторы физических величин при учете инверсионного движения

При учете всех пяти нежестких движений для построения функционального пространства требуется разбиение базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $P_{72} \times C_i$ . Согласно (21.10) полный базисный набор девяти торсионных ортов можно записать в виде

$$|a\rangle \times |b\rangle \quad (a, b = 0, \pm 1). \quad (21.30)$$

Группу симметрии одного мономера можно представить в виде  $c_{3v} = c_3 \wedge c_S$ , где  $c_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Поэтому можно выбрать

$$\sigma^{(yz)}|0\rangle = |0\rangle, \quad \sigma^{(yz)}|1\rangle = |-1\rangle. \quad (21.31)$$

Тогда орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $c_{3v}$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — к представлению  $E$ . Из корреляции в табл. 21.5 неприводимых представлений групп  $c_{3v} \times c_{3v}$  и  $P_{72}$  имеем для торсионного функционального пространства в группе  $P_{72}$

$$\Gamma_{\text{торс}} \doteq (A_1 \text{ или } A_2) + T_2 + (T_3 \text{ или } T_4). \quad (21.32)$$

Используя соотношение (21.3), нетрудно получить

$$C_2^{(x)}|a\rangle \times |b\rangle = \kappa_{ab}|b\rangle \times |a\rangle, \quad (21.33)$$

где  $\kappa_{ab} = \pm 1$ . Для  $\kappa_{ab} = 1$  в разложении (21.32) надо убрать представления  $A_2$  и  $T_3$ . Получаемое разбиение торсионных ортов по неприводимым представлениям группы  $P_{72}$  дано в табл. 21.6. Для определения действия операции пространственной инверсии  $i$  на орты (21.30) учтем, что

$$i = (\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(yz)})U_2^{(x)}, \quad (21.34)$$

где  $U_2^{(x)}$  задает свободное вращение димера как целого на угол  $\pi$  вокруг оси  $x$ , а  $\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(yz)}$  — одновременное инверсионное движение обоих мономеров. То есть операция  $i$  соответствует реализуемому внутреннему движению, причем торсионные орты не изменяются при ее действии, так как в выражении (21.34) отсутствуют элементы задающей торсионное движение группы  $c_3 \times c_3$ . Причем не надо учитывать действия в торсионном пространстве операций в (21.33), не коммутирующих с элементами этой группы. Дело в том, что операция  $i$  коммутирует со всеми операциями группы  $P_{72}$ , и такие действия отдельных операций в выражении (21.33) компенсируют друг друга. Подчеркнем также, что хотя поведение относительно  $i$  характеризует только мультиплет и не имеет физического смысла для волновых функций отдельных движений, здесь для простоты вычислений формально задается действие  $i$  на волновые функции отдельных движений по мере их введения.

Обменное движение мономеров задается операцией  $C_2^{(x)}$ , и полный базисный набор обменных ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  согласно (21.14) определяется двумя неприводи-

мыми представлениями группы  $C_2$ . Поскольку операции группы  $c_{3v} \times c_{3v}$  не действуют на обменные орты, то в группе  $P_{72}$  имеем

$$|A\rangle \rightarrow A_1, |B\rangle \rightarrow A_2. \quad (21.35)$$

Согласно (21.34) обменные орты не меняются при действии операции инверсии  $i$ .

Таблица 21.5

**Корреляция между неприводимыми представлениями групп  $c_{3v} \times c_{3v}$  и  $P_{72}$**

$P_{72}$	$c_{3v} \times c_{3v}$
$A_1, A_2$	$A_1 \times A_1$
$A_3, A_4$	$A_2 \times A_2$
$E$	$A_1 \times A_2 + A_2 \times A_1$
$T_1$	$A_2 \times E + E \times A_2$
$T_2$	$A_1 \times E + E \times A_1$
$T_3, T_4$	$E \times E$

Таблица 21.6

**Разбиение торсионных ортов по неприводимым представлениям группы  $P_{72}$**

$P_{72}$	Торсионные орты
$A_1$	$ 0\rangle \times  0\rangle$
$T_2$	$ 0\rangle \times  1\rangle,  0\rangle \times  -1\rangle,  1\rangle \times  0\rangle,  -1\rangle \times  0\rangle$
$T_4$	$ 1\rangle \times  1\rangle,  -1\rangle \times  -1\rangle,  1\rangle \times  -1\rangle,  -1\rangle \times  1\rangle$

Инверсионные движения отдельных мономеров задаются операциями группы  $c_S \times c_S$ . Полный базисный набор инверсионных ортов  $|s\rangle, |a\rangle$  одного мономера определяется двумя неприводимыми представлениями группы  $c_S$ :

$$\sigma^{(yz)}|s\rangle = |s\rangle, \quad \sigma^{(yz)}|a\rangle = -|a\rangle. \quad (21.36)$$

При переходе к группе  $c_{3v}$  получаем

$$|s\rangle \rightarrow A_1, |a\rangle \rightarrow A_2. \quad (21.37)$$

Для двух мономеров в инверсионном пространстве есть четыре орта:

$$|c\rangle \times |d\rangle \quad (c, d = s, a). \quad (21.38)$$

Из корреляции в табл. 21.5 неприводимых представлений групп  $c_{3v} \times c_{3v}$  и  $P_{72}$  имеем в группе  $P_{72}$  для инверсионного функционального пространства

$$\Gamma_{\text{инв}} \doteq (A_1 \text{ или } A_2) + (A_3 \text{ или } A_4) + E. \quad (21.39)$$

Используя соотношение (21.3), нетрудно получить

$$C_2^{(x)}|c\rangle \times |d\rangle = \kappa_{cd}|d\rangle \times |c\rangle, \quad (21.40)$$

где  $\kappa_{cd} = \pm 1$ . Для  $\kappa_{cd} = 1$  в разложении (21.39) надо убрать представления  $A_2$  и  $A_4$ . Получаемое разбиение инверсионных ортов по неприводимым представлениям группы  $P_{72}$  имеет вид

$$|s\rangle \times |s\rangle \rightarrow A_1, |a\rangle \times |a\rangle \rightarrow A_3, (|s\rangle \times |a\rangle, |a\rangle \times |s\rangle) \rightarrow E. \quad (21.41)$$

Согласно (21.34) орты типа  $A_1$  и  $A_3$  инвариантны по отношению к действию  $i$ , а орты типа  $E$  меняют знак.

Вращательное движение димера как целого в группе  $P_{72} \times C_i$  определяется элементами  $C_2^{(x)}$  и  $U_2^{(x)}$ . Так как оба они отвечают вращению на угол  $\pi$  вокруг оси  $x$ , то их действие во вращательном пространстве должно совпадать. Учитывая также выражение (21.34), получаем для базисных вращательных ортов, заданных неприводимыми представлениями  $A$  и  $B$  группы  $U_2 = (E, U_2^{(x)})$ , следующие типы симметрии в группе  $P_{72} \times C_i$ :

$$A \rightarrow A_1^{(+)}, B \rightarrow A_2^{(-)}. \quad (21.42)$$

Перемножая типы симметрии волновых функций отдельных движений, имеем для вращательного состояния типа  $A$  такие типы симметрии мультиплетов:

$$\begin{aligned} (A_1^{(+)}, T_2^{(+)}, T_4^{(+)})_{\text{тор}} \times (A_1^{(+)}, A_2^{(+)})_{\text{обм}} \times (A_1^{(+)}, A_3^{(+)}, E^{(-)})_{\text{инв}} \times (A_1^{(+)})_{\text{вр}} = \\ = A_1^{(+)} A_2^{(+)} A_3^{(+)} A_4^{(+)} 2E^{(-)} 2T_1^{(\pm)} 2T_2^{(\pm)} 2T_3^{(\pm)} 2T_4^{(\pm)}, \end{aligned} \quad (21.43)$$

что согласуется с классификацией энергетических уровней димера аммиака на рис. 21.2 (мультиплеты  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$  и  $T_2$  на рисунке отсутствуют, так как имеют нулевые ядерные статистические веса). Такое же согласие имеет место и для вращательного состояния типа  $B$ .

Построение торсионно-обменно-инверсионно-вращательных ортов, симметризованных относительно преобразований группы  $P_{72} \times C_i$ , в основном является элементарным. Небольшое усложнение возникает лишь при перемножении вырожденных представлений группы  $P_{72}$  для торсионного и инверсионного движений:

$$(T_2)_{\text{тор}} \times (E)_{\text{инв}} \doteq T_1 + T_2, (T_4)_{\text{тор}} \times (E)_{\text{инв}} \doteq T_3 + T_4. \quad (21.44)$$

Поиск симметризованных торсионно-инверсионных ортов для этих разложений нетруден, и его результаты даны в табл. 21.7 и 21.8.

Таблица 21.7

**Торсионно-инверсионные орты для разложения  $(T_2)_{\text{тор}} \times (E)_{\text{инв}} \doteq T_1 + T_2$**

$P_{72}$	Торсионно-инверсионные орты
$T_1$	$ 0\rangle a\rangle \times  1\rangle s\rangle,  0\rangle a\rangle \times  -1\rangle s\rangle$ $ 1\rangle s\rangle \times  0\rangle a\rangle,  -1\rangle s\rangle \times  0\rangle a\rangle$
$T_2$	$ 0\rangle s\rangle \times  1\rangle a\rangle,  0\rangle s\rangle \times  -1\rangle a\rangle$ $ 1\rangle a\rangle \times  0\rangle s\rangle,  -1\rangle a\rangle \times  0\rangle s\rangle$

Примечание. Знак  $\times$  разделяет орты, относящиеся к разным мономерам.

Будем считать, что в пространстве торсионных ортов  $|0_a\rangle, |\pm 1_a\rangle$  задан оператор координатного спина  $\mathbf{a}$ , причем эти орты являются собственными векторами оператора  $a_3$  с собственными значениями  $0, \pm 1$ . Используя свойства симметрии ортов в группе  $c_{3v}$ , для операции обращения времени (21.21) имеем, что оператор

Таблица 21.8

Торсионно-инверсионные орты для разложения  $(T_4)_{\text{тор}} \times (E)_{\text{инв}} \doteq T_3 + T_4$ 

$P_{72}$	Торсионно-инверсионные орты
$T_3$	$( 1\rangle s\rangle \times  1\rangle a\rangle -  1\rangle a\rangle \times  1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( -1\rangle s\rangle \times  -1\rangle a\rangle -  -1\rangle a\rangle \times  -1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( -1\rangle s\rangle \times  1\rangle a\rangle +  -1\rangle a\rangle \times  1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( 1\rangle s\rangle \times  -1\rangle a\rangle +  1\rangle a\rangle \times  -1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
$T_4$	$( 1\rangle s\rangle \times  1\rangle a\rangle +  1\rangle a\rangle \times  1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( -1\rangle s\rangle \times  -1\rangle a\rangle +  -1\rangle a\rangle \times  -1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( -1\rangle s\rangle \times  1\rangle a\rangle -  -1\rangle a\rangle \times  1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$
	$( 1\rangle s\rangle \times  -1\rangle a\rangle -  1\rangle a\rangle \times  -1\rangle s\rangle) / \sqrt{2}$

$a_3$  относится к представлению  $A_2$  группы  $c_{3v}$  и является  $t$ -нечетным, а повышающий и понижающий операторы  $a_{\pm} = a_1 \pm ia_2$  относятся к представлению  $E$  и  $Te_+T = e_-$ . Полный набор самосопряженных операторов в трехмерном пространстве включает произведения компонент координатного спина суммарной степени не выше второй. Но операторы, относящиеся к представлению  $E$ , нас интересовать не будут. Дело в том, что эффективные операторы физических величин преобразуются по представлению  $A_1$  группы  $P_{72}$ , причем только для их торсионных и инверсионных частей могут возникать вырожденные представления этой группы. Из табл. 21.5 корреляции неприводимых представлений групп  $c_{3v} \times c_{3v}$  и  $P_{72}$  имеем, что для торсионных частей в группе  $P_{72}$  возможны вырожденные представления  $E, T_1, T_2, T_4$ , а для инверсионных частей — представление  $E$ . При этом торсионные операторы типа  $E$  в группе  $c_{3v}$  дают вклад лишь в торсионные части типа  $T_1, T_2, T_4$ . Однако произведения  $(T_k)_{\text{тор}} \times (E)_{\text{инв}}$  не содержат в своем разложении одномерных представлений. Поэтому торсионные части типа  $T_k$  и, как следствие, торсионные операторы типа  $E$  для одного мономера не дают вклада в эффективные операторы физических величин. В результате в описании торсионного движения одного мономера остается три оператора, относящихся к следующим представлениям группы  $c_{3v}$ :

$$I, a_3^2 \rightarrow A_1, a_3 \rightarrow A_2. \quad (21.45)$$

Торсионное движение двух мономеров описывается девятью операторами вида

$$A \times B, \quad (21.46)$$

где сомножители — операторы из (21.45). Используя свойства торсионных ортов (21.30) при действии операции  $C_2^{(x)}$ , получаем, что эта операция переставляет операторы в (21.46). В результате имеем разбиение операторов вида (21.46) по типам

симметрии в группе  $P_{72}$  и по преобразованию  $T$  (табл. 21.9). Компоненты представления  $E$  введены так, что при переходе к подгруппе  $c_{3v} \times c_{3v}$ , они преобразуются по представлениям  $A_1 \times A_2$  и  $A_2 \times A_1$ .

Таблица 21.9

Свойства симметрии торсионных операторов

$P_{72}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I \times I, a_3^2 \times a_3^2, I \times a_3^2 + a_3^2 \times I$	–
$A_2$	$I \times a_3^2 - a_3^2 \times I$	–
$A_3$	$a_3 \times a_3$	–
$E$	–	$E_1 = I \times a_3, E_1 = a_3^2 \times a_3$ $E_2 = a_3 \times I, E_2 = a_3 \times a_3^2$

Полный набор операторов в описании инверсионного движения одного мономера построим на основе оператора координатного спина  $\sigma$ . Двумерное представление  $\sigma$  в пространстве ортов  $|s\rangle, |a\rangle$  записывается подобно (7.29). Будем считать, что

$$\sigma_3 |s\rangle = 1/2 |s\rangle, \sigma_3 |a\rangle = -1/2 |a\rangle. \quad (21.47)$$

Используя свойства симметрии ортов в группе  $c_{3v}$ , для преобразования

$$T |s\rangle = |s\rangle, T |a\rangle = |a\rangle \quad (21.48)$$

получаем, что оператор  $\sigma_3$  относится к представлению  $A_1$  группы  $c_{3v}$  и является  $t$ -четным, а операторы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — к представлению  $A_2$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В полный набор самосопряженных операторов в двумерном пространстве входит и полносимметричный единичный оператор  $I$ . Инверсионное движение двух мономеров описывается уже шестнадцатью операторами вида

$$C \times D, \quad (21.49)$$

где сомножители являются операторами одного мономера. Используя свойства инверсионных ортов (21.38), при действии операции  $C_2^{(x)}$  получаем, что эта операция переставляет операторы в (21.49). В результате имеем разбиение операторов вида (21.49) по свойствам симметрии в группе  $P_{72}$  и по преобразованию  $T$  (табл. 21.10). Компоненты представления  $E$  введены аналогично табл. 21.9.

Полный набор операторов в описании обменного движения мономеров построим на основе оператора координатного спина  $\epsilon$ , двумерное представление которого в пространстве ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  вводится аналогично разделу 21.3. Учитывая свойства симметрии ортов в группе  $P_{72}$ , для преобразования (21.19) обращения времени получаем, что оператор  $e_3$  относится к представлению  $A_1$  группы  $P_{72}$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  — к представлению  $A_2$  и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. В полный набор операторов входит и полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Таблица 21.10

## Свойства симметрии инверсионных операторов

$P_{72}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$I, \sigma_3 \times \sigma_3, I \times \sigma_3 + \sigma_3 \times I$	–
$A_2$	$I \times \sigma_3 - \sigma_3 \times I$	–
$A_3$	$\sigma_1 \times \sigma_1, \sigma_2 \times \sigma_2$	$\sigma_1 \times \sigma_2 + \sigma_2 \times \sigma_1$
$A_4$	–	$\sigma_1 \times \sigma_2 - \sigma_2 \times \sigma_1$
$E$	$E_1 = I \times \sigma_1, E_1 = \sigma_3 \times \sigma_1$ $E_2 = \sigma_1 \times I, E_2 = \sigma_1 \times \sigma_3$	$E_1 = I \times \sigma_2, E_1 = \sigma_3 \times \sigma_2$ $E_2 = \sigma_2 \times I, E_2 = \sigma_2 \times \sigma_3$

Используя поведение базисных ортов торсионного, инверсионного и обменного движений при действии операции пространственной инверсии  $i$ , нетрудно получить, что инверсионные операторы типа  $E$  меняют при этом свой знак, а все остальные операторы описания этих движений не изменяются. Необходимо подчеркнуть, что поведение относительно  $i$  является физически корректной характеристикой только для эффективных полных операторов физических величин и вводится здесь чисто формально для операторов отдельных движений для упрощения выкладок. То есть имеет место такая же ситуация, как и для волновых функций.

Вращательные операторы будут задаваться неприводимыми представлениями  $A$  и  $B$  группы  $U_2$  аналогично вращательным ортам. В группе  $P_{72} \times C_i$  эти операторы относятся к типам симметрии (21.42).

Согласно разделу 21.1 эффективные операторы физических величин относятся к представлениям  $A_1^{(\pm)}$  группы  $P_{72} \times C_i$ . Обменные и вращательные операторы принадлежат представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $P_{72}$ . Поэтому только торсионно-инверсионные операторы типов  $A_1$  и  $A_2$  могут давать вклад в эффективные операторы физических величин. Имеется 36 таких торсионно-инверсионных операторов (26  $t$ -четных операторов  $R_k$  и 10  $t$ -нечетных операторов  $Q_k$ ). Все операторы типа  $A_1^{(+)}$  приведены в табл. 21.11. К типу  $A_2^{(+)}$  относятся операторы  $R_k$  с  $k = 13 \div 18$  и  $Q_2$ . Они получаются соответственно из относящихся к типу  $A_1^{(+)}$  операторов  $R_k$  с  $k = 5 \div 10$  и  $Q_1$  с помощью замены  $+ \rightarrow -$ . К типу  $A_2^{(-)}$  относятся операторы  $R_k$  с  $k = 23 \div 26$  и  $Q_k$  с  $k = 7 \div 10$ . Они с помощью аналогичной замены получаются соответственно из относящихся к типу  $A_1^{(-)}$  операторов  $R_k$  с  $k = 19 \div 22$  и  $Q_k$  с  $k = 3 \div 6$ .

Эффективный гамильтониан относится к представлению  $A_1^{(+)}$  группы  $P_{72} \times C_i$  и формируется на основе следующих четырех спин-вращательных структур:

$$\begin{aligned}
 & (A_1^{(+)})_{\text{тор.-ин}} \times (A_1^{(+)})_{\text{обм}} \times (A_1^{(+)})_{\text{вр}}, (A_2^{(+)})_{\text{тор.-ин}} \times (A_2^{(+)})_{\text{обм}} \times (A_1^{(+)})_{\text{вр}}, \\
 & (A_1^{(-)})_{\text{тор.-ин}} \times (A_2^{(+)})_{\text{обм}} \times (A_2^{(-)})_{\text{вр}}, (A_2^{(-)})_{\text{тор.-ин}} \times (A_1^{(+)})_{\text{обм}} \times (A_2^{(-)})_{\text{вр}}.
 \end{aligned} \tag{21.50}$$

Поэтому полное выражение для гамильтониана записывается в виде

$$H = [(R_1, R_2, \dots, R_{12}, Q_1) \times (I, e_3) + (R_{13}, \dots, R_{18}, Q_2) \times (e_1, e_2)] \times A + \\ + [(R_{19}, \dots, R_{22}, Q_3, \dots, Q_6) \times (e_1, e_2) + (R_{23}, \dots, R_{26}, Q_7, \dots, Q_{10}) \times (I, e_3)] \times B. \quad (21.51)$$

Таблица 21.11

## Свойства симметрии торсионно-инверсионных операторов

$P_{72} \times C_i$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1^{(+)}$	$R_1 = II \times II, R_2 = a_3^2 I \times a_3^2 I$ $R_3 = I\sigma_3 \times \sigma_3 I, R_4 = a_3^2 \sigma_3 \times a_3^2 \sigma_3$ $R_5 = II \times a_3^2 I + a_3^2 I \times II$ $R_6 = I\sigma_3 \times a_3^2 \sigma_3 + a_3^2 \sigma_3 \times I\sigma_3$ $R_7 = II \times I\sigma_3 + I\sigma_3 \times II$ $R_8 = a_3^2 I \times a_3^2 \sigma_3 + a_3^2 \sigma_3 \times a_3^2 I$ $R_9 = II \times a_3^2 \sigma_3 + a_3^2 \sigma_3 \times II$ $R_{10} = I\sigma_3 \times a_3^2 I + a_3^2 I \times I\sigma_3$ $R_{11} = a_3 \sigma_1 \times a_3 \sigma_1, R_{12} = a_3 \sigma_2 \times a_3 \sigma_2$	$Q_1 = a_3 \sigma_1 \times a_3 \sigma_2 + a_3 \sigma_2 \times a_3 \sigma_1$
$A_1^{(-)}$	$R_{19} = II \times a_3 \sigma_2 + a_3 \sigma_2 \times II$ $R_{20} = I\sigma_3 \times a_3 \sigma_2 + a_3 \sigma_2 \times I\sigma_3$ $R_{21} = a_3^2 I \times a_3 \sigma_2 + a_3 \sigma_2 \times a_3^2 I$ $R_{22} = a_3^2 \sigma_3 \times a_3 \sigma_2 + a_3 \sigma_2 \times a_3^2 \sigma_3$	$Q_3 = II \times a_3 \sigma_1 + a_3 \sigma_1 \times II$ $Q_4 = I\sigma_3 \times a_3 \sigma_1 + a_3 \sigma_1 \times I\sigma_3$ $Q_5 = a_3^2 I \times a_3 \sigma_1 + a_3 \sigma_1 \times a_3^2 I$ $Q_6 = a_3^2 \sigma_3 \times a_3 \sigma_1 + a_3 \sigma_1 \times a_3^2 \sigma_3$

Примечание. Знак  $\times$  разделяет операторы, относящиеся к разным мономерам.

Каждый член гамильтониана является комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  или  $B$  в группе  $U_2$  (соответственно  $A, B_3$  и  $B_1, B_2$  в группе  $D_2$ ), а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии спиновых операторов. При расписывании выражения (21.51) учитывается, что гамильтониан  $t$ -четен. Полученный гамильтониан включает все допускаемые симметрией взаимодействия отдельных движений. Достоинством также является операторность его формулировки по всем движениям. В частности, это радикально упрощает решение проблемы редукции, играющей здесь существенную роль из-за достаточно большого числа констант в выражении (21.51). В качестве примера выпишем торсионно-инверсионно-обменный гамильтониан:

$$H_{\text{тор.-ин.-обм}} = \sum_{k=1}^{12} (c_k R_k I + d_k R_k e_3) + \sum_{k=1}^6 g_k R_{k+12} e_1 + g_7 Q_2 e_2. \quad (21.52)$$

Выражение (21.52) включает 31 спектроскопическую константу  $c_k$ ,  $d_k$  и  $g_k$ . Такое число констант определяется сложностью задачи, в которой учитывается переходы между 72 эквивалентными минимумами эффективного ядерного потенциала. Основной вклад в число смешиваемых минимумов дают торсионно-инверсионные

движения, причем требования симметрии к эффективным операторам физических величин сокращают число делающих в них вклад торсионно-инверсионных операторов в 18 раз. Однако сам вид операторов, входящих в эффективные операторы, является простым. С помощью процедуры редукции можно сократить число констант в гамильтониане (21.52). Генераторы унитарных преобразований в группе  $P_{72} \times C_i$  относятся к типу  $A_1^{(+)}$  и являются  $t$ -нечетными. Всего имеется девять спиновых генераторов:

$$s_1 Q_1 I, s_2 Q_1 e_3, s_3 Q_2 e_1, s_4 R_{13} e_2, s_5 R_{14} e_2, \dots, s_9 R_{18} e_2. \quad (21.53)$$

Используя свободу в выборе констант  $s_k$ , можно, например, положить в редуцированном гамильтониане равными нулю все семь констант  $g_k$ , а также константы  $c_{12}$  и  $d_{12}$ . То есть редуцированный торсионно-инверсионно-обменный гамильтониан имеет 22 независимые константы. Так и должно быть, так как согласно выражению (21.43) каждый вращательный уровень димера при учете трех жестких движений расщепляется на 22 подуровня.

Эффективный оператор электродипольного момента имеет тип  $A_1^{(-)}$  в группе  $P_{72} \times C_i$ , и допустимые в него вклады формируются четырьмя структурами, следующими из (21.50) путем замены  $+ \rightarrow -$  в торсионно-инверсионной части. Выражение оператора электродипольного момента записывается в виде (8.62). Рассмотрим вклады, получаемые при пренебрежении вращательным искажением димера. В этом случае для  $i = x$

$$\mu_{\alpha x} = \lambda_{\alpha x} \sum_{k=1}^4 (d_k^{(x)} R_{k+18} I + d_{k+4}^{(x)} R_{k+18} e_3 + d_{k+8}^{(x)} R_{k+22} e_1 + d_{k+12}^{(x)} Q_{k+6} e_2), \quad (21.54)$$

а для  $i = y, z$

$$\mu_{\alpha i} = \lambda_{\alpha i} \left[ \sum_{k=1}^6 (d_k^{(i)} R_{k+12} I + d_{k+6}^{(i)} R_{k+18} e_3) + \sum_{k=1}^{12} (d_{k+12}^{(i)} R_k e_1) + d_{25}^{(i)} Q_1 e_2 \right], \quad (21.55)$$

где  $d_k^{(i)}$  — вещественные феноменологические константы. В (21.54), (21.55) учтено, что электродипольный момент  $t$ -четен, а направляющие косинусы относятся к следующим представлениям групп  $U_2$  и  $P_{72} \times C_i$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A \rightarrow A_1^{(+)}, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow B \rightarrow A_2^{(-)}.$$

Понятно, что вклады (21.54), (21.55) реализуют только часть из разрешенных переходов, подчиняющихся строгим электродипольным правилам отбора  $\Gamma^{(+)} \leftrightarrow \Gamma^{(-)}$ , где  $\Gamma$  — сохраняющееся при переходе неприводимое представление группы  $P_{72}$ .

## 21.5. Некоторые выводы

1. В описании внутренней динамики димера молекулы аммиака  $(\text{NH}_3)_2$  требуется учитывать пять жестких движений трех различных вивов: два торсионных движения и два инверсионных движения отдельных мономеров  $\text{NH}_3$ , а также кол-

лективное движение мономеров  $\text{NH}_3$ , приводящее их к обмену местами. Наличие обменного движения ведет к необходимости принимать во внимание тождественность мономеров. Эти нежесткие движения отвечают за переходы обменного типа между 72 эквивалентными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер. Несмотря на такую сложность динамики, методы цепочки групп позволили достаточно легко построить как классификацию стационарных состояний димера, так и функциональное пространство и определенные в нем эффективные операторы физических величин, включая эффективный гамильтониан. В классификации хорошо видна эволюция энергетического спектра при прохождении по цепочке от модели жесткого димера до моделей с двумя, а затем с тремя типами нежестких движений.

2. Использование для анализа димера аммиака подхода на основе MS-группы приводит к чрезвычайно утомительной работе уже при получении классификации стационарных состояний. Причем при таком построении очень трудно проследить эволюцию энергетического спектра при изменении числа учитываемых нежестких движений. Естественно, что для нахождения дискретного спектра требуется также написать инвариантное в MS-группе выражение для гамильтониана с нужной для эксперимента точностью и вычислить его матричные элементы в базисе весьма громоздких симметризованных приближенных волновых функций стационарных состояний, что является самостоятельной и в данном случае очень сложной задачей.

3. Еще более ярко, чем для изотопически симметричной комбинации димера  $(\text{NH}_3)_2$ , ограниченность подхода на основе MS-группы будет проявляться при рассмотрении его изотопически искаженных комбинаций. Интересна комбинация  $(\text{NH}_2\text{D})_2$ , в которой оба мономера изотопически искажены, оставаясь тождественными. Понятно, что MS-группа такой системы будет значительно уже группы димера  $(\text{NH}_3)_2$  и с помощью элементов этой более узкой группы нельзя задать уже основные нежесткие движения, которыми являются торсионные движения мономеров. В то же время геометрическая расширенная точечная группа сохраняется полностью и ее элементами по-прежнему задаются все три нежестких движения, как искаженные аналоги таких движений в изотопически симметричной комбинации (см. раздел 18.1). Другое дело, что теперь это неинвариантная группа, так как часть ее элементов не будет преобразованиями симметрии гамильтониана. Но MS-группа по самому ее определению принципиально не может включать такие элементы.

## Глава 22

### НЕЖЕСТКАЯ МОЛЕКУЛА ИЗОПРОПАНОЛА (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН

#### 22.1. Классификация уровней энергии

Рассмотрение внутренней динамики молекулы изопропанола (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН в основном электронном состоянии интересно прежде всего с методологической точки зрения. Действительно, в молекуле возможны три нежестких движения типа внутреннее вращение. А именно: внутренние вращения гидроксила ОН и двух метильных волчков СН<sub>3</sub>, причем структура молекулы такова, что вращение гидроксила связывает энергетически неэквивалентные минимумы эффективного ядерного потенциала и необходимо также учитывать тождественность волчков СН<sub>3</sub>. Внутреннее вращение гидроксила смешивает три минимума, один из которых соответствует *транс*-конформеру, а два других — *гош*-конформеру [94]. Равновесная конфигурация *транс*-конформера отвечает точечной группе C<sub>S</sub>. Будем считать, что плоскость симметрии в ПСК есть плоскость *yz*. Заметим, что в равновесной конфигурации структура СНОН лежит в этой плоскости, а волчки СН<sub>3</sub> при отражении в ней меняются друг с другом местами. Переход к двум энергетически эквивалентным равновесным *гош*-конфигурациям, отвечающим точечной группе C<sub>1</sub>, осуществляется при выходе гидроксила влево и вправо из плоскости симметрии поворотом его примерно на угол 2π/3. Эти два *гош*-конформера являются стереоизомерами. Барьер для внутреннего вращения гидроксила невелик и имеет величину 1,68 ккал/моль [95]. Изложение в этой главе основано на работах [96—98].

Очевидно, что при учете различных конформеров расширенная точечная группа должна быть неинвариантной, так как элементы симметрии гамильтониана не могут связывать неэквивалентные минимумы эффективного потенциала взаимодействия ядер. То есть элементы группы, задающие торсионное движение гидроксила, относятся к необменному типу. В данном случае эта группа имеет достаточно простой вид:

$$F_{12} = c_S \times c_{3v}. \quad (22.1)$$

Здесь группа C<sub>S</sub> является точечной группой структуры (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СН, а группа c<sub>3v</sub> характеризует гидроксил и одна из ее плоскостей симметрии совпадает с плоскостью *yz*. Все неинвариантные элементы включает задающая внутреннее вращение подгруппа c<sub>3</sub> группы c<sub>3v</sub>. Понятно, что угол поворота гидроксила между соседними минимумами отличается от 2π/3. Также в неэквивалентных минимумах несколько различны длины связей. Но все это можно считать следствием искажения молекулярной системы со связанным внутренним вращением тремя эквивалентными минимумами. Поэтому и появляется в описании неинвариантная группа, которая позволяет рассматривать внутреннее вращение между неэквивалентными ми-

нимумами как искажение такого движения между тремя эквивалентными минимумами (см. раздел 18.1).

Включение в рассмотрение торсионных движений тождественных метильных волчков ведет к существенному расширению и усложнению структуры расширенной точечной группы:

$$F_{432} = [(c_{3v} \times c_{3v}) \wedge c_S] \times c_{3v} = G_{72} \times c_{3v}. \quad (22.2)$$

Полупрямое произведение возникает из-за некоммутативности элементов группы  $c_{3v} \times c_{3v}$ , характеризующей симметрию метильных волчков, и элементов точечной группы  $c_S$  структуры  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . А именно:

$$(p \times q) \sigma^{(yz)} = \sigma^{(yz)} (q \times p), \quad (22.3)$$

где  $p \times q$  — произвольный элемент группы  $c_{3v} \times c_{3v}$ . Очевидно, что элементы группы  $G_{72}$  относятся к обменному типу. Отметим, что в равновесной конфигурации правильная пирамидальная структура метильных волчков слегка искажена вследствие неэквивалентного расположения ядер Н в каждом волчке по отношению к общей структуре молекулы. Поэтому группа  $c_{3v} \times c_{3v}$  относится к некоторой неустойчивой конфигурации, которая задает симметрию задачи с учетом всех минимумов, связанных внутренними вращениями метильных волчков. То есть промежуточная конфигурация принимает во внимание, что эти минимумы эквивалентны, и поэтому имеет более высокую симметрию, чем равновесная конфигурация, характеризующая только один минимум.

Рассмотрим молекулу изопропанола как набор трех жестких систем, соответствующих ее конформерам. Для основных изотопов  $^{12}\text{C}$  ядра углерода и  $^{16}\text{O}$  ядра кислорода спин равен нулю. В этом случае группу перестановок тождественных ядер молекулы можно ограничить группой перестановок ядер Н. Для *транс*-конформера последнюю достаточно записать как  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_1 \times \pi_1$ , где три группы  $\pi_2$  относятся к ядрам Н двух волчков  $\text{CH}_3$ , меняющихся местами друг с другом при отражении в плоскости  $yz$ . Сшивая группу  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_1 \times \pi_1$  с точечной группой  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$  *транс*-конформера (необходимые корреляции даны в табл. 22.1), получаем для него следующие разрешенные координатные мультиплеты:

$$112A', 144A''. \quad (22.4)$$

Дальнейшее построение классификации аналогично случаю *транс*-конформера молекулы этанола в разделе 18.4.

Для *гаш*-конформера разрешен единственный координатный мультиплет  $256A$  группы  $C_1$ . Поэтому в любом вибронном состоянии каждый вращательный уровень является нерасщепленным инверсионным дублетом вида  $256A^{(\pm)}$ . Понятно, что в *гаш*-конфигурации молекула изопропанола обладает стереоизомерами.

Рассмотрим сначала построение классификации уровней энергии нежесткой молекулы изопропанола с учетом внутреннего вращения только гидроксила, которое становится в данном случае основным нежестким движением. Подгруппой симметрии гамильтониана группы  $c_{3v}$  в (22.1) является  $c'_S$ , плоскость отражения

Таблица 22.1

Таблицы корреляции для *транс*-конформера молекулы изопропанола

$\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_1 \times \pi_1$	$C_S$
$[2] \times [2] \times [2] \times [1] \times [1]$	$A'$
$[2] \times [2] \times [1^2] \times [1] \times [1]$	$A''$
$[2] \times [1^2] \times [2] \times [1] \times [1]$	$A''$
$[1^2] \times [2] \times [2] \times [1] \times [1]$	$A''$
$[2] \times [1^2] \times [1^2] \times [1] \times [1]$	$A'$
$[1^2] \times [2] \times [1^2] \times [1] \times [1]$	$A'$
$[1^2] \times [1^2] \times [2] \times [1] \times [1]$	$A'$
$[1^2] \times [1^2] \times [1^2] \times [1] \times [1]$	$A''$

$D_2$	$C_2$	$C_S \times C_i$
$A, B_3$	$A$	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$
$B_1, B_2$	$B$	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$

Примечание. Для группы перестановок даны координатные схемы Юнга.

которой совпадает с плоскостью СОН. Поэтому подгруппа симметрии гамильтониана в группе  $F_{12}$  имеет вид

$$F_4 = c_S \times c'_S. \quad (22.5)$$

Естественно, плоскость гидроксила делокализуется при торсионном движении, но построение классификации стационарных состояний, функционального пространства волновых функций и заданных в нем эффективных операторов физических величин может быть выполнено при любом ее положении. В качестве такого опорного положения удобно выбрать плоскость  $yz$ . Тогда из сшивки групп  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_1 \times \pi_1$  и  $F_4$ , получаем для полной координатной волновой функции следующие неприводимые представления группы  $F_4$ :

$$112(A' \times A'), 144(A'' \times A'). \quad (22.6)$$

Подчеркнем, что представление  $A''$  группы  $c'_S$  не реализуется в (22.6) вследствие плоскостности структуры СОН. Далее, сшивая группы  $F_4$  и  $F_{12}$ , имеем для разрешенных координатных мультиплетов нежесткой молекулы

$$112(A' \times A_1, A' \times E_1), 144(A'' \times A_1, A'' \times E_1). \quad (22.7)$$

Здесь учтено, что двумерное представление  $E$  неинвариантной группы  $c_{3v}$  при редукции на ее подгруппу симметрии гамильтониана  $c'_S$  распадается на одномерные:  $E_1 \rightarrow A'$ ,  $E_2 \rightarrow A''$ . Поэтому компоненты представления  $E$  соответствуют отдельным невырожденным уровням. Заметим, что компонента  $E_2$  участвует в поддержании описания при положениях гидроксила, отличных от опорного.

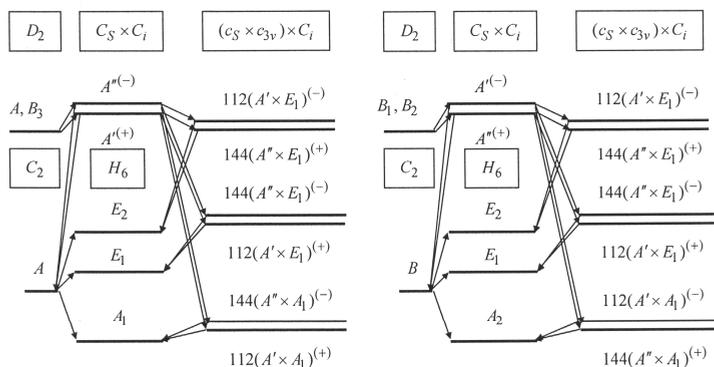
Для построения классификации сначала выполняется этап (18.24), где группа  $C_S$  является точечной группой опорной конфигурации. Однако неприводимым представлениям группы  $C_S$  уже нельзя приписать определенных ядерных статистических весов. В этом приближении нет их однозначного набора, что связано с реализацией различных точечных групп для изолированных равновесных конфигураций. Проводя далее сшивку групп  $C_S$  и  $F_{12}$  (необходимые корреляции для учета внутреннего вращения гидроксила даны в табл. 18.5), получаем классификацию уровней энергии в произвольном электронно-колебательном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  на рис. 22.1. Так как нежесткое движение описывается вращательными преобразованиями  $E \times c_3^1$  и  $E \times c_3^2$  группы  $F_{12}$ , то инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $H_6$  группы  $F_{12} \times C_i$ . Изоморфную группе  $D_3$  вращательную группу  $H_6$  можно представить в виде

$$H_6 = H_3 \wedge C_2, \quad (22.8)$$

где группа  $H_3 = (E \times E, E \times c_3^1, E \times c_3^2)$  включает операции внутреннего вращения гидроксила OH, а группа  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i)$  — вращения молекулы как целого. Группа  $H_6$  — это неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_2$ . Как следствие, компоненты представления  $E$  группы  $H_6$ , задаваемые соотношениями редукции на подгруппу  $C_2$

$$E_1 \rightarrow A, E_2 \rightarrow B, \quad (22.9)$$

соответствуют различным невырожденным уровням. В пределе непроницаемого торсионного барьера уровни  $A_1, A_2$  группы  $H_6$  переходят в уровни *транс*-конформера, а уровни типа  $E_1, E_2$  — в уровни *гаиш*-конформеров. Так как энергетические уровни стереоизомеров при этом совпадают, то нетрудно показать, что ядерные статистические веса уровней энергии в этом пределе аналогичны их значениям для набора трех жестких молекул.



**Рис. 22.1.** Классификация уровней энергии молекулы изопропанола с учетом внутреннего вращения гидроксила для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$

Эффективные операторы физических величин при учете внутреннего вращения гидроксила относятся к координатной схеме Юнга  $[2] \times [2] \times [2] \times [1] \times [1]$  группы  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2 \times \pi_1 \times \pi_1$  и, как следствие, к типам преобразований

$$A' \times A_1, A' \times E_1 \quad (22.10)$$

группы  $F_{12}$ . Переходя далее к группе  $H_6$ , получаем типы преобразований

$$A_1, E_1 \quad (22.11)$$

для величин, инвариантных относительно операции  $i$ , и типы преобразований

$$A_2, E_2 \quad (22.12)$$

для величин, меняющих знак при действии операции  $i$ . В частности, эффективный гамильтониан преобразуется согласно (22.11), а эффективный оператор электродипольного момента согласно (22.12). Соответственно, электродипольные правила отбора имеют вид

$$(A_1, E_1) \leftrightarrow (A_2, E_2). \quad (22.13)$$

Перейдем теперь к построению классификации уровней энергии нежесткой молекулы изопропанола с учетом внутреннего вращения и гидроксила и двух тождественных метильных волчков. В этом случае нежесткие движения смешивают уже 27 независимых минимумов эффективного потенциала взаимодействия ядер. Как следствие, работа с расширенной точечной группой  $F_{432}$  технически намного более сложна, чем с группой  $F_{12}$ , которая учитывает только три независимых минимума. Однако задачу можно значительно упростить. Дело в том, что в группе  $F_{432} \times C_i$  все рассматриваемые типы движений задаются элементами вращательной подгруппы

$$H_{54} = A_3 \times (B_3 \times H_3) \wedge C_2 = A_3 \times H_{18}, \quad (22.14)$$

где элементы групп  $A_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^1, c_3^2 \times c_3^2)$  и  $B_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^2, c_3^2 \times c_3^1)$  записаны в виде произведений элементов, задающих внутренние вращения отдельных метильных волчков (разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_{18}$  даны в табл. 22.2). Поэтому именно группа  $H_{54}$  описывает реальную структуру энергетических уровней с учетом всех трех нежестких движений, причем она имеет в два раза меньше элементов по сравнению с полной вращательной подгруппой группы  $F_{432} \times C_i$ . При этом оказывается, что группа  $H_{54}$  является полной вращательной подгруппой группы  $F_{108} \times C_i$ , где группа

$$F_{108} = A_3 \times (B_3 \wedge c_S) \times c_{3v} = A_3 \times G_6 \times c_{3v} \quad (22.15)$$

— подгруппа группы  $F_{432}$ . Поэтому без всякого ущерба для общности дальнейшего рассмотрения в качестве расширенной точечной группы можно использовать группу  $F_{108}$ . Входящая в ее определение группа  $G_6$  изоморфна группе  $D_3$ . Подгруппой симметрии гамильтониана неинвариантной группы  $F_{108}$  является группа

$$F_{36} = A_3 \times G_6 \times c'_S. \quad (22.16)$$

Таблица 22.2

Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_{18}$ 

$E$	$(E \times E) \times E$							
$L_1$	$(E \times E) \times c_3^1$	$H_{18}$	$E$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$M$
	$(E \times E) \times c_3^2$		$A_1$	1	1	1	1	1
$L_2$	$(c_3^1 \times c_3^2) \times E$	$A_2$	1	1	1	1	1	-1
	$(c_3^2 \times c_3^1) \times E$	$E_1$	2	2	-1	-1	-1	0
$L_3$	$(c_3^1 \times c_3^2) \times c_3^1$	$E_2$	2	-1	2	-1	-1	0
	$(c_3^2 \times c_3^1) \times c_3^2$	$E_3$	2	-1	-1	2	-1	0
$L_4$	$(c_3^1 \times c_3^2) \times c_3^2$	$E_4$	2	-1	-1	-1	2	0
	$(c_3^2 \times c_3^1) \times c_3^1$							
$M$	$(p \times q) \times r \times C_2^{(x)}$							

Примечание.  $p \times q$  и  $r$  — произвольные элементы групп  $B_3$  и  $H_3$ .

Группу перестановок тождественных ядер  $H$  теперь нужно выбрать в виде  $\pi_6 \times \pi_1 \times \pi_1$ , где  $\pi_6$  — полная группа перестановок ядер  $H$  двух волчков  $CH_3$ . Из сшивки групп  $\pi_6 \times \pi_1 \times \pi_1$  и  $F_{36}$  (необходимые дополнительные корреляции для учета внутренних вращений трех волчков даны в табл. 22.3) получаем для полной координатной волновой функции следующие неприводимые представления группы  $F_{36}$ :

$$[24(A \times A_1), 40(A \times A_2), 16(A \times E), 4(\epsilon_1, \epsilon_2) \times \\ \times A_1, 12(\epsilon_1, \epsilon_2) \times A_2, 32(\epsilon_1, \epsilon_2) \times E] \times A', \quad (22.17)$$

где  $\epsilon_1, \epsilon_2$  — пара комплексно-сопряженных неприводимых представлений группы  $A_3$ . Относящиеся к ним волновые функции смешиваются оператором обращения времени и соответствуют дважды вырожденному уровню. Поэтому в дальнейшем эта пара будет обозначаться и как  $E$ . Аналогично (22.6) представление  $A''$  группы  $c'_S$  не реализуется в (22.17) из-за плоскостности структуры  $COH$ . Сшивая теперь группы  $F_{36}$  и  $F_{108}$ , имеем для разрешенных координатных мультиплетов в группе  $F_{108}$

$$[24(A \times A_1), 40(A \times A_2), 16(A \times E), 8(E \times A_1), 24(E \times A_2), 64(E \times E)] \times \\ \times (A_1, E_1). \quad (22.18)$$

Для построения классификации, как и при учете лишь внутреннего вращения гидроксила, сначала проводится этап (18.24). Проводя далее сшивку групп  $C_S$  и  $F_{108}$ , получаем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A'$  на рис. 22.2. Подгруппой симметрии гамильто-

ниана в описывающей реальную структуру уровней энергии неинвариантной вращательной группе  $H_{54} = A_3 \times H_{18}$  является  $A_3 \times H'_6$ , где группа  $H'_6 = B_3 \wedge C_2$  изоморфна группе  $D_3$ . Так как при редукции группы  $H_{18}$  на подгруппу  $H'_6$  двумерное представление  $E_2$  распадается на одномерные:

$$E_{2,1} \rightarrow A_1, E_{2,2} \rightarrow A_2, \quad (22.19)$$

то компоненты представления  $E_2$  отвечают различным уровням. На рис. 22.2 видно, что каждый вращательный уровень из-за трех торсионных движений расщепляется на двенадцать торсионно-вращательных подуровней. В пределе непроницаемых торсионных барьеров уровни  $(A, E) \times (A_1, A_2, E_1)$  группы  $A_3 \times H_{18}$  переходят в уровни *транс*-конформера, а остальные уровни — в уровни *гош*-конформеров.

Таблица 22.3

**Дополнительные таблицы корреляции для учета  
внутреннего вращения гидроксила и двух метильных волчков**

$\pi_6 \times \pi_1$	$A_3 \times G_6$	$G_6 \times c_{3v}$	$C_S$
[1 <sup>6</sup> ]	$A \times A_2$	$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	$A'$
[21 <sup>4</sup> ]	$A \times A_1 + (\epsilon_1 + \epsilon_2) \times E$	$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1$	$A''$
[2 <sup>2</sup> 1 <sup>2</sup> ]	$(A + \epsilon_1 + \epsilon_2) \times (A_2 + E)$	$A_1 \times E, E \times A_1, A_2 \times E, E \times A_2$	$A' + A''$
[2 <sup>3</sup> ]	$A \times (A_1 + E) + (\epsilon_1 + \epsilon_2) \times A_1$	$E \times E$	$2A' + 2A''$

$H_{18}$	$C_2$	$H_{18}$	$H'_6$
$A_1$	$A$	$A_1$	$A_1$
$A_2$	$B$	$A_2$	$A_2$
$E_1, E_2, E_3, E_4$	$A + B$	$E_1, E_3, E_4$	$E$
		$E_2$	$A_1 + A_2$

$H_{18}$	$G_6 \times c_{3v} \times C_i$
$A_1$	$(A_1 \times A_1)^{(+)}, (A_2 \times A_2)^{(+)}, (A_1 \times A_2)^{-}, (A_2 \times A_1)^{-}$
$A_2$	$(A_1 \times A_1)^{-}, (A_2 \times A_2)^{-}, (A_1 \times A_2)^{+}, (A_2 \times A_1)^{+}$
$E_1$	$(E \times A_1)^{(\pm)}, (E \times A_2)^{(\pm)}$
$E_{2,1}$	$(A_1 \times E_1)^{+}, (A_2 \times E_2)^{+}, (A_1 \times E_2)^{-}, (A_2 \times E_1)^{-}$
$E_{2,2}$	$(A_1 \times E_1)^{-}, (A_2 \times E_2)^{-}, (A_1 \times E_2)^{+}, (A_2 \times E_1)^{+}$
$E_3$	$(E \times E)^{(\pm)}$
$E_4$	$(E \times E)^{(\pm)}$

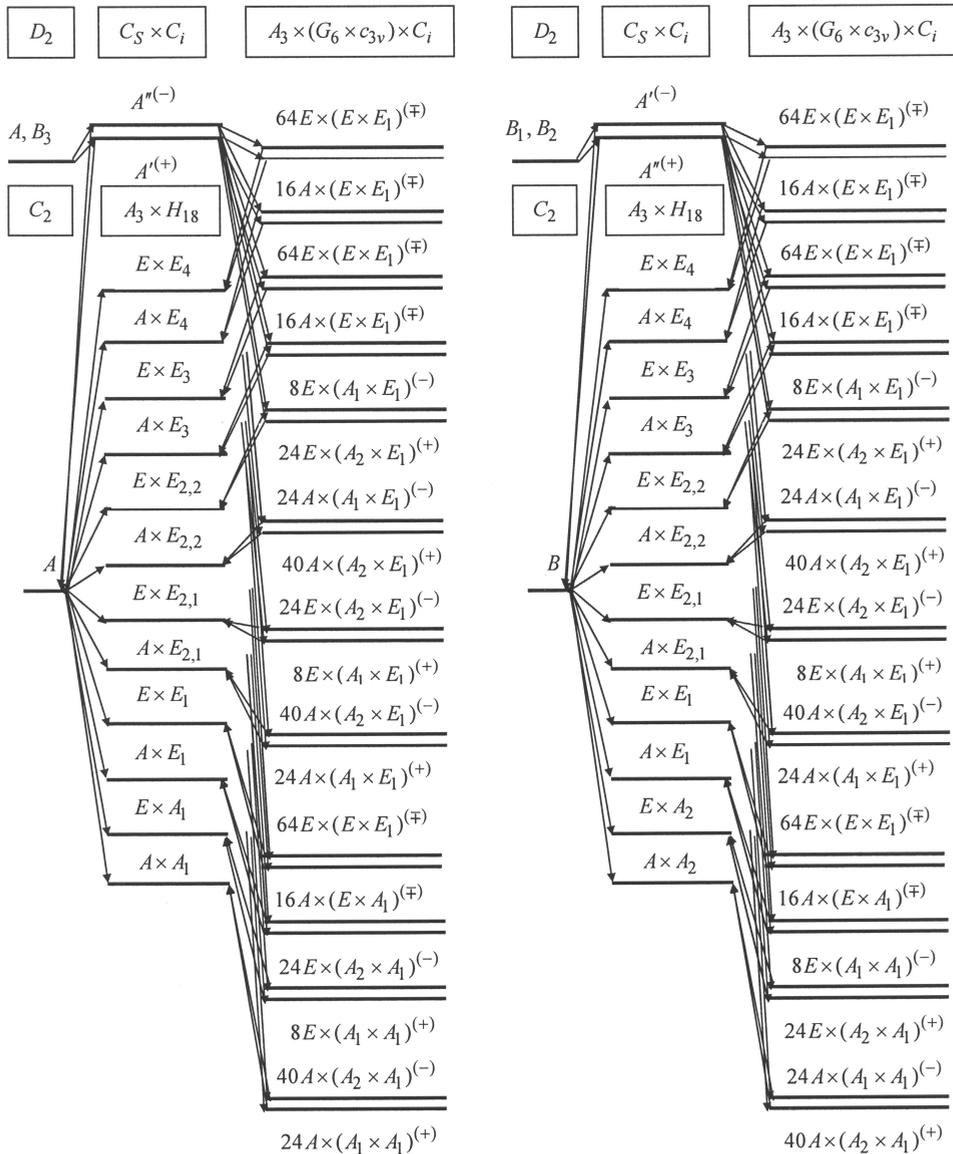


Рис. 22.2. Классификация уровней энергии молекулы изопропанола с учетом внутреннего вращения гидроксила и двух метильных волчков для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$

Эффективные операторы физических величин при учете внутреннего вращения гидроксила и метильных волчков относятся к координатной схеме Юнга  $[6] \times [1] \times [1]$  группы  $\pi_6 \times \pi_1 \times \pi_1$  и, как следствие, к типам преобразований

$$A \times A_1 \times A_1, A \times A_1 \times E_1 \quad (22.20)$$

группы  $F_{108}$ . Переходя далее к группе  $H_{54}$ , получаем типы преобразований

$$A \times A_1, A \times E_{2,1} \quad (22.21)$$

для величин, инвариантных относительно операции  $i$ , и типы преобразований

$$A \times A_2, A \times E_{2,2} \quad (22.22)$$

для величин, меняющих знак при действии операции  $i$ . В частности, эффективный гамильтониан преобразуется по типам (22.21), а эффективный оператор электродипольного момента по типам (22.22). Соответственно электродипольные правила отбора в группе  $H_{54}$  удобно разбить на правила отбора в группе  $A_3$ :

$$A \leftrightarrow A, \varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_1, \varepsilon_2 \leftrightarrow \varepsilon_2, \quad (22.23)$$

и правила отбора в группе  $H_{18}$ :

$$(A_1, E_{2,1}) \leftrightarrow (A_2, E_{2,2}), (E_1, E_3, E_4) \leftrightarrow (E_1, E_3, E_4). \quad (22.24)$$

## 22.2. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения гидроксила

Рассмотрим построение торсионно-вращательного пространства для основного колебательного состояния. Полный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  определяется тремя неприводимыми представлениями группы  $H_3$ , причем

$$(E \times c_3^1)|0\rangle = |0\rangle, (E \times c_3^1)|\pm 1\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1\rangle, \quad (22.25)$$

где  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . В силу свойств полупрямого произведения

$$C_2^{(x)}|0\rangle = a|0\rangle, C_2^{(x)}|\pm 1\rangle = b|\mp 1\rangle, \quad (22.26)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Для основного состояния надо выбрать  $a = 1$ , а значение  $b$  всегда можно положить равным 1, ибо в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов  $|\pm 1\rangle$ . Действие оператора обращения времени можно выбрать в виде

$$T|0\rangle = |0\rangle, T|\pm 1\rangle = |\mp 1\rangle. \quad (22.27)$$

Из преобразований (22.25), (22.26) следует, что орт  $|0\rangle$  относится к представлению  $A_1$  группы  $H_6$ , а орты  $|\pm 1\rangle$  — к представлению  $E$ . Что касается вращательных функций, то на них в группе  $H_6$  действуют лишь преобразования группы  $C_2$ . Поэтому вращательные функции, принадлежащие представлениям  $A$  и  $B$  группы  $C_2$ , преобразуются соответственно по представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_6$ . В итоге имеем разбиение торсионно-вращательных ортов по представлениям группы  $H_6$ , совпадающее с показанным в табл. 9.3. Только теперь компоненты представления  $E$  соответствуют различным невырожденным уровням. Наконец, подчеркнем, что данное разбиение согласуется с классификацией стационарных состояний на рис. 22.1. Именно условием такого согласования обусловлен выбор  $a = 1$  в (22.26).

Торсионные части в операторах физических величин в пространстве ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  строятся на основе оператора координатного спина  $e$ . Положим, что  $e_3|0\rangle = 0$  и  $e_3|\pm 1\rangle = \pm|\pm 1\rangle$ , а  $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$  — повышающий и понижающий операторы. Из свойств симметрии торсионных ортов для преобразований группы  $H_6$  и опе-

рации  $T$  следует, что  $e_3$  — это  $t$ -нечетный оператор, преобразующийся по представлению  $A_2$  группы  $H_6$ , а  $e_1, e_2$  —  $t$ -четные операторы, преобразующиеся по представлению  $E$ . Полный набор независимых торсионных самосопряженных операторов и их свойства симметрии совпадают с показанными в табл. 9.4.

Эффективный гамильтониан в группе  $H_6$  относится к типам преобразований (22.11). Подчеркнем, что наличие в гамильтониане несимметричных вкладов вида  $E_1$  связано с неинвариантным характером группы  $H_6$ . В частности, эти вклады отвечают за расщепление энергетических уровней двух эквивалентных *gauche*-конформеров. Поскольку вращательные операторы реализуют в группе  $H_6$  только представления  $A_1$  и  $A_2$ , то для гамильтониана возможны лишь четыре торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (E_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (E_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}. \quad (22.28)$$

В итоге получаем для торсионно-вращательного гамильтониана следующее общее выражение:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left( H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_3)} + H_{2n+1}^{(B_1)} + H_{2n+1}^{(B_2)} + H_{2n+2}^{(B_1)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+3}^{(A)} + H_{2n+1}^{(B_3)} \right). \quad (22.29)$$

Верхний индекс означает тип неприводимого представления группы  $D_2$ , по которому преобразуются используемые комбинации компонент углового момента в ПСК, а нижний индекс задает суммарную степень комбинаций по этим компонентам. В выражении (22.29) учтено, что гамильтониан  $t$ -четен. Первые четыре типа вкладов записываются в виде

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (22.30)$$

$$H_{2n+2}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} i \hat{c}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}), \quad (22.31)$$

$$H_{2n+1}^{(B_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,2t} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t} + J_-^{2t}), \quad (22.32)$$

$$H_{2n+1}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{d}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}). \quad (22.33)$$

Здесь  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Из-за учета внутреннего вращения гидроксила ОН параметры  $\hat{c}$  и  $\hat{d}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными торсионными операторами:

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2 + c^{(3)}(e_+ + e_-) + c^{(4)}(e_+^2 + e_-^2), \quad (22.34)$$

$$\hat{d} = d^{(1)}e_3 + d^{(2)}[e_3, e_+ + e_-]_+, \quad (22.35)$$

где  $c^{(k)}, d^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы.

Для оставшихся четырех типов вкладов в (22.29) имеем

$$H_{2n+2}^{(B_1)} = \sum_{p,s,t} \hat{f}_{2p,2s,2t+2} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2}), \quad (22.36)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{f}_{2p,2s+1,2t+1} J^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}), \quad (22.37)$$

$$H_{2n+3}^{(A)} = \sum_{p,s,t} i\hat{g}_{2p,2s+1,2t+2} J^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+2} - J_-^{2t+2}), \quad (22.38)$$

$$H_{2n+1}^{(B_3)} = \sum_{p,s,t} \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}). \quad (22.39)$$

Параметры  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными торсионными операторами вида

$$\hat{f} = if^{(1)}(e_+ - e_-) + if^{(2)}(e_+^2 - e_-^2), \quad (22.40)$$

$$\hat{g} = ig[e_3, e_+ - e_-]_+, \quad (22.41)$$

где  $f^{(k)}$ ,  $g$  — вещественные спектроскопические константы.

Гамильтониан (22.29) включает все торсионно-вращательные взаимодействия, допускаемые симметрией внутренней динамики молекулы, а его корректность ограничивается только правильностью выбора этой симметрии. Причем гамильтониан не содержит в явном виде операторов по углу внутреннего вращения гидроксильной, что радикально упрощает его структуру. При определении действия эффективного гамильтониана на торсионно-вращательные орты полезны результаты редукции группы  $H_6$  на ее подгруппу симметрии гамильтониана  $C_2$ . Из них сразу следует, что энергетическая матрица гамильтониана для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, соответствующих в группе  $H_6$  типам преобразований  $(A_1, E_1)$  и  $(A_2, E_2)$ , где компоненты  $E_1$  и  $E_2$  представления  $E$  определяются соотношениями (22.9). Достоинством гамильтониана также является операторность его формулировки не только по вращательному, но и по торсионному движению. В частности, это позволяет значительно упростить решение задачи о редукции эффективного гамильтониана. Заметим, что получение эффективного торсионно-вращательного гамильтониана традиционными методами — сложная задача. Причем в функциональном пространстве торсионного движения такой гамильтониан записывается в матричном виде (для молекул с внутренним вращением гидроксильная см., например, [79, 80, 94]), что серьезно затрудняет решение задачи о его редукции.

Редуцированная форма эффективного гамильтониана применяется при решении обратной спектроскопической задачи. Такая форма получается путем унитарных преобразований исходного гамильтониана [23]. Свойства симметрии генераторов этих преобразований в группе  $H_6$  аналогичны гамильтониану, и поэтому генераторы формируются на основе торсионно-вращательных структур (22.28). Однако генераторы должны быть  $t$ -нечетными. Все их восемь совокупностей имеют вид

$$\begin{aligned} S_{2n}^{(A)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+), & \quad S_{2n+2}^{(B_1)}(e_3, [e_3, e_+ + e_-]_+), \\ S_{2n+2}^{(B_3)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+), & \quad S_{2n+2}^{(B_2)}(e_3, [e_3, e_+ + e_-]_+), \\ S_{2n+1}^{(B_1)}(i(e_+ - e_-), i(e_+^2 - e_-^2)), & \quad S_{2n+3}^{(A)}(I, e_3^2, e_+ + e_-, e_+^2 + e_-^2), \\ S_{2n+1}^{(B_3)}(i(e_+ - e_-), i(e_+^2 - e_-^2)), & \quad S_{2n+1}^{(B_3)}(I, e_3^2, e_+ + e_-, e_+^2 + e_-^2). \end{aligned}$$

Вращательные комбинации в совокупностях расписываются аналогично гамильтониану, а стоящие перед ними торсионные операторы приведены в круглых скобках после обозначения совокупности.

Наиболее интересны результаты редукции в торсионном пространстве. Анализ экспериментальных данных показывает [94, 99], что в молекуле изопропанола торсионное расщепление *транс* — *гош* много больше расщепления *гош* — *гош*. Это означает, что основной вклад в описание торсионной динамики дает оператор  $e_3^2$ .

Тогда, используя вычисленные с учетом трехмерности торсионного пространства коммутаторы

$$\begin{aligned} [e_3^2, e_3(e_+ - e_-) + (e_+ - e_-)e_3] &= e_+ + e_-, \\ [e_3^2, e_+ - e_-] &= [e_3, e_+ + e_-]_+, [e_3^2, e_+^2 - e_-^2] = 0, \\ [e_3^2, e_3(e_+ + e_-) + (e_+ + e_-)e_3] &= e_+ - e_-, \\ [e_3^2, e_+ + e_-] &= [e_3, e_+ - e_-]_+, [e_3^2, e_+^2 + e_-^2] = 0, \end{aligned} \quad (22.42)$$

получаем, что унитарные преобразования с генераторами

$$\begin{aligned} S_{2n}^{(A)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+), S_{2n+2}^{(B_3)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+), S_{2n+1}^{(B_1)}(i(e_+ - e_-)), S_{2n+1}^{(B_2)}(i(e_+ - e_-)), \\ S_{2n+2}^{(B_1)}([e_3, e_+ + e_-]_+), S_{2n+2}^{(B_2)}([e_3, e_+ + e_-]_+), S_{2n+3}^{(A)}(e_+ + e_-), S_{2n+1}^{(B_3)}(e_+ + e_-) \end{aligned}$$

убирают соответственно в гамильтониане все члены типов

$$\begin{aligned} H_{2n}^{(A)}(e_+ + e_-), H_{2n+2}^{(B_3)}(e_+ + e_-), H_{2n+1}^{(B_1)}([e_3, e_+ + e_-]_+), H_{2n+1}^{(B_2)}([e_3, e_+ + e_-]_+), \\ H_{2n+2}^{(B_1)}(i(e_+ - e_-)), H_{2n+2}^{(B_2)}(i(e_+ - e_-)), H_{2n+3}^{(A)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+), H_{2n+1}^{(B_3)}(i[e_3, e_+ - e_-]_+). \end{aligned}$$

В итоге в чисто торсионном гамильтониане остается три торсионных оператора  $I$ ,  $e_3^2$ ,  $e_+^2 + e_-^2$ , и далее уменьшить их число унитарными преобразованиями невозможно. Так и должно быть, поскольку согласно классификации на рис. 22.1 каждый вращательный уровень вследствие торсионного движения гидроксила расщепляется на три подуровня. Оставшиеся генераторы могут использоваться для редукции эффективного гамильтониана во вращательном пространстве, причем некоторые вклады в гамильтониан убираются полностью. Так, унитарные преобразования с генераторами

$$S_{2n+1}^{(B_1)}[i(e_+^2 - e_-^2)], S_{2n+1}^{(B_2)}[i(e_+^2 - e_-^2)]$$

убирают соответственно в гамильтониане все члены типов

$$H_{2n+2}^{(B_1)}[i(e_+^2 - e_-^2)], H_{2n+2}^{(B_2)}[i(e_+^2 - e_-^2)].$$

Здесь использовалось, что для вращательных комбинаций типов  $B_1$  и  $B_2$  их число  $2n + 1$  степени по компонентам углового момента совпадает с их числом  $2n + 2$  степени по этим компонентам.

Таким образом, после редукции в торсионном пространстве гамильтониан (22.29) значительно упрощается и в нем остаются лишь следующие вклады:

$$H_{2n}^{(A)}(I, e_3^2, e_+^2 + e_-^2), H_{2n+2}^{(B_3)}(I, e_3^2, e_+^2 + e_-^2), H_{2n+1}^{(B_1)}(e_3), H_{2n+1}^{(B_2)}(e_3). \quad (22.43)$$

Оставшиеся унитарные преобразования с генераторами

$$S_{2n+3}^{(A)}(I, e_3^2, e_+^2 + e_-^2), S_{2n+1}^{(B_3)}(I, e_3^2, e_+^2 + e_-^2), S_{2n+2}^{(B_1)}(e_3), S_{2n+2}^{(B_2)}(e_3) \quad (22.44)$$

могут применяться для частичной вращательной редукции вкладов (22.43). В выбранном варианте редукции торсионное пространство в описании энергетического спектра разбивается на одномерное с ортом  $|0\rangle$  (*транс*-конформер) и двумерное с ортами  $|\pm 1\rangle$  (*гош*-конформеры), причем для *транс*-конформера вклады в гамильтониан дают лишь  $H_{2n}^{(A)}(I)$  и  $H_{2n+2}^{(B_3)}(I)$ . Отметим, что такое разбиение описания является обычной процедурой при обработке экспериментальных данных молекулы изопропанола (см., например, [94, 99]).

Оператор электродипольного момента в группе  $H_6$  относится к типам преобразований (22.12). Поэтому для торсионно-вращательного оператора имеются следующие структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (E_1)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (E_2)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}. \quad (22.45)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются торсионными операторами. Направляющие косинусы следующим образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $H_6$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A_1, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow A_2. \quad (22.46)$$

Ограничимся электродипольными переходами, не обусловленными вращательным искажением молекулы. Тогда, учитывая, что электродипольный момент  $t$ -четен, имеем

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha x} [d_1^{(x)} i(e_+ - e_-) + d_2^{(x)} i(e_+^2 - e_-^2)], \quad (22.47)$$

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha k} [d_1^{(k)} I + d_2^{(k)} e_3^2 + d_3^{(k)} (e_+ + e_-) + d_4^{(k)} (e_+^2 + e_-^2)], \quad (22.48)$$

где  $d^{(x)}, d^{(k)}$  ( $k = y, z$ ) — вещественные феноменологические константы. Понятно, что соответствующие такому ограничению правила отбора значительно уже по сравнению с (22.13). Легко видеть, что только выражения (22.48) включают члены, ответственные за чисто вращательные переходы, что согласуется с простыми геометрическими соображениями. Кроме того, выражения (22.47), (22.48) включают члены, отвечающие за переходы как между *гош*-конформерами, так и между *транс*- и *гош*-конформерами. Здесь важно подчеркнуть, что для описания последнего типа переходов принципиальным является анализ всех трех конформеров в рамках единой модели.

### 22.3. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения метильных волчков

Реальная структура уровней молекулы (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН в основном электронном состоянии при учете внутреннего вращения гидроксила и двух метильных волчков описывается группой  $H_{54}$ , задаваемой выражением (22.14). Построим функциональное пространство для основного колебательного состояния. Полный набор торсионных ортов гидроксила определяется согласно (22.25), а полные наборы тор-

сионных ортов метильных волчков определяются аналогичным образом тремя неприводимыми представлениями групп  $A_3$ ,  $B_3$ :

$$(c_3^1 \times c_3^1)|0_a\rangle = |0_a\rangle, (c_3^1 \times c_3^1)|\pm 1_a\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1_a\rangle, \quad (22.49)$$

$$(c_3^1 \times c_3^2)|0_b\rangle = |0_b\rangle, (c_3^1 \times c_3^2)|\pm 1_b\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1_b\rangle. \quad (22.50)$$

Для ортов  $|0_b\rangle$ ,  $|\pm 1_b\rangle$  аналогично (22.26) для основного состояния выберем

$$C_2^{(x)}|0_b\rangle = |0_b\rangle, C_2^{(x)}|1_b\rangle = |-1_b\rangle. \quad (22.51)$$

Действие оператора  $T$  на торсионные орты групп  $A_3$  и  $B_3$  зададим аналогично (22.27).

Что касается вращательных функций, то на них в группе  $H_{54}$  действуют лишь преобразования группы  $C_2$ . Поэтому вращательные функции, принадлежащие представлениям  $A$  и  $B$  группы  $C_2$ , преобразуются соответственно по представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_{18}$ . В итоге нетрудно получить приведенное в табл. 22.4 разбиение торсионно-вращательных ортов

$$(|0_b\rangle, |\pm 1_b\rangle) \times (|0\rangle, |\pm 1\rangle) \times (A, B) \quad (22.52)$$

по неприводимым представлениям группы  $H_{18}$ . Компоненты представлений  $E_k$  определяются условиями

$$C_2^{(x)}E_{k,1} = E_{k,1}, C_2^{(x)}E_{k,2} = -E_{k,2}. \quad (22.53)$$

Для перехода к симметризованным ортам в группе  $H_{54}$  надо просто умножить орты из табл. 22.4 на  $|0_a\rangle$ ,  $|\pm 1_a\rangle$ . Данное разбиение базисных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{54}$  согласуется с классификацией стационарных состояний на рис. 22.2.

Торсионные операторы, описывающие внутреннее вращение гидроксила, строились на основе оператора координатного спина  $\mathbf{e}$  в разделе 22.2. Торсионные операторы, определенные в пространствах ортов  $|0_a\rangle$ ,  $|\pm 1_a\rangle$  и  $|0_b\rangle$ ,  $|\pm 1_b\rangle$ , строятся аналогичным образом на основе операторов координатного спина  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Как будет показано в дальнейшем, в пространстве ортов  $(|0_b\rangle, |\pm 1_b\rangle) \times (|0\rangle, |\pm 1\rangle)$  будут нужны торсионные операторы типа  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E_{2,1}$ ,  $E_{2,2}$  в группе  $H_{18}$ , полный набор которых приведен в табл. 22.5, а в пространстве ортов  $|0_a\rangle$ ,  $|\pm 1_a\rangle$  нужны операторы типа  $A$  в группе  $A_3$ , к которым относятся  $t$ -четные операторы  $I_a$ ,  $a_3^2$  и  $t$ -нечетный оператор  $a_3$ . Таким образом, при формировании эффективных операторов физических величин недиагональные операторы координатного спина необходимы только в описании внутреннего вращения гидроксила.

Относящийся в группе  $A_3 \times H_{18}$  к типам преобразований (22.21) эффективный гамильтониан представляется в виде

$$H = (I_a, a_3^2) \times H_I + a_3 \times H_{II}. \quad (22.54)$$

В этом выражении вклады в  $H_I$  и  $H_{II}$  есть некоторые комбинации торсионных операторов из табл. 22.5 и компонент углового момента в ПСК, а параметры перед этими комбинациями линейно зависят от указанных в (22.54) операторов  $I_a$ ,  $a_3^2$  и  $a_3$ . Вследствие  $t$ -четности гамильтониана операторы  $H_I$  и  $H_{II}$  являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. Так как вращательные операторы относятся к представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_{18}$ , то для операторов  $H_I$  и  $H_{II}$  возможны в этой группе лишь четыре торсионно-вращательные структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (E_{2,1})_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (E_{2,2})_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}. \quad (22.55)$$

В результате получаем для оператора  $H_I$  следующее полное выражение:

$$\begin{aligned} H_I = & [(I_b, b_3^2) \times (I, e_3^2, e_+ + e_-, e_+^2 + e_-^2), b_3 \times (e_3, [e_3, e_+ + e_-]_+)] \times A_e + \\ & + [(I_b, b_3^2) \times i[e_3, e_+ - e_-]_+, b_3 \times i(e_+ - e_-, e_+^2 - e_-^2)] \times A_o + \\ & + [(I_b, b_3^2) \times i(e_+ - e_-, e_+^2 - e_-^2), b_3 \times i[e_3, e_+ - e_-]_+] \times B_e + \\ & + [(I_b, b_3^2) \times (e_3, [e_3, e_+ + e_-]_+), b_3 \times (I, e_3^2, e_+ + e_-, e_+^2 + e_-^2)] \times B_o. \quad (22.56) \end{aligned}$$

Каждый член  $H_I$  является некоторой комбинацией компонент углового момента в ПСК симметрии  $A$  или  $B$  в группе  $C_2$  (нижние индексы  $e$  и  $o$  отвечают соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным вращательным комбинациям), а параметры перед этой комбинацией линейно зависят от коррелирующих с ней по симметрии торсионных операторов из табл. 22.5. Выражение для оператора  $H_{II}$  следует из (22.56) с помощью замены

$$A_e \leftrightarrow A_o, B_e \leftrightarrow B_o. \quad (22.57)$$

Гамильтониан (22.54) включает все торсионно-вращательные взаимодействия, допускаемые симметрией внутренней динамики молекулы, и его корректность ограничивается только правильностью выбора этой симметрии. Причем гамильтониан не содержит в явном виде операторов по углам внутреннего вращения гидроксильной и метильных волчков, что радикально упрощает его структуру. При определении действия эффективного гамильтониана на торсионно-вращательные орты полезны результаты редукции группы  $H_{18}$  на ее подгруппу симметрии гамильтониана  $H'_6$ . Из них сразу следует, что энергетическая матрица гамильтониана для заданного значения квантового числа  $J$  разбивается на прямую сумму матриц, соответствующих в группе  $H_{18}$  типам преобразований  $(A_1, E_{2,1})$ ,  $(A_2, E_{2,2})$  и  $(E_1, E_3, E_4)$ .

Вследствие сложности рассматриваемой внутренней динамики молекулы изопропанола выражение (22.54) для эффективного гамильтониана содержит 81 различных торсионных операторов. Однако большую их часть можно убрать переходом к редуцированной форме эффективного гамильтониана. Важным достоинством гамильтониана является операторность его формулировки не только по вращательному, но и по торсионным типам движения, что позволяет кардинально упростить процедуру редукции, результаты которой приведены в [98].

Таблица 22.4

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_{18}$**

$H_{18}$	Орты
$A_1$	$ 0_b\rangle 0\rangle A$
$A_2$	$ 0_b\rangle 0\rangle B$
$E_1$	$E_{1,1} =  s_b\rangle 0\rangle A$ $E_{1,2} =  a_b\rangle 0\rangle A$ $E_{1,1} =  a_b\rangle 0\rangle B$ $E_{1,2} =  s_b\rangle 0\rangle B$
$E_2$	$E_{2,1} =  0_b\rangle s\rangle A$ $E_{2,2} =  0_b\rangle a\rangle A$ $E_{2,1} =  0_b\rangle a\rangle B$ $E_{2,2} =  0_b\rangle s\rangle B$
$E_3$	$E_{3,1} =  s_1\rangle A$ $E_{3,2} =  a_1\rangle A$ $E_{3,1} =  a_1\rangle B$ $E_{3,2} =  s_1\rangle B$
$E_4$	$E_{4,1} =  s_2\rangle A$ $E_{4,2} =  a_2\rangle A$ $E_{4,1} =  a_2\rangle B$ $E_{4,2} =  s_2\rangle B$

Таблица 22.5

**Полный набор торсионных операторов в группе  $H_{18}$**

$H_{18}$	$t$ -четные	$t$ -нечетные
$A_1$	$(I_b, b_3^2) \times (I, e_3^2), b_3 \times e_3$	–
$A_2$	–	$(I_b, b_3^2) \times e_3, b_3 \times (I, e_3^2)$
$E_{2,1}$	$(I_b, b_3^2) \times (e_+ + e_-)$ $(I_b, b_3^2) \times (e_+^2 + e_-^2)$ $b_3 \times [e_3, e_+ + e_-]_+$	$(I_b, b_3^2) \times i[e_3, e_+ - e_-]_+$ $b_3 \times i(e_+ - e_-)$ $b_3 \times i(e_+^2 - e_-^2)$
$E_{2,2}$	$(I_b, b_3^2) \times i(e_+ - e_-)$ $(I_b, b_3^2) \times i(e_+^2 - e_-^2)$ $b_3 \times i[e_3, e_+ - e_-]_+$	$(I_b, b_3^2) \times [e_3, e_+ + e_-]_+$ $b_3 \times (e_+ + e_-)$ $b_3 \times (e_+^2 + e_-^2)$

Оператор электродипольного момента в группе  $A_3 \times H_{18}$  относится к типам преобразований (22.22). Поэтому для торсионно-вращательного оператора возможны следующие структуры:

$$(A_1)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (A_2)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (E_{2,1})_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (E_{2,2})_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}. \quad (22.58)$$

Компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha i} (\hat{d}^{(i)} + \hat{d}_k^{(i)} J_k + \hat{d}_{kl}^{(i)} J_k J_l + \dots) \equiv (I_a, a_3^2) \times \mu_I + a_3 \times \mu_{II}, \quad (22.59)$$

где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  являются торсионными операторами, а направляющие косинусы таким образом разбиваются по неприводимым представлениям группы  $H_{18}$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A_1, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow A_2. \quad (22.60)$$

Вклады в  $\mu_I$  и  $\mu_{II}$  есть некоторые комбинации торсионных операторов из табл. 22.5, компонент углового момента в ПСК и направляющих косинусов, а параметры перед этими комбинациями линейно зависят от указанных в (22.60) операторов  $I_a$ ,  $a_3^2$  и  $a_3$ . Вследствие  $t$ -четности эффективного электродипольного момента вклады в  $\mu_I$  и  $\mu_{II}$  являются соответственно  $t$ -четными и  $t$ -нечетными. Расписывание выражения (22.59) с учетом требований симметрии не представляет трудностей.

#### 22.4. Некоторые выводы

1. Рассмотрение внутренней динамики молекулы изопропанола (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН в основном электронном состоянии интересно прежде всего с методологической точки зрения. Действительно, в молекуле возможны три нежестких движения типа внутреннее вращение. А именно: внутренние вращения гидроксила ОН и двух метильных волчков СН<sub>3</sub>, причем структура молекулы такова, что вращение гидроксила связывает энергетически неэквивалентные минимумы эффективного ядерного потенциала (вращение гидроксила смешивает три минимума, один из которых соответствует *транс*-конформеру, а два других — *гош*-конформеру), также необходимо учитывать тождественность волчков СН<sub>3</sub>. Всего эти движения осуществляют переходы между 27 равновесными конфигурациями.

2. Неинвариантная расширенная точечная группа позволяет получить единое описание *транс*-конформера и энергетически неэквивалентных ему двух *гош*-конформеров молекулы изопропанола. При этом внутреннее вращение между неэквивалентными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер представляется как искажение такого движения между эквивалентными минимумами. Это дает возможность учитывать смешивание энергетически неэквивалентных изомеров. В итоге получаем классификацию стационарных состояний и характеризующие внутреннюю динамику операторы физических величин (включая эффективный гамильтониан) с учетом такого смешивания. В частности, это позволило получить ядерные статистические веса, строгие правила отбора для электродипольных переходов между всеми тремя конформерами и построить отвечающий за них эффективный оператор электродипольного момента. Естественно, что в подходе на основе MS-группы такая задача принципиально неразрешима, так как эта группа не может своими элементами задавать переходы между неэквивалентными конформерами.

## Глава 23

### НЕЖЕСТКАЯ МОЛЕКУЛА ТРИМЕТИЛБОРАНА $B(CH_3)_3$

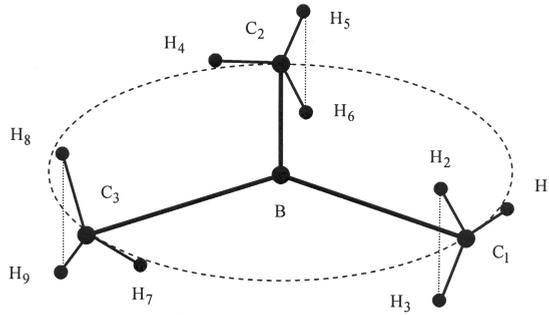
#### 23.1. Классификация уровней энергии

Так исторически сложилось, что внутренняя динамика молекулярной системы более чем с двумя тождественными волчками начала рассматриваться на примере молекулы триметилборана  $B(CH_3)_3$ , что объясняет повышенный методологический интерес к ней. Группа симметрии для классификации стационарных состояний этой молекулы была впервые получена в [20] в виде MS-группы. В ее основе лежит следующее рассуждение. В основном электронном состоянии остов тяжелых ядер  $BC_3$  плоский и отвечает группе  $D_{3h}$  из 12 элементов, а для каждой ориентации этого остова имеется  $3 \times 3 \times 3 = 27$  ориентаций трех метильных волчков. Поэтому MS-группа содержит  $12 \times 27 = 324$  элемента, представляющих из себя либо перестановки тождественных ядер, либо их произведения с операцией пространственной инверсии. Позже в [100] для молекулы триметилборана было предложено уже несколько геометрических групп, также состоящих из 324 элементов:

$$S = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge G. \quad (23.1)$$

Здесь три циклические группы  $c_3$  описывают вращения трех тождественных метильных волчков, а преобразования группы  $G$  переставляют положения волчков по отношению к нелинейному остову трех осей внутреннего вращения. Конкретный вид группы  $G$  существенно зависит от исходного положения метильных волчков относительно этого остова. В дальнейшем проблема построения группы симметрии нежесткой молекулы  $B(CH_3)_3$  дискутировалась в ряде работ [101—105]. Итогом стало утверждение, что группа  $G$  в (23.1) должна быть изоморфной  $D_{3h}$ . Такой выбор в основном связан с тем, что только тогда группа  $S$  эквивалентна MS-группе этой молекулы в [20]. Принципиальным недостатком указанных работ является то, что группа симметрии нежесткой молекулы строится без учета информации о симметрии ее равновесной конфигурации, которая в данном случае существенно зависит от положения метильных волчков относительно плоского остова. Между тем уже из общих соображений понятно, что при замораживании нежестких движений группа симметрии молекулы должна переходить в ее точечную группу. Дальнейшее изложение в этой главе строится на работах [106, 107].

Изображенная на рис. 23.1 равновесная конфигурация молекулы триметилборана в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $C_{3h} = C_3 \times C_S$  [28]. Все преобразования геометрической группы, учитывающей независимые повороты метильных волчков, относятся к обменному типу и, как следствие, являются преобразованиями симметрии гамильтониана. Однако, как указывалось в [100],



**Рис. 23.1.** Равновесная конфигурация молекулы  $B(CH_3)_3$   
(ядра  $B, C_1, H_1, C_2, H_4, C_3, H_7$  лежат в плоскости симметрии  $\sigma_h$  молекулы)

при одновременном повороте трех метильных волчков на угол  $\pi$  вокруг их осей третьего порядка молекула  $B(CH_3)_3$  переходит в энергетически эквивалентный минимум. Ему соответствует равновесная конфигурация, в которой связи  $CH$  смотрят в противоположную сторону. Важно, что такое преобразование меняет пространственное положение равновесной конфигурации и поэтому относится к необменному типу. То есть оно не является преобразованием симметрии эффективного гамильтониана. На последнее было указано еще в [102]. Но сделанный там вывод о некорректности использования для описания внутримолекулярной динамики геометрических групп с такими элементами ошибочен. По-видимому, здесь сыграла свою роль концепция  $MS$ -группы, согласно которой рассмотрение принципиально должно ограничиваться лишь элементами симметрии гамильтониана. На самом деле это ограничение является одним из серьезных недостатков данной концепции.

Коллективное движение трех волчков на угол  $\pi$  вокруг их осей третьего порядка описывается неинвариантной группой

$$F_2 = (E, F = c_2^1 \times c_2^1 \times c_2^1), \quad (23.2)$$

где элемент  $c_2^1$  задает поворот одного волчка на угол  $\pi$ . Операция  $F$  коммутирует со всеми операциями точечной группы, и для расширенной точечной группы, учитывающей коллективное движение волчков, имеем

$$F_{12} = C_{3h} \times F_2. \quad (23.3)$$

Важно, что при введении операции  $F$  возникают реализуемые с помощью рассматриваемых движений новые операции обменного типа

$$U_2^{(k)} F, \quad (23.4)$$

которые нужно обязательно учесть. Здесь  $U_2^{(k)}$  — вращения молекулы как целого вокруг осей, проходящих по связям  $BC_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ). Действительно, для основного изотопа  $^{12}C$  ядра углерода для группы перестановок тождественных ядер при учете движения  $F$  достаточна группа  $\pi_3 \times \pi_6$ , где  $\pi_3$  относится к ядрам  $H$  в плоскости  $\sigma_h$  симметрии молекулы, а  $\pi_6$  — к ядрам  $H$  вне этой плоскости. Легко видеть, что

операциям  $U_2^{(k)}F$  в этой группе соответствуют перестановки из класса  $\{12\} \times \{1^2 2^2\}$ . В итоге расширенная точечная группа записывается как

$$F_{24} = D_{3h} \times F_2. \quad (23.5)$$

Здесь  $D_{3h} = D_3 \times C_S$ , где  $D_3 = (E, 2C_3, 3U_2)$ . Так как  $U_2^{(k)}$  — операции необменно-го типа, то и  $D_3$  — инвариантная группа. Хотя нежесткое движение относится к необменному типу, подгруппа симметрии гамильтониана в группе  $F_{24}$  шире точечной группы  $C_{3h}$  и имеет вид

$$\tilde{D}_{3h} = \tilde{D}_3 \times C_S, \quad (23.6)$$

где  $\tilde{D}_3 = (E, 2C_3, 3\tilde{U}_2 = 3U_2F)$ .

Независимые внутренние вращения метильных волчков учитывает расширенная точечная группа (см. раздел 20.1 в [9, 10])

$$G_{648} = (c_{3v} \times c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_3, \quad (23.7)$$

где три группы  $c_{3v}$  задаются симметрией трех метильных волчков, а преобразование группы  $C_3$ , учитывающей тождественность волчков, действуют на конфигурацию в целом и меняют положение волчков относительно остова трех осей внутреннего вращения. В группе  $G_{648}$  аналогом элемента  $\sigma_h$  группы  $C_{3h}$  является элемент  $\sigma_v^{(1)} \times \sigma_v^{(1)} \times \sigma_v^{(1)}$ , где плоскость  $\sigma_v^{(1)}$  совпадает с плоскостью  $\sigma_h$ . Конечно, обменивающиеся местами при торсионном движении волчка три ядра Н не занимают в равновесной конфигурации эквивалентных положений (одно ядро лежит в плоскости симметрии молекулы, а два других — вне ее), что приводит к небольшому искажению правильной пирамидальной структуры волчка. Поэтому группы  $c_{3v}$  относятся к так называемой промежуточной конфигурации, посредством которой задается симметрия задачи при учете сразу трех минимумов эффективного потенциала для каждого волчка. Эта конфигурация учитывает, что связанные внутренними вращениями (и операциями  $c_3^1, c_3^2$  групп  $c_{3v}$ ) минимумы эффективного потенциала эквивалентны. Поэтому она имеет более высокую геометрическую симметрию, чем учитывающая только один минимум равновесная конфигурация. Покажем, что группу  $G_{648}$  можно представить в виде (23.7). Из геометрии движений получаем

$$C_3(p \times q \times r) = (q \times r \times p)C_3, \quad (23.8)$$

где  $p \times q \times r$  — произвольный элемент группы  $c_{3v} \times c_{3v} \times c_{3v}$ . Из (23.8) следует, что  $c_{3v} \times c_{3v} \times c_{3v}$  является инвариантной подгруппой группы  $G_{648}$ , что необходимо и достаточно для записи в виде (23.7). Нетрудно также видеть, что при замораживании торсионных движений группа  $G_{648}$  переходит в  $C_{3h}$ .

Реальная структура уровней энергии жесткой молекулы триметилборана описывается вращательной подгруппой  $C_6 = C_3 \times C_2$  группы  $C_{3h} \times C_i$ , где  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma_{hi})$ . При учете независимых внутренних вращений метильных

волчков реальная структура уровней энергии описывается уже полной вращательной подгруппой  $H_{162}$  группы  $G_{648} \times C_i$ :

$$H_{162} = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge C_6. \quad (23.9)$$

Для записи  $H_{162}$  в виде полупрямого произведения дополнительно к (23.8) было принято во внимание, что

$$\sigma_h(c_3^k \times c_3^l \times c_3^m) = (c_3^{-k} \times c_3^{-l} \times c_3^{-m})\sigma_h. \quad (23.10)$$

Оказывается, что  $H_{162}$  является также полной вращательной подгруппой группы  $G_{162} \times C_i$ , где изоморфная группе  $H_{162}$  группа  $G_{162}$  имеет вид

$$G_{162} = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge C_{3h}. \quad (23.11)$$

То есть у группы  $G_{648}$  дополнительно по сравнению с подгруппой  $G_{162}$  есть только несущественные для данной задачи элементы, и переход к группе  $G_{162}$  серьезно упрощает анализ без потери в его общности. Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $G_{162}$  даны в табл. 20.1 в [9, 10] (эти результаты приложимы и к группе  $H_{162}$  при замене  $\sigma_h$  на  $C_2^{(z)}$ ).

Геометрическая группа, позволяющая совместить в едином описании торсионные движения обменного и необменного типа, должна включать преобразования групп  $G_{162}$  и  $F_{24}$ . В результате возникает неинвариантная группа

$$F_{648} = [(c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge D_{3h}] \times F_2 = F_{324} \times F_2. \quad (23.12)$$

Для доказательства представимости группы  $F_{324}$  в виде полупрямого произведения по сравнению с подобным доказательством для группы  $G_{162}$  дополнительно используется, что из геометрии движений следует

$$\begin{aligned} U_2^{(1)}(p \times q \times r) &= (p \times r \times q)U_2^{(1)}, & U_2^{(2)}(p \times q \times r) &= (r \times q \times p)U_2^{(2)}, \\ U_2^{(3)}(p \times q \times r) &= (q \times p \times r)U_2^{(3)}, \end{aligned} \quad (23.13)$$

где  $p \times q \times r$  — произвольный элемент группы  $c_3 \times c_3 \times c_3$ . Кроме того, в (23.12) учтено, что элемент  $F$  коммутирует с элементами группы  $F_{324}$ . Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $F_{324}$  приведены соответственно в табл. 23.1 и 23.2. Подгруппа симметрии гамильтониана в группе  $F_{648}$  изоморфна группе  $F_{324}$  и имеет вид

$$G_{324} = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge \tilde{D}_{3h}. \quad (23.14)$$

Группа  $G_{324}$  значительно шире группы  $G_{162}$ , определяющей симметрию гамильтониана в случае учета внутренних вращений только обменного типа. Отметим, что группа  $G_{324}$  изоморфна как MS-группе в [20], так и геометрической группе симметрии молекулы триметилборана, построенной в [104]. Но важно подчеркнуть, что группа симметрии гамильтониана  $G_{324}$  возникает при условии, что учитывается переход необменного типа, задаваемый элементом  $F$ . То есть способ построения MS-группы в [20] для описания независимых внутренних вращений трех ме-

тильных волчков некорректен, так как на самом деле при учете только этих движений всего половина ее элементов относится к реализуемым.

Описание внутренней динамики молекулы триметилборана с учетом движения необменного типа является удобным началом в построении описания с учетом всех внутренних вращений. В этом случае в качестве группы перестановок тождественных ядер достаточно взять  $\pi_3 \times \pi_6$ . Связанную с молекулой ПСК введем таким образом, что ось  $z$  совпадает с осью третьего порядка группы  $C_{3h}$ , а плоскость  $xу$  — с плоскостью  $\sigma_h$ . Сшивая группы  $\pi_3 \times \pi_6$  и  $\tilde{D}_{3h} = \tilde{D}_3 \times C_S$  (необходимые корреляции даны в табл. 23.3), получаем, что полная координатная функция относится к следующим неприводимым представлениям последней:

$$30(A_1 \times A'), 46(A_2 \times A'), 26(A_1 \times A''), 74(A_2 \times A'', E \times A'), 94(E \times A''). \quad (23.15)$$

Таблица 23.1

Разбиение элементов группы  $F_{324}$  по классам

$E$	000	$c_3$	111,222	$L_1$	00k, 0k0, k00, k = 1, 2	$L_2$	0kk, k0k, kk0, k = 1, 2
$L_3$	012,120,201,021,210,102			$L_4$	112,121,211,221,212,122		
$M_1$	$(E, c_3, L_3) \times 2C_3$			$M_2$	$(L_1, L_2, L_4) \times 2C_3$		
$N_1$	$(000,012,021)U_2^{(1)}, (000,102,201)U_2^{(2)}, (000,120,210)U_2^{(3)}$						
$N_2$	$(001,002,011,022,010,020)U_2^{(1)}$ $(001,002,101,202,100,200)U_2^{(2)}$ $(010,020,100,200,110,220)U_2^{(3)}$			$N_3$	$(112,221,100,200,121,212)U_2^{(1)}$ $(112,221,010,020,211,122)U_2^{(2)}$ $(121,212,211,122,001,002)U_2^{(3)}$		
$N_4$	$(110,220,122,211,101,202)U_2^{(1)}$ $(110,220,121,212,011,022)U_2^{(2)}$ $(101,202,011,022,112,221)U_2^{(3)}$			$N_5$	$(120,210,102,201,111,222)U_2^{(1)}$ $(120,210,012,021,111,222)U_2^{(2)}$ $(102,201,012,021,111,222)U_2^{(3)}$		
$P_1$	$(klm) \times \sigma_h, k, l, m = 1, 2, 3$			$P_2$	$(klm) \times 2C_3\sigma_h, k, l, m = 1, 2, 3$		
$P_3$	$(100,200,011,022,122,211)\sigma_v^{(1)}$ $(010,020,101,202,212,121)\sigma_v^{(2)}$ $(001,002,110,220,221,112)\sigma_v^{(3)}$ $(E, c_3) \times 3\sigma_v$						
$P_4$	$(001,002,110,220,112,221,010,020,101,202,121,212)\sigma_v^{(1)}$ $(001,002,110,220,112,221,100,200,011,022,211,122)\sigma_v^{(2)}$ $(010,020,101,202,121,212,100,200,011,022,211,122)\sigma_v^{(3)}$ $L_3 \times 3\sigma_v$						

Примечание. Элементы  $c_3^k c_3^l c_3^m$  группы  $c_3 \times c_3 \times c_3$  обозначаются как  $klm$ .

Таблица 23.2

Таблица характеров группы  $F_{324}$ 

$F_{324}$	$E$	$c_3$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$M_1$	$M_2$	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$
Порядок класса	1	2	6	6	6	6	18	36	9	18	18	18	18	27	54	27	54
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$A_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
$A_4$	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$E_1$	2	2	2	2	2	2	-1	-1	0	0	0	0	0	2	-1	0	0
$E_2$	2	2	2	2	2	2	-1	-1	0	0	0	0	0	-2	1	0	0
$E_3$	2	2	-1	-1	2	-1	2	-1	2	-1	-1	-1	2	0	0	0	0
$E_4$	2	2	-1	-1	2	-1	2	-1	-2	1	1	1	-2	0	0	0	0
$D$	4	4	-2	-2	4	-2	-2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$T_1$	6	-3	3	0	0	-3	0	0	2	2	-1	-1	-1	0	0	0	0
$T_2$	6	-3	3	0	0	-3	0	0	-2	-2	1	1	1	0	0	0	0
$T_3$	6	-3	0	-3	0	3	0	0	2	-1	2	-1	-1	0	0	0	0
$T_4$	6	-3	0	-3	0	3	0	0	-2	1	-2	1	1	0	0	0	0
$T_5$	6	6	0	0	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	-1
$T_6$	6	6	0	0	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	1
$T_7$	6	-3	-3	3	0	0	0	0	2	-1	-1	2	-1	0	0	0	0
$T_8$	6	-3	-3	3	0	0	0	0	-2	1	1	-2	1	0	0	0	0

Таблица 23.3

Таблицы корреляции нежесткой молекулы В(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
при учете нежесткого движения необменного типа

$\pi_3 \times \pi_6$	$\tilde{D}_3 \times C_S$	$D_3 \times F_2$	$\tilde{D}_3$
$[1^3] \times [1^6]$	$A_2 \times A''$		
$[1^3] \times [21^4]$	$A_2 \times A' + E \times (A' + A'')$	$A_1 \times s, A_2 \times a$	$A_1$
$[1^3] \times [2^2 1^2]$	$A_1 \times A' + 2(A_2 \times A'') + E \times A' + 2(E \times A'')$	$A_1 \times a, A_2 \times s$	$A_2$
$[1^3] \times [2^3]$	$2(A_2 \times A') + A_1 \times A'' + E \times A'$	$E \times s, E \times a$	$E$
$[21] \times [1^6]$	$E \times A''$		
$[21] \times [21^4]$	$(A_1 + A_2) \times (A' + A'') + 2(E \times A') + E \times A''$		
$[21] \times [2^2 1^2]$	$(A_1 + A_2) \times (A' + 2A'') + 2(E \times A') + 4(E \times A'')$		
$[21] \times [2^3]$	$(A_1 + A_2) \times A' + 3(E \times A') + E \times A''$		
		$C_2$	$C_S \times C_i$
		$A$	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$
		$B$	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$

Переходя к расширенной точечной группе  $F_{24} = D_3 \times C_S \times F_2$ , имеем для ее разрешенных мультиплетов

$$30(A_1 \times A' \times s, A_2 \times A' \times a), 46(A_1 \times A' \times a, A_2 \times A' \times s), 26(A_1 \times A'' \times s, A_2 \times A'' \times a), \\ 74(A_1 \times A'' \times a, A_2 \times A'' \times s, E \times A' \times s, E \times A' \times a), 94(E \times A'' \times s, E \times A'' \times a), \quad (23.16)$$

где  $s$  и  $a$  обозначают симметричное и антисимметричное представления группы  $F_2$ .

Вращательное движение нежесткой молекулы в группе  $F_{24} \times C_i$  задается ее подгруппой вращательных преобразований как целого

$$D_6 = D_3 \times C_2, \quad (23.17)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma_h i)$ . Для построения мультиплетов из волновых функций отдельных движений удобно ввести промежуточный этап.

$$(\Gamma_{\text{коорд}})_{(C_{3h} \wedge U_2) \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_{3h}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_{3h}} \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})_{(C_{3h} \wedge U_2) \times C_i}, \quad (23.18)$$

где  $U_2 = (E, U_2^{(1)})$ , а  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  — вращательно-конфигурационное представление, допустимые типы которого для заданного вращательного состояния группы  $D_6$  следуют из связи групп  $D_6$  и  $D_{3h} \times C_i$  по их вращательной подгруппе  $D_6$ . Стрелка в (23.18) обусловлена тем, что операции необменного типа  $i$  и  $U_2^{(1)}$  характеризуют только полную координатную функцию. Далее для мультиплетов имеем  $\Gamma_{\text{мульти}} = \Gamma_{\text{коорд}} \times (s, a)$ . В итоге получаем классификацию уровней энергии в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1 \times A'$  на рис. 23.2. Здесь важно, что в группе  $F_{24} \times C_i$  все рассматриваемые типы движений задаются элементами неинвариантной подгруппы

$$H_{24} = D_3 \times C_2 \times F_2. \quad (23.19)$$

Поэтому именно группа  $H_{24}$  описывает реальную структуру уровней энергии, причем ее подгруппой симметрии гамильтониана является  $h_{12} = \tilde{D}_3 \times C_2$ . Любому вырожденному неприводимому представлению неинвариантной группы  $H_{24}$  соответствует один энергетический уровень. Дело в том, что такие представления не распадаются на представления меньшей размерности при редукции этой группы на ее подгруппу  $h_{12}$ . На рис. 23.2 хорошо видно, что размерность функционального пространства из-за учета нежесткого движения удваивается. Так и должно быть, поскольку нежесткое движение смешивает две независимые равновесные конфигурации. Подчеркнем, что хотя это нежесткое движение относится к необменному типу, уровни в возникающих из-за него расщеплениях имеют разные ядерные статистические веса. Данный эффект связан с тем, что при учете операции  $F$  возникают реализуемые с помощью рассматриваемых движений новые операции обменного типа.

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к полносимметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_3 \times \pi_6$  и поэтому к единичному представлению группы  $\tilde{D}_{3h}$ . Переходя к группе  $F_{24}$ , имеем для таких операторов представления

$$A_1 \times A' \times s, A_2 \times A' \times a. \quad (23.20)$$

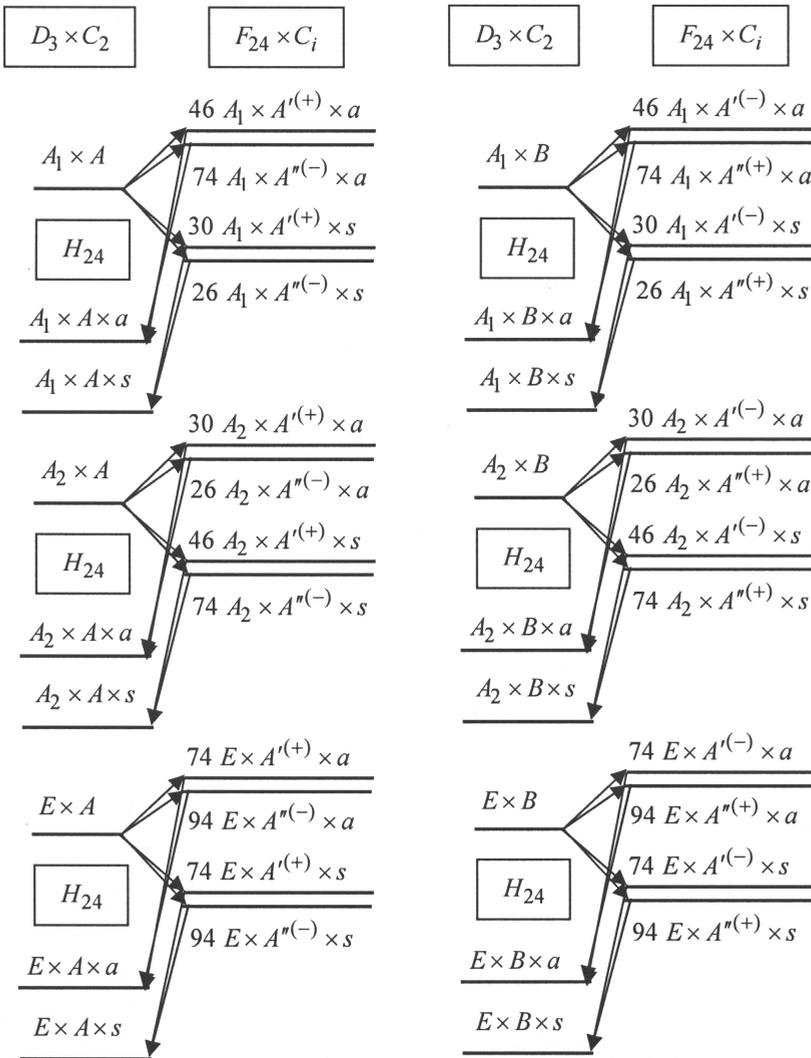


Рис. 23.2. Классификация уровней энергии молекулы  $B(CH_3)_3$

для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_1 \times A'$  с учетом торсионного движения необменного типа

Далее в группе  $H_{24} = D_3 \times C_2 \times F_2$  получаем представления

$$A_1 \times A \times s, A_2 \times A \times a \quad (23.21)$$

для физических величин, инвариантных относительно инверсии  $i$ , и представления

$$A_1 \times B \times s, A_2 \times B \times a \quad (23.22)$$

для величин, меняющих знак при действии  $i$ . В частности, для эффективного гамильтониана реализуются представления (23.18), а для эффективного оператора

электродипольного момента — представления (23.19). Наличие для эффективного гамильтониана несимметричного представления обусловлено тем, что нежесткое движение относится к необменному типу.

Перейдем к построению классификации при учете всех внутренних вращений. В этом случае в качестве группы перестановок тождественных ядер надо выбрать уже группу  $\pi_9$ . Из сшивки ее с группой  $G_{324}$  решается проблема ядерных статистических весов для полной координатной функции. Однако трудно найти табулированную таблицу характеров группы  $\pi_9$ . Поэтому используем полученный в [4] метод, который резко упрощает решение данной проблемы (см. раздел 14.10). Следует заметить, что в [20, 100—105] рассматривалось только построение группы симметрии для анализа нежесткой молекулы триметилборана, но сам анализ не проводился. Не вычислялись и ядерные статистические веса стационарных состояний. Применяя выражение (14.43), получаем представление размерностью 512. После его разложения имеем следующие неприводимые представления группы  $G_{324}$ :

$$4(A_2, E_4, T_3, T_6), 20(A_4, E_2, T_2), 2(D, T_7), 12(T_1, T_4, T_5), 6T_8. \quad (23.23)$$

Представления  $A_1, A_3, E_1, E_3$  отсутствуют в (23.23), так как имеют нулевые ядерные статистические веса. Переходя далее к расширенной точечной группе  $F_{648} = F_{324} \times F_2$  (необходимые корреляции даны в табл. 23.4), получаем для ее разрезанных мультиплетов

$$4(A_2s, A_4a, E_3a, E_4s, T_3s, T_4a, T_5a, T_6s), 20(A_2a, A_4s, E_2s, E_2a, T_1a, T_2s), \\ 2(Ds, Da, T_7s, T_8a), 12(T_1s, T_2a, T_3a, T_4s, T_5s, T_6a), 6(T_7a, T_8s). \quad (23.24)$$

Представления  $A_1s, A_3a, A_1a, A_3s, E_1s, E_1a, E_3s, E_4a$  отсутствуют в (23.24) вследствие нулевых ядерных статистических весов.

Вращательное движение нежесткой молекулы в группе  $F_{648} \times C_i$  задается ее подгруппой  $D_6$  вращательных преобразований как целого, и в этом плане ситуация аналогична случаю учета только нежесткого движения необменного типа. Поэтому осталось лишь сшить группы  $F_{324}$  и  $D_{3h}$ , чтобы из классификации уровней энергии с учетом нежесткого движения необменного типа получить классификацию с учетом всех нежестких движений, показанную на рис. 23.3 для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A_1 \times A'$  и вращательного состояния  $A_1$  группы  $D_6$ . Реальную структуру уровней описывает теперь неинвариантная группа  $H_{648} = H_{324} \times F_2$ , где изоморфная группе  $F_{324}$  группа  $H_{324}$  имеет вид

$$H_{324} = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge D_6. \quad (23.25)$$

Подгруппой симметрии гамильтониана в группе  $H_{648}$  является группа  $h_{324} = (c_3 \times c_3 \times c_3) \wedge \tilde{D}_6$ , где  $\tilde{D}_6 = \tilde{D}_3 \times C_2$ .

Любому вырожденному неприводимому представлению неинвариантной группы  $H_{648}$  отвечает один энергетический уровень, так как такие представления не распадаются на представления меньшей размерности при редукции группы  $H_{648}$

Таблица 23.4

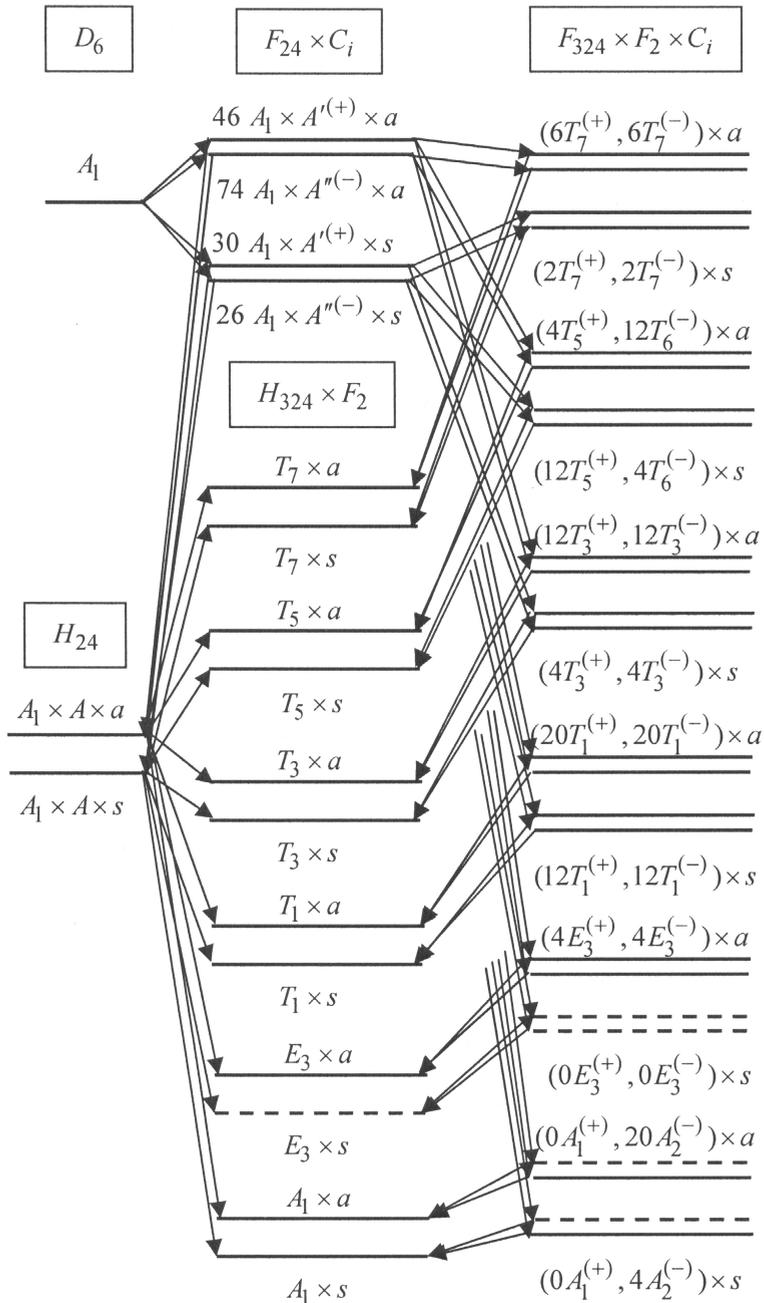
**Таблицы корреляции нежесткой молекулы В(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
при учете нежестких движений обменного и необменного типа**

$F_{324}$	$D_3 \times C_S$	$F_{324} \times F_2$	$G_{324}$	$F_{324} \times C_i$	$H_{324}$
$A_1$	$A_1 \times A'$	$A_1s, A_3a$	$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$	$A_1$
$A_2$	$A_1 \times A''$	$A_2s, A_4a$	$A_2$	$A_1^{(-)}, A_2^{(+)}$	$A_2$
$A_3$	$A_2 \times A'$	$A_1a, A_3s$	$A_3$	$A_3^{(+)}, A_4^{(-)}$	$A_3$
$A_4$	$A_2 \times A''$	$A_2a, A_4s$	$A_4$	$A_3^{(-)}, A_4^{(+)}$	$A_4$
$E_1$	$E \times A'$	$E_1s, E_1a$	$E_1$	$E_1^{(+)}, E_2^{(-)}$	$E_1$
$E_2$	$E \times A''$	$E_2s, E_2a$	$E_2$	$E_1^{(-)}, E_2^{(+)}$	$E_2$
$E_3$	$A_1 \times (A' + A'')$	$E_3s, E_4a$	$E_3$	$E_3^{(\pm)}$	$E_3$
$E_4$	$A_2 \times (A' + A'')$	$E_3a, E_4s$	$E_4$	$E_4^{(\pm)}$	$E_4$
$D$	$E \times (A' + A'')$	$Ds, Da$	$D$	$D^{(\pm)}$	$D$
$T_1, T_3, T_7$	$A_1 \times (A' + A'') + E \times (A' + A'')$	$T_1s, T_2a$	$T_1$	$T_1^{(\pm)}$	$T_1$
$T_2, T_4, T_8$	$A_2 \times (A' + A'') + E \times (A' + A'')$	$T_1a, T_2s$	$T_2$	$T_2^{(\pm)}$	$T_2$
$T_5$	$A_1 \times A' + A_2 \times A'' + E \times (A' + A'')$	$T_3s, T_4a$	$T_3$	$T_3^{(\pm)}$	$T_3$
$T_6$	$A_1 \times A'' + A_2 \times A' + E \times (A' + A'')$	$T_3a, T_4s$	$T_4$	$T_4^{(\pm)}$	$T_4$
		$T_5s, T_6a$	$T_5$	$T_5^{(\pm)}$	$T_5$
		$T_5a, T_6s$	$T_6$	$T_6^{(\pm)}$	$T_6$
		$T_7s, T_8a$	$T_7$	$T_7^{(\pm)}$	$T_7$
		$T_7a, T_8s$	$T_8$	$T_8^{(\pm)}$	$T_8$

на ее подгруппу  $h_{324}$ . На рис. 23.3 хорошо видно, что размерность функционального пространства при переходе от группы  $H_{24}$  к группе  $H_{648}$  увеличивается в 27 раз. Так и должно быть, поскольку движения обменного типа дополнительно смешивают 27 независимых равновесных конфигураций. Заметим, что использованные в классификации шивки группы  $H_{324}$  с  $D_6$  и группы  $H_{648}$  с  $h_{324}$  легко следуют соответственно из приведенных в табл. 23.4 шивок группы  $F_{324}$  с  $D_{3h}$  и группы  $F_{648}$  с  $G_{324}$ .

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к полносимметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_9$  и, как следствие, к единичному представлению группы  $G_{324}$ . Переходя к группе  $F_{324} \times F_2$ , имеем для таких операторов представления

$$A_1 \times s, A_3 \times a. \quad (23.26)$$



**Рис. 23.3.** Классификация уровней энергии молекулы  $B(CH_3)_3$

для  $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_1 \times A'$  и с учетом внутренних вращений обменного и необменного типа  
(пунктиром показаны запрещенные уровни)

И наконец, в группе  $H_{324} \times F_2$  получаем представления

$$A_1 \times s, A_3 \times a \quad (23.27)$$

для физических величин, инвариантных относительно инверсии  $i$ , и представления

$$A_2 \times s, A_4 \times a \quad (23.28)$$

для величин, меняющих знак при действии  $i$ . В частности, для эффективного гамильтониана реализуются представления (23.27), а для эффективного оператора электродипольного момента — представления (23.28). Наличие для эффективного гамильтониана несимметричного представления обусловлено нежестким движением необменного типа. Электродипольные правила отбора легко получить на основе выражения (23.28).

### 23.2. Операторы физических величин

Рассмотрим построение торсионно-вращательного функционального пространства в основном колебательном состоянии. Фактически нужно найти разбиение базисных ортов этого пространства по неприводимым представлениям описывающей реальную структуру уровней энергии неинвариантной группы  $H_{648} = H_{324} \times F_2$ . Из классификации расщеплений на рис. 23.3 для вращательного состояния с  $J = 0$  сразу имеем разложение полного набора торсионных ортов нежестких движений обменного типа по неприводимым представлениям группы  $H_{324}$ :

$$\Gamma_{\text{обмен}} \doteq A_1 + E_3 + T_1 + T_3 + T_5 + T_7. \quad (23.29)$$

В случае торсионных движений только обменного типа реальная структура уровней энергии описывается группой  $H_{162}$ , задаваемой выражением (23.9). Используя приведенную в табл. 23.5 редукцию группы  $H_{324}$  на ее подгруппу  $H_{162}$ , имеем для последней вместо (23.29)

$$\Gamma_{\text{обмен}} \doteq A_1 + E_1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_4, \quad (23.30)$$

что совпадает с результатом в [9, 10]. Торсионные орты  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$  одного метильного волчка определяются тремя неприводимыми представлениями группы  $c_3$ :

$$c_3^1|0\rangle = |0\rangle, \quad c_3^1|\pm 1\rangle = \varepsilon^{\pm 1}|\pm 1\rangle, \quad (23.31)$$

где  $\varepsilon = \exp(i2\pi/3)$ . Действие операции обращения времени выбирается в виде

$$T|0\rangle = |0\rangle, \quad T|1\rangle = |-1\rangle. \quad (23.32)$$

Соответственно для трех волчков торсионное пространство имеет 27 ортов

$$|a\rangle|b\rangle|c\rangle \quad (a, b, c = 0, \pm 1), \quad (23.33)$$

которые относятся к 27 одномерным представлениям группы  $c_3 \times c_3 \times c_3$ . Поскольку каждому члену в разложении (23.29) соответствует единственный член в разложении (23.30), то из разбиения торсионных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{162}$  в табл. 20.4 в [9, 10] сразу имеем приведенное в табл. 23.6 разбиение полного набора торсионных ортов движений обменного типа по неприводимым представлениям группы  $H_{324}$ .

Таблица 23.5

Редукция группы  $H_{324}$   
на ее подгруппу  $H_{162}$

$H_{324}$	$H_{162}$
$A_1, A_3$	$A_1$
$A_2, A_4$	$A_2$
$E_1$	$A_3 + A_4$
$E_2$	$A_5 + A_6$
$E_3, E_4$	$E_1$
$D$	$E_2 + E_3$
$T_1, T_2$	$T_1$
$T_3, T_4$	$T_2$
$T_5, T_6$	$T_3$
$T_7, T_8$	$T_4$

Таблица 23.6

Разбиение торсионных ортов обменного типа  
по неприводимым представлениям группы  $H_{324}$

$H_{324}$	Торсионные орты
$A_1$	$ 0\rangle 0\rangle 0\rangle$
$E_3$	$ 1\rangle 1\rangle 1\rangle,  -1\rangle -1\rangle -1\rangle$
$T_1$	$ 0\rangle 0\rangle 1\rangle,  0\rangle 1\rangle 0\rangle,  1\rangle 0\rangle 0\rangle$ $ 0\rangle 0\rangle -1\rangle,  0\rangle -1\rangle 0\rangle,  -1\rangle 0\rangle 0\rangle$
$T_3$	$ 0\rangle 1\rangle 1\rangle,  1\rangle 0\rangle 1\rangle,  1\rangle 1\rangle 0\rangle$ $ 0\rangle -1\rangle -1\rangle,  -1\rangle 0\rangle -1\rangle,  -1\rangle -1\rangle 0\rangle$
$T_5$	$ 0\rangle 1\rangle -1\rangle,  -1\rangle 0\rangle 1\rangle,  1\rangle -1\rangle 0\rangle$ $ 0\rangle -1\rangle 1\rangle,  1\rangle 0\rangle -1\rangle,  -1\rangle 1\rangle 0\rangle$
$T_7$	$ 1\rangle 1\rangle -1\rangle,  -1\rangle 1\rangle 1\rangle,  1\rangle -1\rangle 1\rangle$ $ -1\rangle -1\rangle 1\rangle,  1\rangle -1\rangle -1\rangle,  -1\rangle 1\rangle -1\rangle$

Согласно классификации полный набор ортов движения необменного типа следующим образом раскладывается по неприводимым представлениям группы  $F_2$ :  $\Gamma_{\text{необмен}} \doteq s + a$ . В итоге полный набор ортов всех нежестких движений записывается через неприводимые представления группы  $H_{648} = H_{324} \times F_2$  в виде

$$(A_1, E_3, T_1, T_3, T_5, T_7) \times (s, a). \quad (23.34)$$

Вращательное движение нежесткой молекулы задается подгруппой  $D_6 = D_3 \times C_2$  вращательных преобразований молекулы как целого группы  $H_{324}$ . Разбиение вращательных функций  $|J, k\rangle$  по неприводимым представлениям группы  $D_3$  имеется в табл. 8.4. Для группы  $D_3 \times C_2$  надо дополнительно учесть, что функции с четным значением числа  $k$  относятся к представлению  $A$  группы  $C_2$ , а с нечетным значением — к представлению  $B$ . Так как операции группы  $c_3 \times c_3 \times c_3$  не действуют на вращательные функции, то при переходе от группы  $D_3 \times C_2$  к группе  $H_{324}$  получаем для этих функций

$$A_1 \times A \rightarrow A_1, A_1 \times B \rightarrow A_2, A_2 \times A \rightarrow A_3, A_2 \times B \rightarrow A_4, E \times A \rightarrow E_1, E \times B \rightarrow E_2. \quad (23.35)$$

Теперь нетрудно получить приведенное в табл. 23.7 разбиение торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_{324}$  при учете торсионных ортов только обменного типа. Для перехода к группе  $H_{648} = H_{324} \times F_2$ , учитывающей также внутреннее вращение необменного типа, нужно орты из табл. 23.7 дополнительно умножить на  $|s\rangle, |a\rangle$ .

Таблица 23.7

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_{324}$   
с учетом торсионных ортов только обменного типа**

$H_{324}$	Торсионно-вращательные орты $ \Gamma_{\text{торс}}\rangle \times  \Gamma_{\text{вр}}\rangle$
$A_k$	$ A_1\rangle \times  A_k\rangle, k=1, 2, 3, 4$
$E_k$	$ A_1\rangle \times  E_k\rangle, k=1, 2$
$E_3$	$ E_3\rangle \times  A_k\rangle, k=1, 2$
$E_4$	$ E_3\rangle \times  A_k\rangle, k=3, 4$
$D$	$ E_3\rangle \times  E_k\rangle, k=1, 2$
$T_1$	$ T_1\rangle \times  A_k\rangle, ( T_1\rangle \times  E_k\rangle)_{T_1}, k=1, 2$
$T_2$	$ T_1\rangle \times  A_{k+2}\rangle, ( T_1\rangle \times  E_k\rangle)_{T_2}, k=1, 2$
$T_3$	$ T_3\rangle \times  A_k\rangle, ( T_3\rangle \times  E_k\rangle)_{T_3}, k=1, 2$
$T_4$	$ T_3\rangle \times  A_{k+2}\rangle, ( T_3\rangle \times  E_k\rangle)_{T_4}, k=1, 2$
$T_5$	$ T_5\rangle \times  A_1\rangle,  T_5\rangle \times  A_4\rangle, ( T_5\rangle \times  E_k\rangle)_{T_5}, k=1, 2$
$T_6$	$ T_5\rangle \times  A_{k+1}\rangle, ( T_5\rangle \times  E_k\rangle)_{T_6}, k=1, 2$
$T_7$	$ T_7\rangle \times  A_k\rangle, ( T_7\rangle \times  E_k\rangle)_{T_7}, k=1, 2$
$T_8$	$ T_7\rangle \times  A_{k+2}\rangle, ( T_7\rangle \times  E_k\rangle)_{T_8}, k=1, 2$

Примечание. Торсионные и вращательные орты обозначаются представлениями группы  $H_{324}$ .

Для эффективного гамильтониана в группе  $H_{648}$  реализуются представления (23.27), а для эффективного оператора электродипольного момента — представления (23.28). Вращательные части эффективных операторов физических величин принадлежат лишь к представлениям (23.35) группы  $H_{324}$ . Из ограничений на представления для эффективных операторов и для их вращательных частей следует, что торсионные части эффективных операторов в группе  $H_{324}$  должны относиться к представлениям

$$A_1, A_2, A_3, A_4, E_1, E_2. \quad (23.36)$$

Понятно, что ограничения (23.36) относятся к торсионным частям, описывающим движения обменного типа. Переходя с помощью табл. 23.5 к подгруппе  $H_{162}$ , задающей реальную структуру энергетических уровней при учете торсионных движений только такого типа, получаем, что торсионные части относятся к одномерным представлениям последней. Это совпадает с результатом в [9, 10], где из 27 таких торсионных операторов были выписаны только относящиеся к представлениям  $A_1$  (шесть  $t$ -четных операторов  $R_k, k=1 \div 6$ ) и  $A_2$  (пять  $t$ -нечетных операторов  $Q_k, k=1 \div 5$ ) группы  $H_{162}$ . Данные операторы приведены в табл. 23.8. Из табл. 23.5 видно, что в операторы типа  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_{162}$  переходят соответ-

венно операторы типа  $A_1, A_3$  и  $A_2, A_4$  группы  $H_{324}$ . Представления  $A_1$  и  $A_3$  (а также  $A_2$  и  $A_4$ ) группы  $H_{324}$  различаются относительно преобразований  $U_2^{(k)}$ . Используя соотношения (23.10), получаем, что все шесть операторов  $R_k$  относятся к типу  $A_1$  группы  $H_{324}$ . Соответственно, операторы типа  $A_3$  отсутствуют. Что касается операторов  $Q_k$ , то  $Q_1, Q_2, Q_3 + Q_4$  и  $Q_5$  относятся к типу  $A_2$  группы  $H_{324}$ , а  $Q_3 - Q_4$  — к типу  $A_4$ . Оставшиеся 16 торсионных операторов, относящиеся к представлениям  $E_1$  и  $E_2$  группы  $H_{324}$ , приведены в табл. 23.9. Компоненты 1 и 2 этих представлений задаются соотношениями

$$C_3^1 1 = \varepsilon 1, C_3^2 2 = \varepsilon^2 2, U_2^{(1=x)} 1 = 2, \quad (23.37)$$

где  $\varepsilon = \exp(i2\pi/3)$ .

Полный набор самосопряженных операторов, описывающих внутреннее вращение необменного типа, построим на основе оператора координатного спина  $\sigma$ . Его двумерное представление в пространстве функций  $|s\rangle, |a\rangle$  записывается в виде (7.29) через матрицы Паули. Будем считать, что орты  $|s\rangle, |a\rangle$  являются собственными функциями оператора  $\sigma_3$ . Учитывая поведение этих ортов относительно операций группы  $F_2$  и операции обращения времени

$$T|s\rangle = |s\rangle, T|a\rangle = |a\rangle, \quad (23.38)$$

нетрудно получить, что оператор  $\sigma_3$  относится к  $s$ -типу и является  $t$ -четным, а операторы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  относятся к  $a$ -типу и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. Кроме операторов  $\sigma_k$ , в полный набор самосопряженных операторов в двумерном пространстве входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Таблица 23.8

**Торсионные операторы обменного типа,  
относящиеся к неприводимым представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_{162}$**

$H_{162}$	Торсионные операторы	$H_{162}$	Торсионные операторы
$A_1$	$R_1 = I \times I \times I$	$A_2$	$Q_1 = e_3 \times e_3 \times e_3$
	$R_2 = e_3^2 \times e_3^2 \times e_3^2$		$Q_2 = I \times I \times e_3 + I \times e_3 \times I + e_3 \times I \times I$
	$R_3 = I \times I \times e_3^2 + I \times e_3^2 \times I + e_3^2 \times I \times I$		$Q_3 = I \times e_3 \times e_3^2 + e_3 \times e_3^2 \times I + e_3^2 \times I \times e_3$
	$R_4 = I \times e_3^2 \times e_3^2 + e_3^2 \times I \times e_3^2 + e_3^2 \times e_3^2 \times I$		$Q_4 = I \times e_3^2 \times e_3 + e_3^2 \times e_3 \times I + e_3 \times I \times e_3^2$
	$R_5 = I \times e_3 \times e_3 + e_3 \times I \times e_3 + e_3 \times e_3 \times I$		$Q_5 = e_3^2 \times e_3^2 \times e_3 + e_3^2 \times e_3 \times e_3^2 + e_3 \times e_3^2 \times e_3^2$
	$R_6 = e_3^2 \times e_3 \times e_3 + e_3 \times e_3^2 \times e_3 + e_3 \times e_3 \times e_3^2$		

Таблица 23.9

Торсионные операторы обменного типа,  
относящиеся к неприводимым представлениям  $E_1$  и  $E_2$  группы  $H_{324}$

$H_{324}$	Торсионные операторы
$E_1$	$1 = e_3^2 \times I \times I + \varepsilon(I \times e_3^2 \times I) + \varepsilon^2(I \times I \times e_3^2)$
	$2 = e_3^2 \times I \times I + \varepsilon^2(I \times e_3^2 \times I) + \varepsilon(I \times I \times e_3^2)$
	$1 = I \times e_3^2 \times e_3^2 + \varepsilon(e_3^2 \times I \times e_3^2) + \varepsilon^2(e_3^2 \times e_3^2 \times I)$
	$2 = I \times e_3^2 \times e_3^2 + \varepsilon^2(e_3^2 \times I \times e_3^2) + \varepsilon(e_3^2 \times e_3^2 \times I)$
	$1 = I \times e_3 \times e_3 + \varepsilon(e_3 \times I \times e_3) + \varepsilon^2(e_3 \times e_3 \times I)$
	$2 = I \times e_3 \times e_3 + \varepsilon^2(e_3 \times I \times e_3) + \varepsilon(e_3 \times e_3 \times I)$
	$1 = e_3^2 \times e_3 \times e_3 + \varepsilon(e_3 \times e_3^2 \times e_3) + \varepsilon^2(e_3 \times e_3 \times e_3^2)$
	$2 = e_3^2 \times e_3 \times e_3 + \varepsilon^2(e_3 \times e_3^2 \times e_3) + \varepsilon(e_3 \times e_3 \times e_3^2)$
$E_2$	$1 = e_3 \times I \times I + \varepsilon(I \times e_3 \times I) + \varepsilon^2(I \times I \times e_3)$
	$2 = e_3 \times I \times I + \varepsilon^2(I \times e_3 \times I) + \varepsilon(I \times I \times e_3)$
	$1 = e_3 \times e_3^2 \times e_3^2 + \varepsilon(e_3^2 \times e_3 \times e_3^2) + \varepsilon^2(e_3^2 \times e_3^2 \times e_3)$
	$2 = e_3 \times e_3^2 \times e_3^2 + \varepsilon^2(e_3^2 \times e_3 \times e_3^2) + \varepsilon(e_3^2 \times e_3^2 \times e_3)$
	$1 = I \times e_3 \times e_3^2 + \varepsilon(e_3^2 \times I \times e_3) + \varepsilon^2(e_3 \times e_3^2 \times I)$
	$2 = I \times e_3^2 \times e_3 + \varepsilon^2(e_3 \times I \times e_3^2) + \varepsilon(e_3^2 \times e_3 \times I)$
	$1 = I \times e_3^2 \times e_3 + \varepsilon(e_3 \times I \times e_3^2) + \varepsilon^2(e_3^2 \times e_3 \times I)$
	$2 = I \times e_3 \times e_3^2 + \varepsilon^2(e_3^2 \times I \times e_3) + \varepsilon(e_3 \times e_3^2 \times I)$

Эффективный торсионно-вращательный гамильтониан преобразуется по представлениям (23.27) группы  $H_{648} = H_{324} \times F_2$ . Вклады в него, отвечающие симметричному представлению в (23.27), определяются следующими торсионно-вращательными структурами:

$$(A_1 \times s)_{\text{торс}} \times (A_1)_{\text{вр}}, (A_2 \times s)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, (A_4 \times s)_{\text{торс}} \times (A_4)_{\text{вр}}, \\ [(E_1 \times s)_{\text{торс}} \times (E_1)_{\text{вр}}]_{A_1}, [(E_2 \times s)_{\text{торс}} \times (E_2)_{\text{вр}}]_{A_1}. \quad (23.39)$$

Соответственно, для несимметричного представления имеем структуры

$$(A_1 \times a)_{\text{торс}} \times (A_3)_{\text{вр}}, (A_2 \times a)_{\text{торс}} \times (A_4)_{\text{вр}}, (A_4 \times a)_{\text{торс}} \times (A_2)_{\text{вр}}, \\ [(E_1 \times a)_{\text{торс}} \times (E_1)_{\text{вр}}]_{A_3}, [(E_2 \times a)_{\text{торс}} \times (E_2)_{\text{вр}}]_{A_3}. \quad (23.40)$$

При расписывании вкладов в явном виде необходимо учесть, что гамильтониан  $t$ -четен. В качестве примера распишем в явном виде вклады, отвечающие первой структуре в (23.39):

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}, \quad H_{2n} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,6t} J^{2p} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (23.41)$$

где  $p + s + t = n$  для заданного  $n$ . Вследствие учета нежестких движений параметры  $\hat{c}$  являются спиновыми операторами вида

$$\hat{c} = \left( \sum_{k=1}^6 c^{(k)} R_k \right) (d^{(1)} I + d^{(2)} \sigma_3), \quad (23.42)$$

где  $c^{(k)}$  и  $d^{(k)}$  — вещественные спектроскопические константы (нижние индексы опущены). Заметим, что лишь данная структура дает вклады в чисто торсионный эффективный гамильтониан, имеющий следующий вид:

$$H_{\text{торс}} = \left( \sum_{k=1}^6 c_{000}^{(k)} R_k \right) (d_{000}^{(1)} I + d_{000}^{(2)} \sigma_3). \quad (23.43)$$

Гамильтониан (23.43) включает 12 спектроскопических констант, что и должно быть. Действительно, как следует из классификации на рис. 23.3, торсионная структура имеет 12 уровней.

### 23.3. Некоторые выводы

1. Повышенный методологический интерес к молекуле триметилборана  $B(\text{CH}_3)_3$  объясняется тем, что на ее примере впервые стала рассматриваться внутренняя динамика молекулярной системы более чем с двумя тождественными волчками. Наличие сразу трех тождественных метильных волчков приводит к серьезным проблемам уже при построении классификации стационарных состояний. Поэтому неудивительно, что в [20, 100—105] рассматривалось только построение группы симметрии для анализа нежесткой молекулы триметилборана, но какой-либо анализ не проводился. Всего молекула имеет четыре нежестких движения: три относящихся к обменному типу независимых внутренних вращения метильных волчков и относящееся к необменному типу одно коллективное внутреннее вращение этих волчков. Эти движения отвечают за переходы между 54 энергетически эквивалентными минимумами эффективного потенциала взаимодействия ядер.

2. Преобразование, соответствующее коллективному нежесткому движению метильных волчков относится к необменному типу, так как оно меняет пространственное положение равновесной конфигурации и поэтому не является преобразованием симметрии гамильтониана. На последнее было указано еще в [102]. Но сделанный там вывод о некорректности использования для описания внутримолекулярной динамики геометрических групп с такими элементами ошибочен. По-видимому, здесь сыграла свою роль концепция MS-группы, согласно которой рассмотрение принципиально должно ограничиваться только элементами симметрии гамильтониана. На самом деле это ограничение является одним из серьезных недостатков данной концепции.

3. В основе построения MS-группы молекулы триметилборана лежит следующее рассуждение. Остов тяжелых ядер  $\text{BC}_3$  плоский и отвечает группе  $D_{3h}$  из 12 элементов, а для каждой ориентации остова имеется  $3 \times 3 \times 3 = 27$  возможных эквивалентных положений трех метильных волчков. Поэтому MS-группа, учитывающая торсионные переходы между 27 эквивалентными положениями, должна иметь  $12 \times 27 = 324$  элемента. Подчеркнем, что при этом полностью опускается ин-

формация о симметрии равновесной конфигурации. Между тем эта симметрия меняется в зависимости от ориентации осей волчков относительно остова, что ведет к изменению свойств симметрии дискретного спектра молекулы.

4. Расширенная точечная группа молекулы триметилборана является неинвариантной группой с 1296 элементами. Без потери в общности анализа ее удается свести к неинвариантной группе  $F_{648}$  с подгруппой симметрии гамильтониана  $G_{324}$ , причем группа  $G_{324}$  изоморфна MS-группе данной молекулы. Однако корректный анализ геометрии задачи показывает, что группа симметрии гамильтониана  $G_{324}$  возникает только при учете движения необменного типа. То есть способ построения MS-группы для описания независимых внутренних вращений трех метильных волчков некорректен, так как на самом деле при учете лишь этих движений всего половина ее элементов относится к реализуемым. Причем включить в анализ внутренней динамики молекулы триметилборана на основе MS-группы движение необменного типа принципиально невозможно, так как такому движению отвечает преобразование, не являющееся элементом симметрии гамильтониана.

5. Методами цепочки групп впервые не только построена классификация стационарных состояний молекулы триметилборана, что является принципиально необходимым первым этапом в описании внутренней динамики независимо от используемых методов вычислений, но и получены строгие выражения для эффективных операторов физических величин (включая эффективный гамильтониан).

## Глава 24

### ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТОВ ЗЕЕМАНА И ШТАРКА

#### 24.1. Внешнее поле и симметрия стационарных состояний

Предположим, молекула находится в постоянном магнитном или электрическом поле. Понятно, что она искажается. Возникает вопрос, что происходит при этом с симметрией внутренней динамики. Фактически без какого-либо обсуждения по умолчанию считается (см., например, [8, 108]), что внешнее поле изменяет только свойства симметрии пространства и времени. Другими словами, внешнюю симметрию задачи. Поэтому в случае жесткой молекулы имеем в однородном магнитном поле

$$G_{\text{внеш}} = C_{\infty} \times C_i, \quad G_{\text{внутр}} = G_{\text{точ}}, \quad (24.1)$$

а в однородном электрическом поле

$$G_{\text{внеш}} = C_{\infty v}, \quad G_{\text{внутр}} = G_{\text{точ}}, \quad (24.2)$$

где ось бесконечного порядка совпадает с направлением поля. Конечно, магнитное поле нарушает также симметрию внутренней динамики по отношению к операции изменения знака времени. По-видимому, в основе предположения о нарушении только внешней симметрии лежит достаточно большая совокупность подтверждающих его чисто эмпирических фактов. Следует отметить некорректность аргумента малости искажения молекулы в не очень больших полях для объяснения применения в этой области внутренней группы симметрии изолированной молекулы. Как уже указывалось в разделе 8.5, переход от одной группы внутренней симметрии к другой не является плавным с точки зрения изменения описания при малых искажениях, а приводит к скачку. Например, разрушение точечной группы  $C_{2v}$  молекулы воды  $H_2O$  до минимально возможной группы  $C_s$  сопровождается скачком в значении статистической суммы из-за изменения ядерных статистических весов. Такой скачок должен иметь место при наложении уже сколь угодно малого внешнего поля. Однако он не наблюдается, а статистическая сумма соответствует группе  $C_{2v}$ .

На самом деле жесткая молекула при наложении внешнего поля становится нежесткой, причем число эквивалентных минимумов эффективного потенциала ядер определяется числом эквивалентных направлений искажения. Например, в молекуле  $NH_3$  в основном электронном состоянии их три (соответствуют трем связям  $NH$  в равновесной конфигурации симметрии  $C_{3v}$ ). Определяемые величиной искажения барьеры между минимумами могут быть так малы, что не будут оказывать заметного влияния на внутреннюю динамику. Однако благодаря наличию таких минимумов, связанных преобразованиями точечной группы жесткой молекулы, и сохраняется внутренняя геометрическая симметрия. То есть работает

тот же механизм, что и при сохранении точечной группы жесткой молекулы в случае эффекта Яна — Теллера (см. раздел 14.2). В невырожденных электронных состояниях искажения связаны только с полем, а в вырожденных электронных состояниях добавляются ян-теллеровские искажения. Общая картина может быть очень сложной, но точечная группа молекулы сохраняется. Аналогичное положение имеет место для молекул, нежестких уже в отсутствие поля, но теперь сохраняется расширенная точечная группа. В итоге описание эффектов Зеемана и Штарка в жестких и нежестких молекулах можно получить на основе только принципов симметрии. Тот же механизм работает и при других внешних воздействиях (скажем, при столкновениях молекул). Именно поэтому внутренняя геометрическая симметрия с большим успехом используется в описании прецизионных экспериментальных данных спектроскопии высокого разрешения.

### 24.2. Эффект Зеемана в случае жесткой молекулы

В качестве примера выберем жесткую молекулу аммиака  $\text{NH}_3$ . Рассмотрим сначала возбужденное электронное состояние типа  $E$ . Энергия взаимодействия с магнитным полем в дипольном приближении записывается в виде [4]

$$-\mathbf{m}\mathbf{H} = -m_z H, \quad (24.3)$$

где  $\mathbf{m}$  — оператор координатного магнитного дипольного момента молекулы, а  $\mathbf{H}$  — вектор напряженности магнитного поля, направление которого совпадает с направлением оси  $Z$  НСК. Очевидно, что оператор  $\mathbf{m}$  принадлежит полносимметричной координатной схеме Юнга группы перестановок тождественных ядер  $\pi_3$ . Сшивая ее с точечной группой  $C_{3v}$  (см. раздел 8.1), получаем для оператора  $\mathbf{m}$  представление  $A_1$  группы  $C_{3v}$ . Такой вывод является прямым следствием результата раздела 24.1, согласно которому группа  $C_{3v}$  сохраняется и каждому ее преобразованию соответствует перестановка тождественных ядер. Магнитный момент инвариантен также относительно операции  $i$ , что дает представление  $A_1^{(+)}$ . Таким образом, инвариантность координатного гамильтониана изолированной молекулы в группе  $C_{3v} \times C_i$  не нарушается взаимодействием с магнитным полем, что позволяет использовать результаты классификации стационарных состояний изолированной молекулы из раздела 8.1. В частности, сохраняются обусловленные точечной группой вырождения энергетических уровней, а их реальная структура описывается вращательной подгруппой  $D_3$  группы  $C_{3v} \times C_i$ . Конечно, нужно дополнительно учесть, что все уровни с заданным значением квантового числа  $J$  расщепляются на  $2J+1$  компоненту по квантовому числу  $M$  проекции момента на ось  $Z$  НСК (в соответствии с одномерными неприводимыми представлениями внешней группы  $C_\infty$ ). Кроме того, отсутствует инвариантность гамильтониана молекулы по отношению к операции  $T$  обращения времени.

При построении функционального пространства связанных уровней используем возможность представить группу  $D_3$  в виде  $D_3 = C_3 \wedge U_2$ , где  $U_2 = (E, U_2^{(y)}) = \sigma^{(xz)} i$ . В качестве базисных ортов электронного состояния  $E$  выберем

орты  $|\pm 1_e\rangle$ , относящиеся к паре комплексно-сопряженных представлений группы  $C_3$ :

$$C_3|\pm 1_e\rangle = \exp(\pm 2\pi i / 3)|\pm 1_e\rangle. \quad (24.4)$$

Действие элементов фактор-группы  $U_2$  задано и в пространстве базисных ортов инвариантной подгруппы:

$$U_2^{(y)}|1_e\rangle = a|-1_e\rangle, \quad (24.5)$$

где  $a^2 = 1$ . Итак, орты  $|\pm 1_e\rangle$  реализуют представление  $E$  группы  $D_3$ , причем можно выбрать  $a = 1$  (в противном случае достаточно сменить знак у одного из ортов). Поскольку орты задаются парой комплексно-сопряженных представлений, то

$$T|1_e\rangle = b|-1_e\rangle, \quad (24.6)$$

где  $|b|^2 = 1$ . Всегда можно положить  $b = 1$  (см. раздел 7.5).

Ограничимся вращательной полосой в основном колебательном состоянии. Учитывая поведение вращательных функций при преобразованиях группы  $D_3$  в ПСК (табл. 8.4), имеем, что электронно-вращательные базисные орты

$$\begin{aligned} & (|J, 3n+1, M\rangle|1_e\rangle \pm |J, -3n-1, M\rangle|-1_e\rangle) / \sqrt{2}, \\ & (|J, -3n-2, M\rangle|1_e\rangle \pm |J, 3n+2, M\rangle|-1_e\rangle) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (24.7)$$

относятся к неприводимым представлениям  $A_1$  или  $A_2$ , а пары базисных ортов (по знакам  $\pm$ )

$$\begin{aligned} & |J, 0, M\rangle(|1_e\rangle \pm |-1_e\rangle) / \sqrt{2}, \\ & (|1_e\rangle|J, 3n+3, M\rangle \pm |-1_e\rangle|J, -3n-3, M\rangle) / \sqrt{2}, \\ & (|1_e\rangle|J, -3n-3, M\rangle \pm |-1_e\rangle|J, 3n+3, M\rangle) / \sqrt{2}, \\ & (|1_e\rangle|J, -3n-1, M\rangle \pm |-1_e\rangle|J, 3n+1, M\rangle) / \sqrt{2}, \\ & (|1_e\rangle|J, 3n+2, M\rangle \pm |-1_e\rangle|J, -3n-2, M\rangle) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (24.8)$$

относятся к неприводимому представлению  $E$ . Можно также добавить колебательные возбуждения (см. главу 20) и получить полное функциональное пространство в нужном электронном состоянии.

Полный набор независимых самосопряженных электронных операторов строится с помощью оператора координатного спина  $\Lambda$ . При этом ортам  $|\pm 1_e\rangle$  поставим в соответствие собственные векторы оператора  $\Lambda_3$ :

$$\Lambda_3|\pm 1_e\rangle = \pm|\pm 1_e\rangle. \quad (24.9)$$

Так как собственный вектор с нулевым собственным значением исключается из рассмотрения, то из всех возможных самосопряженных операторов независимыми являются лишь

$$I, \Lambda_3, \Lambda_+^2 + \Lambda_-^2, i(\Lambda_+^2 - \Lambda_-^2), \quad (24.10)$$

где  $I$  — полносимметричный единичный оператор, а  $\Lambda_{\pm} = \Lambda_1 \pm i\Lambda_2$  — повышающий и понижающий операторы. Используя свойства симметрии электронных ортов относительно преобразований группы  $D_3$  и операции  $T$ , получаем, что оператор  $\Lambda_3$  принадлежит представлению  $A_2$  группы  $D_3$  и является  $t$ -нечетным, а операторы  $\Lambda_+^2 + \Lambda_-^2$  и  $i(\Lambda_+^2 - \Lambda_-^2)$  принадлежат представлению  $E$  и являются  $t$ -четными.

Из сшивки групп  $C_{3v} \times C_i$  и  $D_3$  получаем, что в группе  $D_3$  магнитный момент относится к представлению  $A_1$ . Его компонента  $m_{\alpha}$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде

$$m_{\alpha} = \lambda_{\alpha i} \hat{m}_i, \quad (24.11)$$

где  $\hat{m}_i$  — компоненты магнитодипольного момента в ПСК, зависящие от электронных операторов (24.10) и операторов углового момента. Направляющие косинусы относятся к следующим неприводимым представлениям группы  $D_3$ :

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E. \quad (24.12)$$

Поскольку магнитный момент  $t$ -нечетен, то получаем для главного вклада в  $Z$ -компоненту такое выражение:

$$m_Z = g \lambda_{Zz} \Lambda_3. \quad (24.13)$$

Следовательно, данный вклад обусловлен электронным движением. Поэтому величина вещественной феноменологической константы  $g$  определяется магнетоном Бора  $\mu_0$ . Линейный по полю вклад в расщепление стационарных состояний задается диагональным матричным элементом от оператора взаимодействия (24.3). Необходимый для вычисления матричный элемент направляющего косинуса  $\lambda_{Zz}$  имеет вид (см. приложение V)

$$\langle J, k, M | \lambda_{Zz} | J, k, M \rangle = kM / J(J+1). \quad (24.14)$$

Конечно, стационарные состояния обычно являются комбинациями ортов одинаковой симметрии, но этот требующий уже количественного расчета эффект не меняет общую качественную картину. Базисные орты (24.7) делятся на две группы в зависимости от того, совпадает знак в электронном орте со знаком  $k$  или нет. Если для одних положительным значениям  $M$  соответствует сдвиг вниз по энергии, а отрицательным значениям  $M$  — сдвиг вверх, то для других ситуация прямо противоположна. Базисные орты (24.8) делятся уже на три группы. К первой относятся орты из первой строки. Для них вообще нет линейного по полю вклада в расщепление. Остальные орты делятся на две группы подобно ортам (24.7). Таким образом, в совокупности ортов с одним значением числа  $M$  линейный эффект Зеемана скачкообразно меняется даже по знаку. Заметим, что выбор ортов неоднозначен и, как следствие, неоднозначен для них и эффект Зеемана.

Рассмотрим теперь невырожденное основное электронное состояние жесткой молекулы  $\text{NH}_3$ , причем ограничимся вращательной полосой в основном колебательном состоянии. В этом случае для главного вклада в  $Z$ -компоненту магнитодипольного момента получаем выражение

$$m_Z = g_3 \lambda_{Zz} J_z + g_{\perp} (\lambda_{Zy} J_y + \lambda_{Zx} J_x). \quad (24.15)$$

Следовательно, такой вклад обусловлен вращением молекулы как целого. Поэтому величина вещественных феноменологических констант  $g_3, g_{\perp}$  определяется ядер-

ным магнетоном  $\mu_n$ , который примерно на три порядка меньше магнетона Бора. В выражении (24.15) учтено, что (см. раздел 6.2)

$$[J_i, \lambda_{\alpha k}] = -i\epsilon_{ikl}\lambda_{\alpha l}. \quad (24.16)$$

То есть вращательные операторы  $J_i$  и  $\lambda_{Zi}$  с одинаковыми значениями индекса  $i$  коммутируют друг с другом. Элементарные выкладки дают следующий результат:

$$\langle J, k, M | m_Z | J, k, M \rangle = \left[ (g_3 - g_{\perp}) \frac{k^2}{J(J+1)} + g_{\perp} \right] M. \quad (24.17)$$

Необходимые для вычислений недиагональные элементы направляющих косинусов имеются в приложении V. Выражение (24.17) эквивалентно ранее известному [108], полученному на основе полуклассического рассмотрения. Заметим, что такое рассмотрение ведет к более громоздким выкладкам, а главное, его трудно адаптировать как для уточнения результатов, так и к более сложным случаям.

### 24.3. Эффект Зеемана в случае нежесткой молекулы

Рассмотрим кратко описание линейного эффекта Зеемана при наличии нежестких движений на примере молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В основном электронном состоянии ей соответствует точечная группа  $C_s$ , в которой отсутствуют вырожденные представления. Такая низкая симметрия приводит к появлению ярко выраженного торсионного движения метильного волчка  $\text{CH}_3$  через низкий потенциальный барьер между тремя энергетически эквивалентными конфигурациями. В основе анализа внутренней динамики изолированной нежесткой молекулы лежит расширенная точечная группа  $G_{12}$  (см. раздел 9.1). При наложении внешнего поля всем преобразованиям этой группы по-прежнему соответствуют перестановки тождественных ядер в инвариантном по отношению к этим преобразованиям эффективном потенциале взаимодействия ядер. Поэтому магнитный момент молекулы относится к полносимметричному представлению группы  $G_{12}$ . Главный вклад в  $Z$ -компоненту этого момента имеет вид

$$m_Z = g\lambda_{zz}e_3, \quad (24.18)$$

где  $e_3$  — компонента координатного спина, описывающего торсионное движение (см. раздел 9.2). Из (24.18) сразу получаем, что данный вклад приводит к линейному эффекту Зеемана лишь для вырожденных торсионных состояний.

### 24.4. Эффект Штарка в случае жесткой молекулы

Задача описания эффекта Штарка является более сложной, так как в электрическом поле из-за нарушения инвариантности гамильтониана по отношению к операции пространственной инверсии внутренняя динамика молекулы изменяется значительно более серьезно, чем в магнитном поле. В качестве примера выберем жесткие молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  и метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном вибронном состоянии.

Для изолированной молекулы  $\text{NH}_3$  в основном электронном состоянии полная геометрическая группа симметрии имеет вид (см. раздел 8.1)

$$R_3 \times C_{3v} \times C_i, \quad (24.19)$$

где  $R_3$  — внешняя группа симметрии изотропного пространства. Реальная структура уровней энергии описывается вращательной подгруппой группы (24.19):

$$R_3 \times D_3. \quad (24.20)$$

Группу  $R_3$  в случае изолированной молекулы можно опустить. Необходимо лишь учитывать, что изотропия пространства приводит к дополнительному вырождению уровней по квантовому числу  $M$  проекции полного углового момента на ось  $Z$  НСК. При наложении внешнего поля полная геометрическая группа становится неинвариантной. В случае постоянного однородного электрического поля ее подгруппой симметрии гамильтониана является

$$C_{\infty v} \times C_{3v}, \quad (24.21)$$

где ось вращения группы  $C_{\infty v}$  совпадает с направлением электрического поля (будем считать, что поле направлено по оси  $Z$ ). То есть внешняя группа симметрии гамильтониана сужается до подгруппы  $C_{\infty v}$ , а внутренняя группа  $C_{3v}$  сохраняется. Очевидно, что определяющая реальную структуру уровней энергии группа (24.20) также становится неинвариантной группой. Ее подгруппой симметрии гамильтониана является  $H_\infty$ , разбиение элементов по классам и таблица характеров которой даны в табл. 24.1. Элементы группы  $H_\infty$  записаны через произведения элементов групп  $D_\infty$  и  $D_3$ , где группа  $D_\infty$  — вращательная подгруппа внешней группы  $C_{\infty v} \times C_i$ . Отметим, что таблицу характеров группы  $H_\infty$  проще строить исходя из того, что все ее неприводимые представления реализуются вращательными ортами  $|J, k, M\rangle$ , поскольку  $H_\infty$  является подгруппой группы  $D_\infty \times D_3$ . Именно группа  $H_\infty$  задает вырождения уровней энергии при наличии электрического поля. Подчеркнем,

Таблица 24.1

Разбиение элементов по классам и таблица характеров группы  $H_\infty$ 

$E$	$E \times E$	$H_\infty$	$E$	$2C_\varphi$	$2C_3$	$R_1$	$R_2$	$M$
$2C_\varphi$	$2C_\varphi \times E$	$A_1$	1	1	1	1	1	1
$2C_3$	$E \times 2C_3$	$A_2$	1	1	1	1	1	-1
$R_1$	$C_\varphi \times C_3$	$E$	2	2	-1	-1	-1	0
	$C_{-\varphi} \times C_3^{-1}$	$E_m$	2	$2 \cos m\varphi$	2	$2 \cos m\varphi$	$2 \cos m\varphi$	0
		$E'_m$	2	$2 \cos m\varphi$	-1	$2 \cos (m\varphi - 2\pi/3)$	$2 \cos (m\varphi + 2\pi/3)$	0
$R_2$	$C_{-\varphi} \times C_3$	$E''_m$	2	$2 \cos m\varphi$	-1	$2 \cos (m\varphi + 2\pi/3)$	$2 \cos (m\varphi - 2\pi/3)$	0
	$C_\varphi \times C_3^{-1}$							
$M$	$\infty U_2 \times 3U_2$							

Примечание.  $m = 1, 2, \dots$

что она изоморфна группе в [109], полученной для анализа на основе CNPI-подхода вырождений уровней энергии жестких молекул с точечной группой  $C_{3v}$  в постоянном однородном электрическом поле.

Необходимую для построения описания редукцию группы (24.20) на подгруппу  $H_\infty$  удобно проводить по цепочке

$$R_3 \times D_3 \rightarrow D_\infty \times D_3 \rightarrow H_\infty. \quad (24.22)$$

Редукция группы  $R_3$  на подгруппу  $D_\infty$  дана в табл. 8.9, а редукция группы  $D_\infty \times D_3$  на подгруппу  $H_\infty$  — в табл. 24.2. Разбиение вращательных базисных функций  $|J, k, M\rangle$  по неприводимым представлениям группы  $H_\infty$  для основного колебательного состояния дано в табл. 24.3.

Таблица 24.2

**Редукция группы  $D_\infty \times D_3$   
на подгруппу  $H_\infty$**

$D_\infty \times D_3$	$H_\infty$
$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	$A_1$
$A_1 \times A_2, A_2 \times A_1$	$A_2$
$A_1 \times E, A_2 \times E$	$E$
$E_m \times A_1, E_m \times A_2$	$E_m$
$E_m \times E$	$E'_m + E''_m$

Таблица 24.3

**Разбиение вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_\infty$**

$H_\infty$	Вращательные орты
$A_1$	$ J, 0, 0\rangle, ( J, 3n+3, 0\rangle + (-1)^k  J, -3n-3, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$A_2$	$( J, 3n+3, 0\rangle - (-1)^k  J, -3n-3, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$E$	$( J, 3n+1, 0\rangle \pm  J, -3n-1, 0\rangle) / \sqrt{2}$ $( J, 3n+2, 0\rangle \pm  J, -3n-2, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$E_M$	$( J, 0, M\rangle \pm  J, 0, -M\rangle) / \sqrt{2}$
$E'_M$	$( J, 3n+1, M\rangle \pm  J, -3n-1, -M\rangle) / \sqrt{2}$ $( J, 3n+2, -M\rangle \pm  J, -3n-2, M\rangle) / \sqrt{2}$
$E''_M$	$( J, 3n+2, M\rangle \pm  J, -3n-2, -M\rangle) / \sqrt{2}$ $( J, 3n+1, -M\rangle \pm  J, -3n-1, M\rangle) / \sqrt{2}$

Примечание. Пара базисных ортов по знакам  $\pm$  относится к двумерному представлению.

Эффективные операторы характеризующих молекулу координатных физических величин преобразуются по полносимметричному представлению  $A_1$  группы  $H_\infty$ . При переходе к неинвариантной группе  $D_\infty \times D_3$  имеем для таких операторов представления

$$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2. \quad (24.23)$$

В группе  $R_3 \times D_3$  дополнительно получаем, что операторы типа  $A_1 \times A_1$  и  $A_2 \times A_2$  преобразуются соответственно согласно представлениям  $D^{(2n)}$  и  $D^{(2n+1)}$  группы  $R_3$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ .

Главный член взаимодействия с полем для электрически нейтральной молекулы записывается в виде [4]

$$-\boldsymbol{\mu}\mathbf{E} = -\mu_Z E, \quad (24.24)$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  — оператор координатного электродипольного момента,  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля. Компонента  $\mu_\alpha$  по оси  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.8). Направляющие косинусы во внешней группе  $D_\infty$  относятся к неприводимым представлениям

$$\lambda_{Zi} \rightarrow A_2, (\lambda_{Yi}, \lambda_{Xi}) \rightarrow E_1, \quad (24.25)$$

а во внутренней группе  $D_3$  — к представлениям

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E. \quad (24.26)$$

В результате получаем для основного вклада в  $Z$ -компоненту электродипольного момента

$$\mu_Z = \lambda_{Zz} d^{(z)}, \quad (24.27)$$

что соответствует простым геометрическим соображениям. Отметим, что вклад (24.27) относится к представлению  $A_2 \times A_2$  группы  $D_\infty \times D_3$  и к представлению  $D^{(1)}$  группы  $R_3$ . Для линейного эффекта Штарка требуется ненулевой диагональный матричный элемент от выражения (24.27) в базисе симметризованных функций из табл. 24.3. Диагональный матричный элемент направляющего косинуса имеет вид (24.14). В итоге получаем, что линейный эффект имеется только для уровней типа  $E'_M$  и  $E''_M$  группы  $H_\infty$  (для изолированной молекулы эти уровни в группе  $D_3$  относятся к типу  $E$ ), что совпадает с результатом в [109]. Подчеркнем, что данный подход позволяет достаточно просто получать в алгебраическом виде любые дальнейшие поправки в описании эффекта Штарка. При этом результаты являются строгими, так как их корректность ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики молекулы.

Отметим здесь еще два момента. Во-первых, инверсионные дублеты в присутствии поля аналогично случаю изолированной молекулы не расщеплены, так как связанные отражениями  $\sigma_v$  группы  $C_{3v}$  независимые конфигурации молекулы по-прежнему считаются разделенными непроницаемым барьером. Другое дело, что уровни в дублетах уже не имеют определенного поведения относительно операции

пространственной инверсии  $i$ . Действительно, взаимодействие с полем нарушает симметрию гамильтониана относительно этой операции и смешивает (+) и (–)-состояния. Во-вторых, ядерные статистические веса также аналогичны случаю изолированной молекулы, поскольку сохраняется определяющая их группа  $C_{3v}$ .

Для жесткой молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном электронном состоянии вращательная подгруппа полной геометрической группы имеет вид (см. раздел 9.2)

$$R_3 \times C_2, \quad (24.28)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = \sigma^{(yz)}i)$ . При наложении электрического поля группа (24.28) становится неинвариантной. Ее подгруппой симметрии гамильтониана является

$$\tilde{D}_\infty = (E \times E, 2C_\phi \times E, \infty U_2 \times C_2^{(x)}). \quad (24.29)$$

Элементы группы  $\tilde{D}_\infty$  записаны через произведения элементов внешней группы  $D_\infty$  и внутренней группы  $C_2$ , где  $D_\infty$  — вращательная подгруппа группы  $C_{\infty v} \times C_i$ . Очевидно, что группа  $\tilde{D}_\infty$  изоморфна  $D_\infty$ . Необходимую для построения описания редукцию группы (24.28) на подгруппу  $\tilde{D}_\infty$  удобно проводить по цепочке

$$R_3 \times C_2 \rightarrow D_\infty \times C_2 \rightarrow \tilde{D}_\infty. \quad (24.30)$$

Редукция группы  $D_\infty \times C_2$  на подгруппу  $\tilde{D}_\infty$  дана в табл. 24.4.

Разбиение вращательных базисных функций по неприводимым представлениям группы  $\tilde{D}_\infty$  дано в табл. 24.5. Важно, что эти функции удается одновременно симметризовать и по неприводимым представлениям группы  $C_2$ . Эффективные вращательные операторы любых координатных физических величин относятся к представлению  $A_1$  группы  $\tilde{D}_\infty$ . При переходе к неинвариантной группе  $D_\infty \times C_2$  имеем для таких операторов представления

$$A_1 \times A, A_2 \times B. \quad (24.31)$$

В группе  $R_3 \times C_2$  дополнительно получаем, что операторы типа  $A_1 \times A$  и  $A_2 \times B$  преобразуются соответственно по представлениям  $D^{(2n)}$  и  $D^{(2n+1)}$  группы  $R_3$ .

Выражение для компоненты  $\mu_\alpha$  имеет вид (8.8). Направляющие косинусы во внешней группе  $D_\infty$  относятся к представлениям (24.25), а во внутренней группе  $C_2$  — к представлениям

$$(\lambda_{\alpha z}, \lambda_{\alpha y}) \rightarrow B, \lambda_{\alpha x} \rightarrow A. \quad (24.32)$$

Таблица 24.4

Редукция группы  $D_\infty \times C_2$   
на подгруппу  $\tilde{D}_\infty$ 

$D_\infty \times C_2$	$\tilde{D}_\infty$
$A_1 \times A, A_2 \times B$	$A_1$
$A_1 \times B, A_2 \times A$	$A_2$
$E_m \times A, E_m \times B$	$E_m$

Таблица 24.5

Разбиение вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $\tilde{D}_\infty$ 

$\tilde{D}_\infty$	Вращательные орты
$A_1$	$ J, 0, 0\rangle, ( J, k, 0\rangle +  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$A_2$	$( J, k, 0\rangle -  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$E_M$	$\begin{cases} ( J, k, M\rangle +  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\ ( J, -k, -M\rangle +  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \\ ( J, k, M\rangle -  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\ ( J, -k, -M\rangle -  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \end{cases}$

Пр и м е ч а н и е. Фигурной скобкой объединяется пара ортов, преобразующихся по двумерному представлению.

В результате получаем для основного вклада в  $Z$ -компоненту электродипольного момента

$$\mu_Z = \lambda_{Zz} d^{(z)} + \lambda_{Zy} d^{(y)}, \quad (24.33)$$

что соответствует простым геометрическим соображениям. Отметим, что вклад (24.33) имеет тип  $A_2 \times B$  в группе  $D_\infty \times C_2$  и тип  $D^{(1)}$  в группе  $R_3$ . Так как базисные орты одновременно симметризируются по неприводимым представлениям групп  $\tilde{D}_\infty$  и  $C_2$ , то линейный эффект Штарка отсутствует. Действительно, если поля нет, типы представлений  $A$  и  $B$  группы  $C_2$  становятся хорошими квантовыми числами для стационарных состояний. Поэтому в слабом поле оператор (24.33), относящийся к типу  $B$  группы  $C_2$ , будет недиагональным оператором, что и приводит к отсутствию линейного эффекта Штарка. Данный результат является общим для молекул типа асимметричного волчка [108]. Подчеркнем в связи с этим, что для жесткой молекулы аммиака орты типа  $E'_M$  и  $E''_M$  в группе  $H_\infty$  не могут быть одновременно симметризованы и по неприводимым представлениям группы  $D_3$ . Уровни этого типа обладают линейным эффектом Штарка, и для них переход от сколь угодно малого поля к отсутствию поля не является непрерывным, а сопровождается скачком.

#### 24.5. Эффект Штарка в случае нежесткой молекулы

По-прежнему рассматриваются молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  и метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном электронно-колебательном состоянии, но теперь с учетом наблюдающихся для них нежестких движений.

Полная геометрическая группа изолированной нежесткой молекулы  $\text{NH}_3$  имеет вид

$$R_3 \times C_i \times C_{3v} \times C_s, \quad (24.34)$$

где внутренняя группа  $C_S = (E, \sigma^{(xy)})$  задает относящееся к необменному типу инверсионное движение ядра  $N$  сквозь плоскость ядер  $H$ . Поэтому группа (24.34) является неинвариантной группой уже для изолированной молекулы (см. раздел 13.1). При построении функционального пространства и операторов физических величин группу удобно представить как

$$R_3 \times D_3 \times C_2 \times C_S, \quad (24.35)$$

где  $C_2 = (E, C_2^{(z)} = \sigma^{(xy)}i)$ . Из (24.35) сразу видно, что реальная структура уровней энергии задается полной группой (всем операциям отвечают нулевые или достаточно малые барьеры).

В присутствии электрического поля подгруппа симметрии гамильтониана полной группы сужается до

$$C_{\infty v} \times C_{3v}. \quad (24.36)$$

Интересно, что группа (24.36) является прямым произведением внешней и внутренней групп, в то время как соответствующая группа  $H_\infty$  жесткой молекулы в таком простом виде не представляется. Используя соотношение

$$C_2^{(z)} \sigma^{(xy)} = i, \quad (24.37)$$

отражения в группах  $C_{\infty v}$  и  $C_{3v}$  выразим через элементы группы (24.35):

$$\infty\sigma_v = \infty U_2 i = \infty U_2 C_2^{(z)} \sigma^{(xy)}, \quad 3\sigma_v = 3 U_2 i = 3 U_2 C_2^{(z)} \sigma^{(xy)}.$$

Необходимую для построения описания редукцию группы (24.35) на подгруппу (24.36) удобно проводить по цепочке

$$R_3 \times D_3 \times C_2 \times C_S \rightarrow D_\infty \times D_3 \times C_2 \times C_S \rightarrow C_{\infty v} \times C_{3v}. \quad (24.38)$$

Требующиеся для этого редукции даны в табл. 24.6. Неприводимые симметричное и антисимметричное представления группы  $C_S$  обозначаются  $s$  и  $a$ , а группы  $C_2$  —  $e$  и  $o$ .

Таблица 24.6

**Редукции группы  $D_\infty \times C_2 \times C_S$  на подгруппу  $C_{\infty v}$   
и группы  $D_3 \times C_2 \times C_S$  на подгруппу  $C_{3v}$**

$D_\infty \times C_2 \times C_S$	$C_{\infty v}$	$D_3 \times C_2 \times C_S$	$C_{3v}$
$A_1es, A_1oa$ $A_2ea, A_1os$	$A_1$	$A_1es, A_1oa$ $A_2ea, A_1os$	$A_1$
$A_1ea, A_1os$ $A_2es, A_1oa$	$A_2$	$A_1ea, A_1os$ $A_2es, A_1oa$	$A_2$
$E_mes, E_moa$ $E_mea, E_mos$	$E_m$	$Ees, Eoa$ $Eea, Eos$	$E$

Полный набор инверсионных ортов  $|s\rangle, |a\rangle$  и независимых самосопряженных инверсионных операторов вводится аналогично разделу 13.2. Инверсионно-вращательные орты разбиваем по неприводимым представлениям группы (24.36). Результат такого разбиения для представления  $A_1 \times A_1$  выписан в табл. 24.7. Отметим, что блоки  $A_2 \times A_2$ ,  $A_2 \times A_1$ ,  $A_2 \times E$ ,  $E_M \times A_2$  и половина блока  $E_M \times E$  могут быть получены соответственно из блоков  $A_1 \times A_1$ ,  $A_1 \times A_2$ ,  $A_1 \times E$ ,  $E_M \times A_1$  и другой половины блока  $E_M \times E$  с помощью замены  $|s\rangle \leftrightarrow |a\rangle$ .

Таблица 24.7

**Инверсионно-вращательные орты,  
отвечающие представлению  $A_1 \times A_1$  группы  $C_{\infty v} \times C_3$**

$J$ — четное	$ s\rangle J, 0, 0\rangle,  s\rangle( J, 6n+6, 0\rangle +  J, -6n-6, 0\rangle) / \sqrt{2}$ $ a\rangle( J, 6n+3, 0\rangle -  J, -6n-3, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$J$ — нечетное	$ s\rangle( J, 6n+3, 0\rangle -  J, -6n-3, 0\rangle) / \sqrt{2}$ $ a\rangle J, 0, 0\rangle,  a\rangle( J, 6n+6, 0\rangle -  J, -6n-6, 0\rangle) / \sqrt{2}$

Эффективные операторы характеризующих молекулу координатных физических величин относятся к представлению  $A_1 \times A_1$  группы (24.36). При переходе к неинвариантной группе  $D_{\infty} \times D_3 \times C_2 \times C_S$  имеем для таких операторов представления

$$(A_1 \times A_1)es, (A_1 \times A_1)oa, (A_2 \times A_2)ea, (A_2 \times A_2)os. \quad (24.39)$$

В группе (24.35) дополнительно получаем, что операторы типа  $A_1$  и  $A_2$  в группе  $D_{\infty}$  преобразуются соответственно по представлениям  $D^{(2n)}$  и  $D^{(2n+1)}$  группы  $R_3$ .

Выражение для компоненты  $\mu_{\alpha}$  имеет вид (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  зависят теперь от инверсионных операторов. Для направляющих косинусов вместо (24.26) имеем в группе  $D_3 \times C_2$

$$\lambda_{\alpha z} \rightarrow A_2 e, (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha x}) \rightarrow E o. \quad (24.40)$$

Для основного вклада в  $Z$ -компоненту электродипольного момента получаем

$$\mu_Z = \lambda_{z z} d^{(z)} e_1, \quad (24.41)$$

причем он имеет тип  $(A_2 \times A_2)ea$  в группе  $D_{\infty} \times D_3 \times C_2 \times C_S$  и тип  $D^{(1)}$  в группе  $R_3$ . Наиболее важно, что вклад (24.41) содержит недиагональный инверсионный оператор и поэтому линейный эффект Штарка отсутствует. Фактически описание эффекта Штарка качественно изменилось при переходе к нежесткой молекуле, что обусловлено появлением расщепленных инверсионных дублетов. Отметим

также, что имеющееся в [108] приближенное выражение для основного вклада в эффект Штарка с учетом инверсионного расщепления в пределах своей применимости (инверсионный дублет в заданном вращательном состоянии считается изолированной двухуровневой системой) согласуется с полученным здесь описанием.

Изолированная нежесткая молекула метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  рассматривалась в разделе 9.2. Реальная структура ее энергетических уровней описывается группой

$$R_3 \times H_6. \quad (24.42)$$

В присутствии электрического поля группа (24.42) становится неинвариантной с подгруппой симметрии гамильтониана, изоморфной группе  $H_\infty$  в табл. 24.1, где необходимо лишь заменить элементы группы  $C_3$  элементами группы  $H_3$ . Редукция группы (24.42) на подгруппу  $H_\infty$  проводится по цепочке (24.22) при замене группы  $D_3$  на  $H_6$ .

Полный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  и самосопряженных торсионных операторов вводится аналогично разделу 9.2. В табл. 24.8 приведено разбиение торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_\infty$ . Вращательные части всех ортов одновременно удается симметризовать и по неприводимым представлениям группы  $H_6$ , в которой на них действуют лишь операции группы  $C_2$ .

Эффективные торсионно-вращательные операторы любых координатных физических величин относятся к представлению  $A_1$  группы  $H_\infty$ . При переходе к неинвариантной группе  $D_\infty \times H_6$  для таких операторов допустимы представления (24.23). В группе (24.42) получаем также, что операторы типа  $A_1 \times A_1$  и  $A_2 \times A_2$  преобразуются соответственно по представлениям  $D^{(2n)}$  и  $D^{(2n+1)}$  группы  $R_3$ .

Выражение для компоненты  $\mu_\alpha$  совпадает с (20.34). Разложение направляющих косинусов в группе  $H_6$  приведено в (20.33). В результате основной вклад в  $Z$ -компоненту электродипольного момента есть

$$\mu_Z = \lambda_{Zz}(d_1^{(z)}I + d_2^{(z)}e_3^2) + \lambda_{Zy}(d_1^{(y)}I + d_2^{(y)}e_3^2), \quad (24.43)$$

причем он имеет тип  $A_2 \times A_2$  в группе  $D_\infty \times H_6$  и тип  $D^{(1)}$  в группе  $R_3$ . Поскольку вращательные части базисных ортов в табл. 24.8 дополнительно симметризируются по неприводимым представлениям группы  $H_6$ , линейный эффект Штарка отсутствует аналогично случаю жесткой молекулы метанола. Однако выражение (24.43) является диагональным оператором в торсионном пространстве. Поэтому достаточно иметь расщепление в поле значительно больше вращательных расщеплений из-за асимметрии эллипсоида инерции молекулы, чтобы для части уровней квадратичный эффект Штарка перешел в линейный.

Таблица 24.8

**Разбиение торсионно-вращательных ортов  
по неприводимым представлениям группы  $H_\infty$**

$H_\infty$	Торсионно-вращательные орты
$A_1$	$ 0\rangle J, 0, 0\rangle,  0\rangle( J, k, 0\rangle +  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$A_2$	$ 0\rangle( J, k, 0\rangle -  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2}$
$E$	$\begin{cases}  J, 0, 0\rangle( 1\rangle \pm  -1\rangle) / \sqrt{2} \\  1\rangle( J, k, 0\rangle +  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2} \\  -1\rangle( J, -k, 0\rangle +  J, k, 0\rangle) / \sqrt{2} \\  1\rangle( J, k, 0\rangle -  J, -k, 0\rangle) / \sqrt{2} \\  -1\rangle( J, -k, 0\rangle -  J, k, 0\rangle) / \sqrt{2} \end{cases}$
$E_M$	$\begin{cases}  0\rangle( J, k, M\rangle +  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  0\rangle( J, -k, -M\rangle +  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \\  0\rangle( J, k, M\rangle -  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  0\rangle( J, -k, -M\rangle -  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \end{cases}$
$E'_M$	$\begin{cases}  -1\rangle( J, k, M\rangle +  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  1\rangle( J, -k, -M\rangle +  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \\  -1\rangle( J, k, M\rangle -  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  1\rangle( J, -k, -M\rangle -  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \end{cases}$
$E''_M$	$\begin{cases}  1\rangle( J, k, M\rangle +  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  -1\rangle( J, -k, -M\rangle +  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \\  1\rangle( J, k, M\rangle -  J, -k, M\rangle) / \sqrt{2} \\  -1\rangle( J, -k, -M\rangle -  J, k, -M\rangle) / \sqrt{2} \end{cases}$

Примечание. Фигурной скобкой объединяется пара ортов, преобразующихся по двумерному представлению.

## 24.6. Некоторые выводы

1. Внешнее поле изменяет только свойства симметрии пространства и времени, то есть внешнюю симметрию задачи о дискретном спектре молекулы. В случае однородного магнитного поля внешняя геометрическая группа симметрии гамильтониана имеет вид  $G_{\text{внеш}} = C_{\infty} \times C_i$ , а в случае однородного электрического поля —  $G_{\text{внеш}} = C_{\infty v}$ . Кроме того, магнитное поле нарушает симметрию гамильтониана по отношению к операции изменения знака времени.

2. При наложении внешнего поля жесткая молекула становится нежесткой, причем число эквивалентных минимумов эффективного потенциала ядер определяется числом эквивалентных направлений искажения. Определяемые величиной искажения барьеры между минимумами могут быть так малы, что не будут оказывать заметного влияния на внутреннюю динамику. Однако благодаря наличию таких минимумов, связанных преобразованиями точечной группы жесткой молекулы, и сохраняется внутренняя геометрическая симметрия. В невырожденных электронных состояниях искажения связаны только с полем, а в вырожденных электронных состояниях добавляются ян-теллеровские искажения. Общая картина может быть очень сложной, но для ее описания достаточно знать, что точечная группа молекулы сохраняется. Аналогичное положение имеет место для молекул, нежестких уже в отсутствие поля, но теперь сохраняется расширенная точечная группа. Тот же механизм работает и при других внешних воздействиях (скажем, при столкновениях молекул). Именно поэтому геометрическая внутренняя симметрия с большим успехом используется в описании прецизионных экспериментальных данных спектроскопии высокого разрешения.

3. Взаимодействие с внешним полем рассматривалось в дипольном приближении при наличии только магнитного или только электрического поля. Однако результаты нетрудно обобщить на более высокие порядки взаимодействия, включая случай одновременного наличия обоих полей.

4. Так как внешнее поле нарушает изотропию пространства, то квантовое число  $J$  квадрата полного углового момента внутреннего движения квантовой системы уже не является хорошим квантовым числом. Электрическое поле нарушает также симметрию пространства по отношению к зеркальным отражениям. Поэтому перестает быть хорошим квантовым числом четность состояния.

## Глава 25

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОПИСАНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

#### 25.1. Сверхтонкие взаимодействия в молекуле метана $\text{CH}_4$

В этом разделе возможности приложения излагаемых в книге методов демонстрируются для такой широкой области, как описание сверхтонких взаимодействий. Конкретно будет рассматриваться классическая задача о спин-вращательных взаимодействиях в молекуле метана  $^{12}\text{CH}_4$ . Она решалась, например, в [110—112] (см. также ссылки в [60]). Изложение основывается на работе [113].

Классификация стационарных состояний молекулы метана построена в разделе 8.1. Группой перестановок тождественных ядер является  $\pi_4$ , а приведенная на рис. 8.4 ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $T_d$ . Из требования инвариантности спин-вращательного гамильтониана по отношению к перестановкам тождественных ядер следует, что координатная и спиновая части должны преобразовываться по одному неприводимому представлению  $[\lambda]$  группы  $\pi_4$ . Тогда для представления  $[\lambda]$  вклады в гамильтониан спин-вращательного взаимодействия наиболее низкого порядка (мнемоническое обозначение  $J$ ) в вибронном состоянии типа  $A_1$  можно записать в виде

$$H = P_{r,i,k}^{[\lambda]} J_i \lambda_{k\alpha} P_{r,a}^{[\lambda]} I_{a,\alpha}. \quad (25.1)$$

Здесь  $I_{a,\alpha}$  — компонента  $\alpha$  в НСК спина ядра водорода  $a$ ,  $P_{r,i,k}^{[\lambda]}$  и  $P_{r,a}^{[\lambda]}$  — постоянные коэффициенты координатной и спиновой частей гамильтониана,  $r$  — индекс базисного орта неприводимого представления  $[\lambda]$ . Направляющие косинусы  $\lambda_{k\alpha}$  возникают из-за необходимости записи компонент спинов  $\mathbf{I}_a$  ( $a = 1 \div 4$ ) в НСК через их компоненты в ПСК.

Спиновая часть, зависящая от операторов  $\mathbf{I}_a$  в НСК, в группе  $\pi_4$  образует представление размерностью 4. Легко показать, что оно раскладывается на прямую сумму неприводимых представлений [4] и [31]. Поэтому только эти представления возможны в выражении (25.1). Взаимодействие, соответствующее полносимметричной схеме Юнга, обычно называют *скалярным*, а соответствующее остальным схемам Юнга — *тензорным*. Сшивая группы  $\pi_4$  и  $T_d$  (см. табл. 8.5), получаем для координатной части гамильтониана следующие допустимые представления группы  $T_d$ :

$$A_1, F_2. \quad (25.2)$$

Дополнительно требуется учесть, что координатная часть гамильтониана инвариантна относительно операции пространственной инверсии  $i$ . Здесь, следуя [4], счи-

тается, что операция  $i$  не определена в спиновом пространстве. Подчеркнем, что в концепции CNPI-группы вектор спина полагается инвариантным по отношению к действию операции пространственной инверсии [8], так как он является аксиальным вектором.

Таким образом, задача построения гамильтониана сводится к поиску координатной части нужного типа симметрии. Ее решение проводится на основе сшивки (8.23). В данном случае координатная часть формируется из вращательных операторов  $J_i \lambda_{k\alpha}$ , относящихся во внутренней группе  $R_3$  к типам симметрии

$$D^{(1)} \times D^{(1)} \doteq D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}. \quad (25.3)$$

Из сшивки групп  $T_d \times C_i$  и  $O$  следует, что вращательная часть гамильтониана должна относиться к представлениям  $A_1$  и  $F_2$  группы  $O$ . В разложении (25.3) они содержатся в  $D^{(0)}$  и  $D^{(2)}$ . Полученные выражения для координатной и спиновой частей даны в табл. 25.1. В этой таблице компоненты представления [31] выбраны так, что при переходе к группе  $T_d$  они преобразуются аналогично компонентам полярного вектора.

Таблица 25.1

**Координатная и спиновая части гамильтониана спин-вращательного взаимодействия в молекуле метана**

Координатная часть	Спиновая часть
$A_1^{(+)}$ : $\mathbf{T} = J_i \lambda_i$	[4]: $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3 + \mathbf{I}_4$
$F_2^{(+)}$ : $\mathbf{T}^{(x)} = J_y \lambda_z + J_z \lambda_y$	[31]: $\mathbf{I}^{(x)} = \mathbf{I}_1 - \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3 - \mathbf{I}_4$
$\mathbf{T}^{(y)} = J_z \lambda_x + J_x \lambda_z$	$\mathbf{I}^{(y)} = -\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3 - \mathbf{I}_4$
$\mathbf{T}^{(z)} = J_x \lambda_y + J_y \lambda_x$	$\mathbf{I}^{(z)} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 - \mathbf{I}_3 - \mathbf{I}_4$

Примечание. Векторы даны в НСК.

В результате для гамильтониана имеем

$$H = H_s + H_t, \quad (25.4)$$

где

$$H_s = c_s \mathbf{T} \mathbf{I} = c_s J_i I_i, \quad (25.5)$$

$$H_t = c_t \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{I}^{(i)} = c_t \sum_{ikl} J_i (I_k^{(l)} + I_l^{(k)}), \quad ikl = xyz, yzx, zxy, \quad (25.6)$$

а  $c_s$  и  $c_t$  — вещественные феноменологические константы скалярного и тензорного взаимодействий. Гамильтониан (25.4) аналогичен ранее полученному в [110].

Легко строятся и вклады в гамильтониан спин-вращательного взаимодействия следующих порядков. В качестве примера рассмотрим члены типа  $J^3 I$ . В этом случае координатная часть формируется из вращательных операторов, относящихся в группе  $R_3$  к типам симметрии

$$(D^{(3)} + D^{(1)}) \times D^{(1)} \doteq D^{(4)} + D^{(3)} + 2D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}. \quad (25.7)$$

Представления  $A_1$  и  $F_2$  группы  $O$  содержатся в  $D^{(0)}$ ,  $D^{(2)}$ ,  $D^{(3)}$  и  $D^{(4)}$ . Поэтому гамильтониан скалярного взаимодействия дополнительно включает два члена:

$$c_s^{(1)} J^2 J_i I_i + c_s^{(2)} J_i^3 I_i, \quad (25.8)$$

а гамильтониан тензорного взаимодействия — четыре члена:

$$\sum_{ikl} [c_t^{(1)} J^2 J_i (I_k^{(l)} + I_l^{(k)}) + c_t^{(2)} J_i^3 (I_k^{(l)} + I_l^{(k)}) + c_t^{(3)} J_i (J_k^2 - J_l^2) (I_k^{(l)} - I_l^{(k)})] + \\ + c_t^{(4)} J_x J_y J_z (I_x^{(x)} + I_y^{(y)} + I_z^{(z)}), \quad ikl = xyz, yzx, zxy. \quad (25.9)$$

Естественно, что изложенный метод позволяет описывать и другие типы сверхтонких взаимодействий. Но наиболее важно, что он позволяет рассматривать сверхтонкие взаимодействия в нежестких молекулах.

## 25.2. Эффекты нарушения четности в молекулах со стереоизомерией

В этом и следующем разделах возможности приложения излагаемых в книге методов демонстрируются для такой области, как эффекты нарушения четности во внутренней динамике жестких молекул.

Как уже отмечалось в разделе 13.1, наличие у молекулы стереоизомеров означает [4], что ее пространственно инвертированная равновесная конфигурация никаким поворотом как целого не совмещается с исходной. Это возможно лишь в том случае, если точечная группа молекулы не имеет несобственных преобразований. Отсюда сразу следует, что линейные и плоские молекулы не могут относиться к этому классу. Так как в жестких молекулах по самому определению отсутствует смешивание независимых конфигураций, то можно говорить о «правом» и «левом» стереоизомере.

Рассмотрим вариант, когда эффективный гамильтониан внутримолекулярной динамики инвариантен относительно операции пространственной инверсии  $i$ . Тогда согласно (7.4)

$$iHi = H. \quad (25.10)$$

Так как точечная группа молекулы со стереоизомерией включает только вращательные элементы, а операции инверсии  $i$  соответствует непроницаемый барьер, то реальная структура уровней энергии описывается точечной группой молекулы. В результате в спектре молекулы появляются нерасщепленные инверсионные дублеты, уровни в которых отличаются лишь поведением относительно операции  $i$ . Примером является жесткая молекула перекиси водорода  $H_2O_2$ , чья классификация энергетических уровней в основном вибронном состоянии показана на рис. 13.4.

Из сказанного следует, что для волновых функций левого ( $L$ ) и правого ( $R$ ) стереоизомеров имеется следующая связь:

$$i|L, n\rangle = |R, n\rangle, \quad (25.11)$$

где  $n$  — совокупность квантовых чисел, характеризующих энергетический уровень одного изомера. Тогда, действуя слева операцией  $i$  на уравнение

$$H|L, n\rangle = E_n(L)|L, n\rangle, \quad (25.12)$$

с помощью соотношений (25.10) и (25.11) получаем

$$H|R, n\rangle = E_n(L)|R, n\rangle. \quad (25.13)$$

То есть уровни энергии левого и правого изомера совпадают, как и должно быть. Поскольку  $i$  является операцией симметрии, то удобно перейти к стационарным состояниям вида

$$|\pm, n\rangle = (|L, n\rangle \pm |R, n\rangle) / \sqrt{2}. \quad (25.14)$$

Хорошо известно, что существуют релятивистские взаимодействия, называемые *слабыми*, для которых пространство не обладает симметрией по отношению к зеркальным отражениям (см., например, [114] и ссылки в [115]). Их учет приводит к эффективному гамильтониану внутримолекулярной динамики вида

$$H^+ + H^-. \quad (25.15)$$

В этом случае  $i$  уже не операция симметрии, так как она не коммутирует с  $H^-$ . Точнее говоря, выполняется соотношение

$$iH^-i = -H^-. \quad (25.16)$$

Таким образом,  $C_i$  становится неинвариантной группой.

Эффекты, связанные с появлением в гамильтониане вклада  $H^-$ , учитывает неинвариантная группа

$$G_{\text{точ}} \times C_i \quad (25.17)$$

с подгруппой симметрии гамильтониана  $G_{\text{точ}}$ . В группе  $G_{\text{точ}}$  формируются базисные орты функциональных пространств электронного, колебательного и вращательного движений. В качестве базисных ортов полного электронно-колебательно-вращательного функционального пространства выберем  $|\pm, n\rangle$  и введем двумерное представление (7.29) координатного спина  $\mathbf{e}$  в пространстве ортов  $|+, n\rangle$  и  $|-, n\rangle$ . Будем считать, что

$$e_3|\pm, n\rangle = \pm \frac{1}{2}|\pm, n\rangle. \quad (25.18)$$

Используя свойства симметрии ортов в группе  $C_i$  и относительно операции обращения времени  $T$ ,

$$T|\pm, n\rangle = |\pm, n\rangle, \quad (25.19)$$

получаем, что оператор  $e_3$  входит в представление «+» группы  $C_i$  и является  $t$ -четным, а операторы  $e_1$  и  $e_2$  — в представление «-» и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным.

Далее важно привлечь внимание, что стереоизомеры жесткой молекулы разделены непроницаемым барьером. Поэтому нежесткие переходы между ними отсутствуют. Данный запрет можно сформулировать на языке спиновых операторов (см. раздел 12.3). Действительно, в этом случае картина описания не должна зависеть от симметрии нежесткого перехода. То есть в описании сохраняются лишь спиновые операторы, инвариантные по отношению к перестановке индексов в спиновом пространстве. Такими являются полностью симметричный тождественный оператор  $I_e$  и компонента  $e_1$  координатного спина. Отметим, что их пространство удовлетворяет требованию замкнутости относительно операции умножения в алгебре Ли

(иначе будет нарушаться условие сохранения картины описания при допустимых унитарных преобразованиях). В итоге эффективный гамильтониан (25.15) записывается в виде

$$H \times I_e + h \times e_1, \quad (25.20)$$

где операторы  $H$  и  $h$  определены в полном электронно-колебательно-вращательном функциональном пространстве. Важно, что для молекулы со стереоизомерами оба они относятся к единичному представлению точечной группы. Используя выражение (25.20), легко получить

$$\begin{aligned} \langle L, n | H \times I + h \times e_1 | L, n \rangle &= E_n + \frac{1}{2} \langle n | h | n \rangle, \\ \langle R, n | H \times I + h \times e_1 | R, n \rangle &= E_n - \frac{1}{2} \langle n | h | n \rangle. \end{aligned} \quad (25.21)$$

Так как член  $h$  входит в единичное представление точечной группы, то  $\langle n | h | n \rangle \neq 0$ . Таким образом, из (25.21) следует хорошо известный вывод о расщеплении инверсионных дублетов молекулы со стереоизомерией вследствие вклада слабых взаимодействий. Предпринимались неоднократные попытки экспериментально наблюдать это расщепление (обзор таких исследований имеется в [115]).

### 25.3. Эффекты нарушения четности в молекулах без стереоизомерии

Эффекты нарушения четности в жестких молекулах без стереоизомерии рассмотрим на примере молекулы метана  $\text{CH}_4$ , классификация стационарных состояний которой была построена в разделе 8.1. Показанная на рис. 8.4 ее равновесная конфигурация в основном электронном состоянии отвечает точечной группе  $T_d$ . Операция пространственной инверсии  $i$  по-прежнему согласно (25.11) смешивает две независимые конфигурации  $L$  и  $R$ , только теперь они не являются стереоизомерами. В результате в спектре возникают нерасщепленные инверсионные дублеты. Реальная структура уровней энергии описывается вращательной подгруппой  $O$  группы  $T_d \times C_i$ . Из-за нулевых ядерных статистических весов мультиплетов  $A_1$  и  $F_2$  инверсионные дублеты имеются только для состояний типа  $E$  группы  $O$ .

Начнем с варианта, в котором эффективный гамильтониан внутримолекулярной динамики инвариантен относительно операции инверсии  $i$ . В группе  $O$ , являющейся в этом случае группой симметрии гамильтониана, формируются базисные орты функциональных пространств электронного, колебательного и вращательного движений. Ограничимся чисто вращательными возбуждениями. Процедура разбиения вращательных функций  $|J, k\rangle$  по неприводимым представлениям группы  $O$  дана, например, в [60]. Поскольку эффективный гамильтониан является  $t$ -четным и относится к неприводимому представлению  $A_1$  группы  $O$ , то выражение для него можно записать в виде

$$H = \sum_{n=0,1,\dots} H_{2n}. \quad (25.22)$$

Вклады в  $H_{2n}$  дают члены симметрии  $A_1$ , имеющиеся в следующем разложении произведений компонент углового момента суммарной степени  $2n$  по представлениям внутренней группы  $R_3$ :

$$D^{(2n)} + D^{(2n-2)} + D^{(2n-4)} + \dots + D^{(0)}. \quad (25.23)$$

В частности,

$$H_0 = c_0, \quad H_2 = c_2 J^2, \quad H_4 = c_4^{(1)} J^4 + c_4^{(2)} (J_x^4 + J_y^4 + J_z^4), \quad (25.24)$$

где  $c$  — вещественные феноменологические константы.

Генераторы унитарных преобразований для приведения эффективного гамильтониана к редуцированному виду также относятся к симметрии  $A_1$  в группе  $O$ , но являются  $t$ -нечетными. Вклады в чисто вращательный генератор  $S_{2n+1}$  дают члены симметрии  $A_1$ , содержащиеся в следующем разложении произведений компонент углового момента суммарной степени  $2n+1$  по представлениям внутренней группы  $R_3$ :

$$D^{(2n+1)} + D^{(2n-1)} + \dots + D^{(1)}. \quad (25.25)$$

Наиболее низкий порядок у генератора  $S_9$ , позволяющего убрать один из членов в  $H_{12}$ .

Компонента  $\mu_\alpha$  в НСК оператора электродипольного момента имеет вид (8.8). Направляющие косинусы преобразуются по представлению  $F_1$  группы  $O$ . Так как электродипольный момент в этой группе относится к представлению  $A_2$ , то главный вклад в выражение (8.8) отсутствует, как и должно быть (из простых геометрических соображений ясно, что у молекулы  $\text{CH}_4$  нет постоянного электродипольного момента). Отличный от нуля вклад наиболее низкого порядка имеет вид

$$\mu_\alpha = d(\lambda_{\alpha x} J_y J_z + \lambda_{\alpha y} J_x J_z + \lambda_{\alpha z} J_x J_y), \quad (25.26)$$

где  $d$  — вещественная феноменологическая константа. Это основной вклад в «запрещенные» электродипольные переходы. Данные результаты для чисто вращательных возбуждений хорошо известны [27, 60].

При добавлении слабых взаимодействий эффективный гамильтониан принимает вид (25.15). Эффекты нарушения четности учитывает неинвариантная группа

$$T_d \times C_i = O \times C_i \quad (25.27)$$

с подгруппой симметрии гамильтониана  $T_d$ . То есть группа  $O$ , в которой формируются базисные орты функциональных пространств электронного, колебательного и вращательного движений, становится неинвариантной группой. Дальнейшие выкладки проводятся аналогично предыдущему разделу, и эффективный гамильтониан записывается в виде (25.20). Но теперь в группе  $O$  лишь оператор  $H$  является полностью симметричным, в то время как оператор  $h$  относится к представлению  $A_2$ .

В случае чисто вращательных возбуждений

$$h = h_6 + \sum_{n=5,6,\dots} h_{2n}, \quad (25.28)$$

где вклады в  $h_{2n}$  дают члены симметрии  $A_2$ , имеющиеся в разложении (25.23). В частности,

$$h_6 = c_6[(J_x^2 - J_y^2)^3 + (J_y^2 - J_z^2)^3 + (J_z^2 - J_x^2)^3], \quad (25.29)$$

$$h_{10} = c_{10}^{(1)} J^4 [(J_x^2 - J_y^2)^3 + (J_y^2 - J_z^2)^3 + (J_z^2 - J_x^2)^3] + \\ + c_{10}^{(2)} [(J_x^2 - J_y^2)^5 + (J_y^2 - J_z^2)^5 + (J_z^2 - J_x^2)^5]. \quad (25.30)$$

Конечно, диагональные элементы оператора  $h$  в базисе стационарных состояний оператора  $H$  равны нулю (см. раздел 2.7). Но можно сделать и более серьезный вывод. А именно: все члены оператора  $h$  убираются вращательными унитарными преобразованиями с генераторами симметрии  $A_2$ . Действительно, вклады в чисто вращательный генератор  $s_{2n+1}$  такого типа дают члены симметрии  $A_2$ , имеющиеся в разложении (25.25). Наиболее низкий порядок у генератора  $s_3$ , включающего один член. С его помощью убирается вклад  $h_6$  в эффективный гамильтониан. Следующими идут два независимых члена генератора  $s_7$ . С их помощью убираются оба члена во вкладе  $h_{10}$ . Далее нетрудно показать, что с помощью членов генератора  $s_{9+2n}$  убираются все члены вклада  $h_{12+2n}$ . Следовательно, оператор  $h$  не только не ведет к расщеплению энергетических уровней, но и не меняет вид их зависимости от квантовых чисел. Этот вывод сохраняется для всех жестких молекул без стереоизомерии.

Наблюдаемые качественные эффекты проявления слабых взаимодействий связаны только с отсутствием определенного поведения волновых функций стационарных состояний относительно операции инверсии  $i$ . В частности, это приводит к вращению плоскости поляризации электромагнитного излучения. Хотя эффект мал, его удалось измерить для оптических атомных переходов [116]. Заметим, что выражение (25.28) позволяет получить зависимость этого эффекта от квантовых чисел вращательного состояния.

#### 25.4. Молекулы нитрометана $\text{CH}_3\text{NO}_2$ и толуола $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

Данный раздел является дополнением к главам 10, 11 и разделу 14.8 в вопросе о влиянии геометрии равновесной конфигурации на спектр нежесткой молекулы. В них рассматривались следующие варианты: 1) геометрии равновесных конфигураций различаются настолько сильно, что их точечные группы неизоморфны (переход от молекулы этилена к молекуле аллена); 2) различие в геометрии равновесных конфигураций приводит к разным, но изоморфным точечным группам (переход от шахматной конфигурации к затененной в молекуле диметилацетилена). Здесь на примере нежестких молекул нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и толуола  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  в основном электронном состоянии рассматривается вариант, когда точечная группа при изменении геометрии равновесной конфигурации сохраняется. Изложение основывается на работе [117].

Нежесткие молекулы  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  в основном электронном состоянии обладают однотипной внутренней динамикой, что обусловлено большим сходством

в геометрии их равновесных конфигураций. В равновесных конфигурациях обеих молекул метильный волчок  $\text{CH}_3$  отвечает точечной группе  $c_{3v}$ , а связанная с ним структура ( $\text{NO}_2$  в молекуле нитрометана и  $\text{C}_6\text{H}_5$  в молекуле толуола) плоская и отвечает точечной группе  $c_{2v}$ , причем оси  $c_3$  и  $c_2$  лежат на одной прямой (см., например, [8, 118, 119]). Связанную с молекулой ПСК выберем так, что ось  $z$  совпадает с этой прямой, а плоскость  $yz$  — с одной из плоскостей симметрии группы  $c_{3v}$ . Нежесткие движения представляются в виде торсионных движений двух частей молекулы вокруг оси  $z$  относительно друг друга. При этом торсионный барьер довольно мал ( $2,1 \text{ см}^{-1}$  для молекулы нитрометана и  $4,9 \text{ см}^{-1}$  для молекулы толуола). Рассматривается два варианта геометрии равновесных конфигураций. В первом структура  $\text{NO}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$  лежит в плоскости  $yz$  (затененная конфигурация), а во втором — в плоскости  $xz$  (шахматная конфигурация). В обоих вариантах равновесная конфигурация отвечает точечной группе  $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . На рис. 25.1 показана шахматная конфигурация молекулы нитрометана. Для перехода к затененной конфигурации необходимо один из волчков повернуть вокруг оси  $z$  на угол  $\pi/2$ . Заметим, что в случае равновесной шахматной конфигурации вершине торсионного барьера соответствует затененная конфигурация и наоборот.

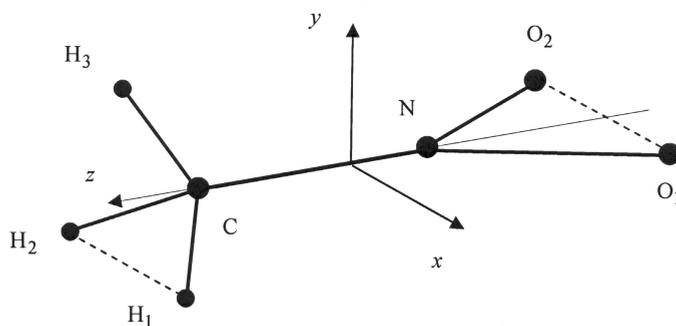


Рис. 25.1. Шахматная конфигурация молекулы нитрометана

Для описания торсионно-вращательного спектра этих молекул вводится эффективный гамильтониан [8, 118, 119], зависящий от переменных конфигурационного пространства из трех углов Эйлера и торсионного угла. При этом ключевым является требование инвариантности гамильтониана относительно преобразований  $MS$ -группы  $G_{12}$ . Поскольку эта группа не имеет информации о геометрии молекулы и не различает затененную и шахматную конфигурации, то наблюдаемые свойства симметрии внутренней динамики не могут быть использованы для выбора одной из них. Правда здесь некоторым дополнительным указанием можно считать тот факт [118, 119], что в зависимости от варианта меняется эффективность описания экспериментальных данных. Но это уже выходит за рамки методов симметрии. В настоящем разделе показывается, что правильный выбор равновесных конфигураций молекул нитрометана и толуола на основе анализа наблюдаемых свойств симметрии внутренней динамики все-таки возможен. Однако для этого требуется рас-

смотреть изотопически искаженные формы данных молекул, в описании внутренней динамики которых появляются неинвариантные группы. То есть группы более широкие, чем группа симметрии гамильтониана. Естественно, MS-группа не может быть использована для этой цели, так как по определению является группой симметрии гамильтониана.

Рассмотрим изотопически симметричную форму  $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{C}_6\text{H}_5$  молекулы толуола с затененными равновесными конфигурациями. Так как спин ядра  $^{12}\text{C}$  равен нулю, то можно учитывать только перестановки ядер H. Тогда для жесткой молекулы группу перестановок достаточно записать в виде  $\pi_2$ . Сшивая ее с точечной группой  $C_S$  (необходимые корреляции даны в табл. 25.2), получаем для разрешенных мультиплетов жесткой молекулы

$$64A', 192A'' \quad (25.31)$$

Мультиплеты формируются из волновых функций отдельных типов движений полнотью аналогично (9.7). В итоге получаем классификацию уровней энергии жесткой молекулы в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в первых двух колонках рис. 25.2. Инверсионные дублеты не расщеплены, и реальная структура уровней описывается вращательной подгруппой  $C_2$  группы  $C_S \times C_i$ .

Таблица 25.2

**Корреляции для молекулы толуола  
с затененными равновесными конфигурациями**

$C_S$	$\pi_2$	$D_2$	$C_2$	$C_S \times C_i$	$c_{3v}$	$\pi_3$	$c_2 \times c_S$	$\pi_2 \times \pi_2$
$A'$	[2]	$A, B_3$	$A$	$A^{(+)}, A^{(-)}$	$A_1$	[3]	$A \times A'$	$[2] \times [2], [1^2] \times [1^2]$
$A''$	[1 <sup>2</sup> ]	$B_1, B_2$	$B$	$A^{(-)}, A^{(+)}$	$E$	[21]	$B \times A'$	$[2] \times [1^2], [1^2] \times [2]$
					$A_2$	[1 <sup>3</sup> ]		

$C_2$	$H_6$	$C_S$	$c_{3v} \times c_2 \times c_S$	$c_{3v} \times c_S \times C_i$	$H_6$
$A$	$A_1, E$	$A'$	$A_1 \times A \times A', A_1 \times B \times A', E \times A \times A', E \times B \times A'$	$(A_1 \times A')^{(+)}, (A_2 \times A')^{(-)}$	$A_1$
$B$	$A_2, E$	$A''$	$A_2 \times A \times A', A_2 \times B \times A', E \times A \times A', E \times B \times A'$	$(A_1 \times A')^{(-)}, (A_2 \times A')^{(+)}$	$A_2$
				$(E \times A')^{(\pm)}$	$E$

Примечание. Для групп перестановок указываются координатные схемы Юнга.

Торсионное движение учитывается расширенной точечной группой

$$G_{24} = c_{3v} \times c_{2v} \quad (25.32)$$

Здесь группы  $c_{3v}$  и  $c_{2v}$  характеризуют метильный волчок и плоскую структуру  $\text{C}_6\text{H}_5$ . В дальнейшем группу  $c_{2v}$  будем записывать как  $c_2 \times c_S$ , где  $c_2 = (E, c_2^{(z)})$  и  $c_S = (E, \sigma^{(yz)})$ . Группу перестановок ядер H для нежесткой молекулы достаточно выбрать в виде  $\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_2$ . Сшивая ее с группой  $G_{24}$ , имеем для разрешенных мультиплетов нежесткой молекулы

$$80(A_2 \times A \times A'), 48(A_2 \times B \times A'), 40(E \times A \times A'), 24(E \times B \times A'). \quad (25.33)$$

Теперь из сшивки геометрических групп  $G_{24}$  и  $C_S$  получим картину расщеплений уровней жесткой молекулы при учете торсионного движения, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в третьей колонке на рис. 25.2. Так как торсионное движение в группе  $G_{24}$  задается вращательными преобразованиями подгруппы  $c_3 \times c_2$ , инверсионные дублеты остаются нерасщепленными и реальная структура уровней описывается полной вращательной подгруппой  $H_{12}$  группы  $G_{24} \times C_i$ :

$$H_{12} = (c_3 \wedge C_2) \times c_2 = H_6 \times c_2. \quad (25.34)$$

Представления группы  $H_6$  будут обозначаться аналогично изоморфной ей группе  $c_{3v}$ . Отметим, что для одномерных состояний в группе  $H_6$  один из уровней инверсионного дублета отсутствует из-за запрета спиновой схемы Юнга [1<sup>3</sup>] группы  $\pi_3$ .

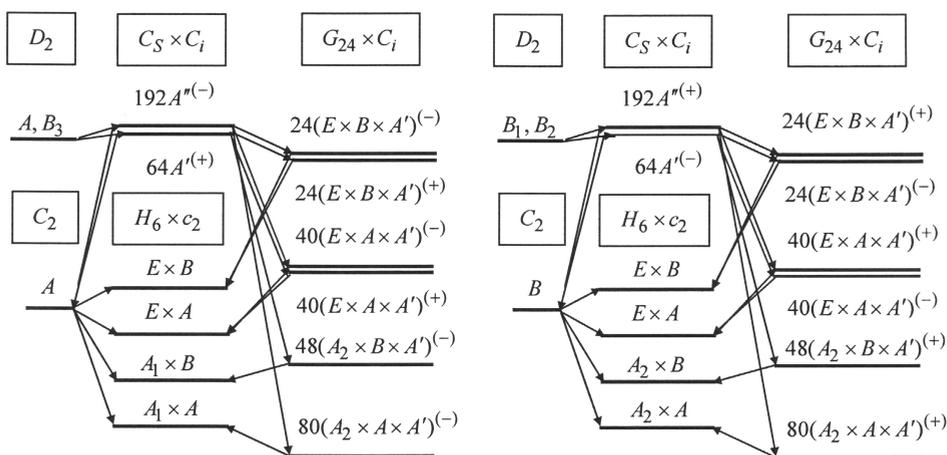


Рис. 25.2. Классификация уровней энергии изотопически симметричной формы молекулы толуола с затененными равновесными конфигурациями

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к координатной схеме Юнга  $[3] \times [2] \times [2]$  группы  $\pi_3 \times \pi_2 \times \pi_2$  и, как следствие, имеет тип  $A_1 \times A \times A'$  группы  $G_{24}$ . Переходя далее к группе  $H_{12}$ , имеем типы  $A_1 \times A$  и  $A_2 \times A$ , относящиеся соответственно к физическим величинам, инвариантным по отношению к операции  $i$  и меняющим знак при ее действии. В частности, для гамильтониана получаем тип  $A_1 \times A$ , а для электродипольного момента — тип  $A_2 \times A$ . В результате электродипольные правила отбора принимают вид

$$A_1 \times A \leftrightarrow A_2 \times A, \quad E \times A \leftrightarrow E \times A, \quad A_1 \times B \leftrightarrow A_2 \times B, \quad E \times B \leftrightarrow E \times B. \quad (25.35)$$

Анализ молекулы толуола с шахматными равновесными конфигурациями немного отличается от уже рассмотренного варианта. Теперь для жесткой молекулы группу перестановок ядер  $H$  необходимо записать в виде  $\pi_2 \times \pi_2 \times \pi_2$ . Сшивая ее с

точечной группой  $C_S$  (дополнительные корреляции даны в табл. 25.3), получаем для разрешенных мультиплетов жесткой молекулы

$$112A', 144A'' \quad (25.36)$$

По сравнению с (25.31) изменились ядерные статистические веса уровней в нерасщепленных инверсионных дублетах, однако общий ядерный статистический вес дублета сохранился. Расширенная точечная группа осталась прежней, но вид разрешенных мультиплетов нежесткой молекулы частично меняется:

$$80(A_2 \times A \times A'), 48(A_2 \times B \times A''), 40(E \times A \times A'), 24(E \times B \times A''). \quad (25.37)$$

Получаемая с учетом этих изменений классификация уровней энергии показана на рис. 25.3 для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ . Из сравнения рис. 25.2 и 25.3 хорошо видно, что классификация уровней в рамках группы  $H_{12}$  не зависит от выбора геометрии равновесных конфигураций. В том числе сохраняются и ядерные статистические веса инверсионных дублетов, соответствующих отдельным уровням в группе  $H_{12}$ .

Также не зависят от этого выбора и допустимые представления группы  $H_{12}$  для эффективных операторов физических величин. Таким образом, наблюдаемые свойства симметрии внутренней динамики изотопически симметричной формы нежесткой молекулы толуола не позволяют сделать выбор между вариантами с затененными и шахматными равновесными конфигурациями.

Этот вывод является естественным, поскольку рассматриваемые варианты равновесных конфигураций одинаковы по свойствам симметрии. Но оказывается, ситуация изменяется, если перейти к такой изотопически искаженной форме молекул, в которой нарушается группа симметрии  $c_{2v}$  плоской структуры  $C_6H_5$  молекулы толуола (или  $NO_2$  молекулы нитрометана). Хотя расширенная точечная группа становится при этом неинвариантной группой, наблюдаемые свойства симметрии внутренней динамики позволяют сделать однозначный выбор.

Таблица 25.3

**Дополнительные корреляции для молекулы толуола  
с шахматными равновесными конфигурациями**

$C_S$	$\pi_2$	$c_2 \times c_S$	$\pi_2 \times \pi_2$
$A'$	$[2] \times [2] \times [2], [2] \times [1^2] \times [1^2], [1^2] \times [2] \times [1^2], [1^2] \times [1^2] \times [2]$	$A \times A'$	$[2] \times [2], [1^2] \times [1^2]$
$A''$	$[2] \times [2] \times [1^2], [2] \times [1^2] \times [2], [1^2] \times [2] \times [2], [1^2] \times [1^2] \times [1^2]$	$B \times A''$	$[2] \times [1^2], [1^2] \times [2]$

$C_S$	$c_{3v} \times c_2 \times c_S$	$c_{3v} \times c_S \times C_i$	$H_6$
$A'$	$A_1 \times A \times A', A_1 \times B \times A'', E \times A \times A', E \times B \times A''$	$(A_1 \times A'')^{(-)}, (A_2 \times A'')^{(+)}$	$A_1$
$A''$	$A_2 \times A \times A', A_2 \times B \times A'', E \times A \times A', E \times B \times A''$	$(A_1 \times A'')^{(+)}, (A_2 \times A'')^{(-)}$	$A_2$
		$(E \times A'')^{(\pm)}$	$E$

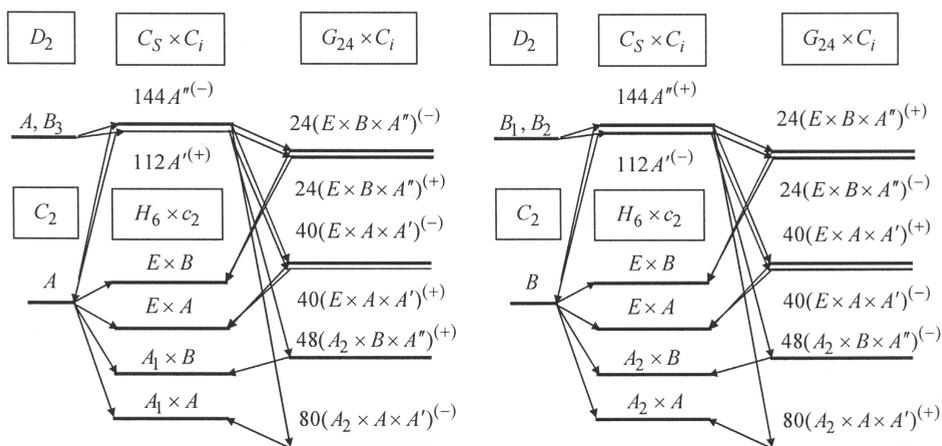


Рис. 25.3. Классификация уровней энергии изотопически симметричной формы молекулы толуола с шахматными равновесными конфигурациями

Изложение проведем на примере изотопически искаженной формы  $\text{CH}_3\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  молекулы нитрометана. Рассмотрим сначала вариант с затененными равновесными конфигурациями. Точечная группа сохраняется в виде  $C_5$ . Сшивая ее с группой  $\pi_2$ , получаем для разрешенных мультиплетов жесткой молекулы

$$2A', 6A'', \quad (25.38)$$

где ядерные статистические веса даются без учета вклада спина ядра азота. Эти мультиплеты формируются из волновых функций отдельных типов движений согласно (9.7). В итоге получаем классификацию уровней энергии жесткой молекулы в произвольном вибронном состоянии, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в первых двух колонках рис. 25.4.

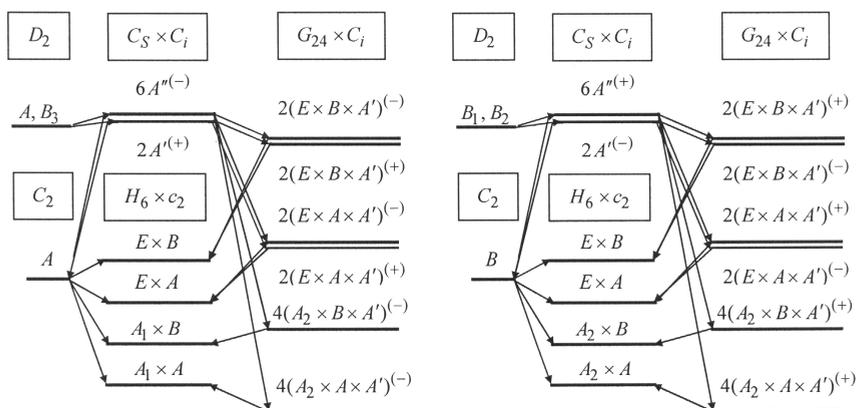


Рис. 25.4. Классификация уровней энергии изотопически искаженной формы молекулы нитрометана с затененными равновесными конфигурациями

Описание внутренней динамики нежесткой формы  $\text{CH}_3\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  молекулы нитрометана будет строиться как искажение описания ее изотопически симметричной формы (см. раздел 18.1). То есть расширенная точечная группа  $G_{24}$  используется как неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $G_H = c_{3v} \times c_S$ . Это принципиально, так как позволяет ввести само понятие торсионного движения как искаженный аналог такого движения в симметричной форме. Заметим, что в искаженной форме с затененными равновесными конфигурациями торсионное движение связывает в том числе энергетически неэквивалентные минимумы эффективного потенциала взаимодействия ядер (неэквивалентные минимумы связывает операция  $c_2^{(z)}$  неинвариантной группы  $c_2$ ).

Группу перестановок тождественных ядер достаточно записать в виде  $\pi_3 \times \pi_1 \times \pi_1$ , где  $\pi_1 \times \pi_1$  относится к ядрам  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , спин которых равен нулю (для изотопически симметричной формы молекулы нитрометана с ядрами  $^{16}\text{O}$  или  $^{18}\text{O}$  ядерные статистические веса мультиплетов, относящихся к  $B$ -типу в группе  $c_2$ , обращаются в нуль, что приводит к запрету половины уровней в энергетическом спектре). Так как сшивка групп  $\pi_3 \times \pi_1 \times \pi_1$  и  $G_{24}$  сводится к сшивке групп  $\pi_3 \times \pi_1 \times \pi_1$  и  $G_H$ , то разрешенные мультиплеты нежесткой молекулы имеют вид

$$4(A_2 \times A \times A'), 4(A_2 \times B \times A'), 2(E \times A \times A'), 2(E \times B \times A'). \quad (25.39)$$

Сшивая геометрические группы  $G_{24}$  и  $C_S$ , получаем картину расщеплений уровней жесткой молекулы при учете торсионного движения, показанную для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  в третьей колонке на рис. 25.4. Описывающая реальную структуру уровней группа  $H_{12}$  также является неинвариантной группой с подгруппой симметрии гамильтониана  $H_6$ . Поскольку вырожденные неприводимые представления группы  $H_{12}$  не распадаются на представления меньшей размерности при редукции на подгруппу  $H_6$ , каждое неприводимое представление группы  $H_{12}$  отвечает лишь одному энергетическому уровню.

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится к координатной схеме Юнга  $[3] \times [1] \times [1]$  группы  $\pi_3 \times \pi_1 \times \pi_1$  и, как следствие, к представлениям

$$A_1 \times A \times A', A_1 \times B \times A' \quad (25.40)$$

группы  $G_{24}$ . Переходя далее к группе  $H_{12}$ , имеем представления

$$A_1 \times A, A_1 \times B \quad (25.41)$$

для физических величин, инвариантных по отношению к операции  $i$ , и представления

$$A_2 \times A, A_2 \times B \quad (25.42)$$

для величин, меняющих знак при действии операции  $i$ . В частности, для гамильтониана получаем представления (25.41), а для электродипольного момента — представления (25.42). Наличие для гамильтониана несимметричного представления

обусловлено тем, что группа  $H_{12}$  является неинвариантной. Электродипольные правила отбора принимают вид

$$(A_1 \times A, A_1 \times B) \leftrightarrow (A_2 \times A, A_2 \times B), (E \times A, E \times B) \leftrightarrow (E \times A, E \times B). \quad (25.43)$$

Описание изотопически искаженной формы  $\text{CH}_3\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  молекулы нитрометана с шахматными равновесными конфигурациями будет строиться как искажение описания ее изотопически симметричной формы уже с приближения жесткой молекулы. То есть точечная группа  $C_S$  рассматривается как неинвариантная группа с подгруппой симметрии гамильтониана  $C_1$ . В результате для мультиплетов точечной группы имеем

$$8A', 8A''. \quad (25.44)$$

Подгруппой симметрии гамильтониана в неинвариантной расширенной точечной группе  $G_{24}$  является теперь группа  $G'_H = c_{3v} \times c'_S$ , где  $c'_S = (E, \sigma^{(xz)})$ . Поэтому разрешенные мультиплеты нежесткой молекулы имеют вид

$$4(A_2 \times A \times A'), 4(A_2 \times B \times A''), 2(E \times A \times A'), 2(E \times B \times A''). \quad (25.45)$$

Полученная классификация уровней энергии изотопически искаженной формы  $\text{CH}_3\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  с шахматными равновесными конфигурациями для  $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$  показана на рис. 25.5. Реальная структура уровней энергии по-прежнему описывается неинвариантной группой  $H_{12}$ , однако по-другому выглядит ее подгруппа симметрии гамильтониана:

$$H'_6 = c_3 \wedge V_2, \quad (25.46)$$

где  $V_2 = [E \times E, (\sigma^{(yz)} \times \sigma^{(xz)})_i] = (E \times E, c_2^{(x)} \times c_2^{(y)})$ , причем левые и правые элементы действуют соответственно на структуры  $\text{CH}_3$  и  $\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . В отличие от представления в (25.34) для группы  $H_6$  нетривиальный элемент фактор-группы в (25.46) не является вращением молекулы как целого. Так как вырожденные неприводимые представления группы  $H_{12}$  не распадаются на представления меньшей размерности и при редукции на подгруппу  $H'_6$ , каждое неприводимое представление группы  $H_{12}$  снова отвечает лишь одному энергетическому уровню.

Эффективный оператор любой координатной физической величины относится теперь в группе  $G_{24}$  к представлениям

$$A_1 \times A \times A', A_1 \times B \times A''. \quad (25.47)$$

Переходя к группе  $H_{12}$ , имеем представления

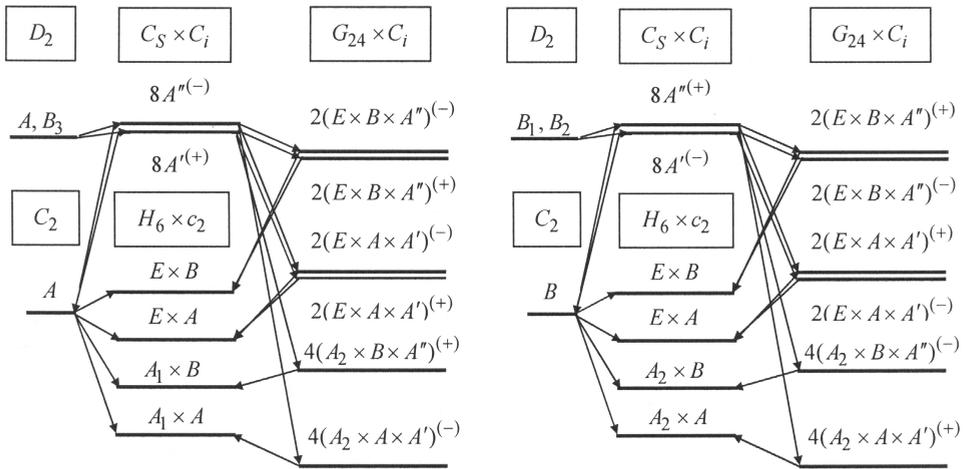
$$A_1 \times A, A_2 \times B \quad (25.48)$$

для физических величин, инвариантных по отношению к операции  $i$ , и представления

$$A_2 \times A, A_1 \times B \quad (25.49)$$

для величин, меняющих знак при действии операции  $i$ . То есть для гамильтониана получаем представления (25.48), а для электродипольного момента — представления (25.49). В результате электродипольные правила отбора имеют вид

$$(A_1 \times A, A_2 \times B) \leftrightarrow (A_2 \times A, A_1 \times B), (E \times A, E \times B) \leftrightarrow (E \times A, E \times B). \quad (25.50)$$



**Рис. 25.5.** Классификация уровней энергии изотопически искаженной формы молекулы нитрометана с шахматными равновесными конфигурациями

Из сравнения рис. 25.4 и 25.5 хорошо видно, что классификация уровней в рамках группы  $H_{12}$  для изотопически искаженной формы также не зависит от выбора геометрии равновесных конфигураций. Но связанные с искажением дополнительные вклады в эффективные операторы физических величин при изменении выбора меняют типы симметрии в группе  $H_{12}$ . В частности, это приводит к изменению правил отбора для появляющихся в связи с искажением дополнительных электродипольных переходов. Поэтому наиболее интересны дополнительные вклады в эффективный оператор электродипольного момента.

Построим торсионно-вращательное функциональное пространство в основном колебательном состоянии. Фактически нужно найти разбиение базисных ортов этого пространства по неприводимым представлениям группы  $H_{12} = H_6 \times c_2$ . Поскольку торсионное движение задается преобразованиями подгруппы  $c_3 \times c_2$ , полный набор базисных торсионных ортов записывается в виде

$$(|0\rangle, |\pm 1\rangle) \times (|A\rangle, |B\rangle). \tag{25.51}$$

Здесь орты  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  определяются тремя неприводимыми представлениями группы  $c_3$ :

$$c_3^1 |0\rangle = |0\rangle, \quad c_3^1 |\pm 1\rangle = \epsilon^{\pm 1} |\pm 1\rangle \tag{25.52}$$

с  $\epsilon = \exp(2\pi i / 3)$ , а орты  $|A\rangle, |B\rangle$  — двумя неприводимыми представлениями группы  $c_2$ :

$$c_2^{(z)} |A\rangle = |A\rangle, \quad c_2^{(z)} |B\rangle = -|B\rangle. \tag{25.53}$$

Для действия элементов фактор-группы  $C_2$  имеем

$$C_2^{(x)}|0\rangle = a|0\rangle, \quad C_2^{(x)}|1\rangle = b|1\rangle, \quad (25.54)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . На вращательные функции  $|J, k\rangle$  в группе  $H_{12}$  действуют лишь вращения молекулы как целого группы  $C_2$ . В итоге вращательные функции, принадлежащие представлениям  $A$  и  $B$  группы  $C_2$ , относятся соответственно к представлениям  $A_1$  и  $A_2$  группы  $H_6$ .

Разбиение базисных торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы  $H_6$  совпадает с разбиением в табл. 9.3 для молекулы метанола  $\text{CH}_3\text{COH}$  в основном колебательном состоянии. Для перехода к группе  $H_{12}$  необходимо просто умножить орты этого разбиения на  $|A\rangle, |B\rangle$ .

Построенный на основе оператора координатного спина  $\mathbf{e}$  полный набор самосопряженных операторов в пространстве ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  совпадает с таковым для молекулы метанола в табл. 9.4. Полный набор самосопряженных операторов в пространстве ортов  $|A\rangle, |B\rangle$  строится на основе оператора координатного спина  $\mathbf{\sigma}$ , компоненты которого в двумерном пространстве записываются в виде (7.29) через матрицы Паули. Будем считать, что орты  $|A\rangle, |B\rangle$  являются собственными функциями оператора  $\sigma_3$ . Учитывая поведение этих ортов относительно преобразований группы  $c_2$  и операции обращения времени:

$$\begin{aligned} c_2^{(z)}|A\rangle &= |A\rangle, \quad c_2^{(z)}|B\rangle = -|B\rangle, \\ T|A\rangle &= |A\rangle, \quad T|B\rangle = |B\rangle, \end{aligned} \quad (25.55)$$

нетрудно получить, что оператор  $\sigma_3$  относится к  $A$ -типу и является  $t$ -четным, а операторы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — к  $B$ -типу и являются соответственно  $t$ -четным и  $t$ -нечетным. Кроме операторов  $\sigma_k$ , в полный набор самосопряженных операторов в двумерном пространстве входит также полносимметричный единичный оператор  $I$ .

Компонента  $\mu_\alpha$  оператора электродипольного момента на ось  $\alpha$  НСК записывается в виде (8.62), где параметры  $\hat{d}^{(i)}$  зависят от торсионных операторов. Направляющие косинусы относятся к следующим представлениям группы  $H_6$ :

$$\lambda_{\alpha x} \rightarrow A_1, \quad (\lambda_{\alpha y}, \lambda_{\alpha z}) \rightarrow A_2. \quad (25.56)$$

Нам интересны только связанные с изотопическим искажением дополнительные вклады в выражение (25.56), причем будем пренебрегать в них зависимостью от операторов углового момента. Тогда в варианте с затененными равновесными конфигурациями

$$\mu_\alpha = \lambda_{\alpha y} (d_1^{(y)} I + d_2^{(y)} e_3^2) \sigma_1 + \lambda_{\alpha z} (d_1^{(z)} I + d_2^{(z)} e_3^2) \sigma_1, \quad (25.57)$$

где  $d_k^{(i)}$  — вещественные феноменологические константы. В группе  $D_2$  такие электродипольные переходы относятся к типам  $(A, B_3) \leftrightarrow (B_1, B_2)$ . Соответственно в варианте с шахматными равновесными конфигурациями

$$\mu_{\alpha} = \lambda_{\alpha x} (d_1^{(x)} I + d_2^{(x)} e_3^2) \sigma_1 \quad (25.58)$$

и электродипольные переходы в группе  $D_2$  относятся к типам  $A \leftrightarrow B_3$ ,  $B_1 \leftrightarrow B_2$ . То есть полученные главные члены в связанных с изотопическим искажением дополнительных вкладах в выражение для электродипольного момента приводят к принципиально различным правилам отбора в вариантах с затененными и шахматными равновесными конфигурациями.

Таким образом, переход к изотопически искаженной форме нежесткой молекулы позволяет на основе наблюдаемых свойств симметрии внутренней динамики сделать правильный выбор равновесных конфигураций нежесткой молекулы в случае, когда различные возможные геометрии таких конфигураций в ее изотопически симметричной форме отвечают одной и той же точечной группе.

### 25.5. Некоторые выводы

1. На примере спин-вращательных взаимодействий в молекуле метана  $\text{CH}_4$  показано, что методы цепочки групп дают возможность достаточно просто строить описание сверхтонких взаимодействий в жестких молекулах. Но наиболее важно, что такое рассмотрение сверхтонких взаимодействий нетрудно распространить на нежесткие молекулы.

2. Методы цепочки групп позволяют легко строить поправки в описание внутримолекулярной динамики, обусловленные нарушением четности стационарных состояний вследствие слабых взаимодействий. Хотя рассмотрение проводилось на примерах жестких молекул, данные методы позволяют без каких-либо проблем учитывать такие поправки и в случае нежестких молекул.

3. Нежесткие молекулы нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и толуола  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  в основном электронном состоянии обладают однотипной внутренней динамикой. При этом имеется два варианта для геометрии их равновесных конфигураций, причем оба отвечают одной и той же точечной группе. Тем не менее правильный выбор равновесных конфигураций этих молекул на основе анализа наблюдаемых свойств симметрии внутренней динамики все-таки возможен. Для этого требуется рассмотреть изотопически искаженные формы данных молекул, описание внутренней динамики которых строится с помощью инвариантных групп, то есть групп более широких, чем группа симметрии гамильтониана. Естественно, MS-группа не может быть использована для этой цели, так как по определению является группой симметрии гамильтониана.

## *Заключение*

Независимо от используемых методов расчета дискретного спектра молекулярной системы (аналитических или численных) принципиально необходимым первым этапом является построение методами симметрии классификации ее стационарных состояний (!). Развитие методов симметрии в описании внутримолекулярной динамики можно разделить на три этапа. Первый этап связан с использованием для описания внутренней динамики жесткой молекулы ее точечной группы. Сначала данная группа появилась в классификации молекулярных колебаний молекулы [120], а затем стала применяться для классификации ее дискретного спектра. Такая классификация для ряда жестких нелинейных молекул в полносимметричном электронно-колебательном состоянии была впервые корректно построена в наиболее раннем издании «Квантовая механика. Нерелятивистская теория» [55] курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица. Существенно, что там правильно рассматривается поведение молекулярных мультиплетов по отношению к операции пространственной инверсии, тогда как в известной книге Г. Герцберга [121] это рассмотрение ошибочно. На втором этапе развит подход к классификации спектра жестких и нежестких молекул на основе CNPI-группы. Пионерской была работа [20], а современному состоянию посвящена монография [8]. В данном подходе полагается, что геометрическая группа не может характеризовать симметрию полного внутреннего движения, а эффективность описания дискретного спектра жесткой молекулы на основе точечной группы трактуется как случайная и объясняется изоморфностью этой группы с правильной не геометрической группой симметрии. Налицо полное идеологическое несоответствие с предыдущим этапом. Третий этап связан с подходом к описанию внутренней динамики жестких и нежестких молекул на основе цепочки групп симметрии, в которую входят и геометрические группы. Поэтому данный этап включает результаты в [55] как узкий частный случай. Первым обзором является [15]. Наиболее важно, что впервые описание внутренней динамики жестких и нежестких молекул строится исходя только из принципов симметрии. То есть можно говорить о замкнутой формулировке качественной внутримолекулярной динамики. Согласно этому подходу наличие у молекулы вращательного движения системы как целого связано с тем, что она является некоторой структурой (микрорекристаллом) с принципиально коллективными внутренними движениями частиц. Симметрию этого микрорекристалла характеризует неявная внутренняя геометрическая группа. Оказывается, ввести в описание само понятие структуры молекулы удается только в приближении БО. С его помощью делается переход от рассмотрения молекулы с неявной внутренней геометрической симметрией к рассмотрению для одного электронного состояния уже с явной симметрией и строится правильное конфигурационное пространство внутренних коллективных движений молекулы для этой ограниченной области описания. При этом необходимо позаботиться о правильном

выборе явной симметрии, что приводит к проблеме эмпирического поиска геометрической группы. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях данная группа совпадает с точечной группой их единственной равновесной конфигурации. Но симметрия этой конфигурации является лишь элементарным следствием симметрии внутренней динамики (а не наоборот, как это часто утверждается), и только в указанном простейшем случае эти две симметрии одинаковы.

Фактически приближение БО позволяет для стационарного уравнения Шредингера сформулировать условия, выделяющие физически значимые решения дискретного спектра внутренних коллективных движений на фоне очень большого числа формальных решений. Лишь тогда задача описания спектра внутримолекулярной динамики является поставленной и ее можно решать аналитическими или/и численными методами. Другими словами, приближение БО принципиально необходимо, чтобы формализовать саму постановку такой задачи. Поэтому распространенное мнение, что при достаточных вычислительных ресурсах дискретный спектр молекулы можно получить сугубо численными методами на основе гамильтониана в декартовых координатах, — ошибочно.

При решении методами теории возмущений уравнения Шредингера, описывающего дискретный спектр молекулы, строится цепочка вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка групп симметрии этих моделей. Основные трудности решения связаны с декларативностью рядов теории возмущений, задающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. При этом нужно еще учесть требования симметрии. Однако ситуация кардинально меняется, если рассматривать только свойства симметрии и переходы между моделями задавать сшивками по симметрии. Преимущества такого подхода в первую очередь связаны с тем, что сшивки являются строгими (!). В настоящее время благодаря своим глубоким идеологическим и техническим отличиям он является единственно возможным для решения многих актуальных задач внутренней динамики молекул. Получаемые модели строго описывают все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия интересующих нас типов движения и приводят к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивности переходов между ними. Важно, что корректность моделей ограничивается только правильностью выбора симметрии внутренней динамики. Подчеркнем, что допускаемые симметрией внутренние взаимодействия учитываются полностью, причем независимо от степени их малости. В частности, при этом не используется разделение на приближение БО и поправки к нему.

Все это ведет к серьезным идеологическим и техническим преимуществам по сравнению с подходом на основе CNPI-группы, так как последний игнорирует геометрическую симметрию и для его использования требуется знать явный вид базисных функций гильбертова пространства молекулы, в качестве которых обычно берутся приближенные решения для волновых функций стационарных состояний. То есть свойства симметрии в таком подходе заведомо «вторичны», так как их применение опирается на знание приближенных решений. Реализация преимуществ делит молекулы на две части. Для первой физически корректную класси-

кацию на основе CNPI-группы вообще получить нельзя из-за принципиальных ограничений для такого подхода. Сюда, например, относится широкий класс молекул с нежесткими движениями необменного типа. Для второй классификацию можно получить обоими подходами. Однако методы цепочки групп кардинально упрощают рассмотрение и их преимущество, очевидное уже для жестких молекул, быстро растет с увеличением сложности описания нежестких движений. Более того, применение геометрических симметрий впервые позволило получать для нежестких молекул строгие выражения для эффективных операторов физических величин, и в том числе для эффективного гамильтониана.

Оценивая результаты приложения к описанию нежестких движений в конкретных молекулах, необходимо отметить следующее. Хотя в книге и представлено значительное расширение области работы методов симметрии, все-таки рассмотренные типы нежестких движений соответствуют лишь небольшому срезу в их огромном многообразии. Именно вследствие такого многообразия сейчас трудно представить, как может выглядеть общая схема применения методов симметрии для нежестких молекул. В итоге дальнейшее развитие представляется как распространение области применимости этих методов на отдельные классы молекул с определенными типами нежестких движений. Кроме того, мы почти не касались очень интересного и многообразного круга явлений, связанных с координатным вырождением электронных состояний. В частности, речь идет о следствиях эффекта Яна — Теллера, описание которых представляет весьма серьезную проблему даже для простейшего случая жестких молекул. Другой важной областью, очень кратко представленной в книге, является учет тонких и сверхтонких взаимодействий. Тем не менее широкий круг и значимость полученных новых результатов позволяют оптимистично смотреть на перспективы развития качественной квантовой динамики молекул.



***ПРИЛОЖЕНИЯ***



Таблицы характеров групп перестановок  $\pi_2 + \pi_8$

$\pi_2$	$\{1^2\}$	$\{2\}$
Порядок класса	1	1
[2]	1	1
$[1^2]$	1	-1

$\pi_3$	$\{1^3\}$	$\{12\}$	$\{3\}$
Порядок класса	1	3	2
[3]	1	1	1
[21]	2	0	-1
$[1^3]$	1	-1	1

$\pi_4$	$\{1^4\}$	$\{1^22\}$	$\{13\}$	$\{2^2\}$	$\{4\}$
Порядок класса	1	6	8	3	6
[4]	1	1	1	1	1
[31]	3	1	0	-1	-1
$[2^2]$	2	0	-1	2	0
$[21^2]$	3	-1	0	-1	1
$[1^4]$	1	-1	1	1	-1

$\pi_5$	$\{1^5\}$	$\{1^32\}$	$\{1^23\}$	$\{14\}$	$\{12^2\}$	$\{23\}$	$\{5\}$
Порядок класса	1	10	20	30	15	20	24
[5]	1	1	1	1	1	1	1
[41]	4	2	1	0	0	-1	-1
[32]	5	1	-1	-1	1	1	0
$[31^2]$	6	0	0	0	-2	0	1
$[2^21]$	5	-1	-1	1	1	-1	0
$[21^3]$	4	-2	1	0	0	1	-1
$[1^5]$	1	-1	1	-1	1	-1	1

$\pi_6$	$\{1^6\}$	$\{1^42\}$	$\{1^33\}$	$\{1^24\}$	$\{1^22^2\}$	$\{123\}$	$\{15\}$	$\{24\}$	$\{2^3\}$	$\{3^2\}$	$\{6\}$
Порядок класса	1	15	40	90	45	120	144	90	15	40	120
[6]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[51]	5	3	2	1	1	0	0	-1	-1	-1	-1
[42]	9	3	0	-1	1	0	-1	1	3	0	0
$[41^2]$	10	2	1	0	-2	-1	0	0	-2	1	1
$[3^2]$	5	1	-1	-1	1	1	0	-1	-3	2	0
[321]	16	0	-2	0	0	0	1	0	0	-2	0
$[31^3]$	10	-2	1	0	-2	1	0	0	2	1	-1
$[2^3]$	5	-1	-1	1	1	-1	0	-1	3	2	0
$[2^21^2]$	9	-3	0	1	1	0	-1	1	-3	0	0
$[21^4]$	5	-3	2	-1	1	0	0	-1	1	-1	1
$[1^6]$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1





## Приложение II

## Таблицы характеров точечных групп

Координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  стоят у символов тех неприводимых представлений, согласно которым преобразуются компоненты полярного вектора, причем ось  $z$  обычно выбирается вдоль главной оси симметрии. Комплексно-сопряженные неприводимые представления объединяются фигурной скобкой и обозначаются как одно представление (см. раздел 7.1).

## 1. Дискретные аксиальные группы

$C_1$	$C_2$	$C_s$	$E$ $E$ $E$	$I$ $C_2$ $\sigma$
$A_g$ $A_u \{x, y, z\}$	$A \{z\}$ $B \{x, y\}$	$A' \{x, y\}$ $A'' \{z\}$	1 1	1 -1

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$A \{z\}$	1	1	1
$E \{x, y\}$	$\begin{cases} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 \\ 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{cases}$		

Примечание.  $\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$ ,  $\varepsilon + \varepsilon^2 = -1$ .

$C_{2h}$	$C_{2v}$	$D_2$	$E$ $E$ $E$	$C_2$ $C_2$ $C_2^{(z)}$	$\sigma_h$ $\sigma_v$ $C_2^{(y)}$	$I$ $\bar{\sigma}_v$ $C_2^{(x)}$
$A_g$ $A_u \{z\}$ $B_g$ $B_u \{x, y\}$	$A_1 \{z\}$ $A_2$ $B_2 \{y\}$ $B_1 \{x\}$	$A$ $B_1 \{z\}$ $B_3 \{x\}$ $B_2 \{y\}$	1 1 1 1	1 1 -1 -1	1 -1 -1 1	1 -1 1 -1

$C_{3v}$	$D_3$	$E$ $E$	$2C_3$ $2C_3$	$3\sigma_v$ $3U_2$
$A_1 \{z\}$ $A_2$ $E \{x, y\}$	$A_1$ $A_2 \{z\}$ $E \{x, y\}$	1 1 2	1 1 -1	1 -1 0

Продолжение приложения II

$C_4$		$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$
	$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$
$A \{z\}$	$A$	1	1	1	1
$B$	$B \{z\}$	1	-1	1	-1
$E \{x, y\}$	$E \{x, y\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -i \\ i \end{array} \right.$

$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$
$A$	1	1	1	1	1
$E_1 \{x, y\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \\ \epsilon^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^3 \\ \epsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^4 \\ \epsilon \end{array} \right.$
$E_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^4 \\ \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \\ \epsilon^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^3 \\ \epsilon^2 \end{array} \right.$

Примечание.  $\epsilon = \exp(2\pi i / 5)$ .

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$
$A \{z\}$	1	1	1	1	1	1
$B$	1	-1	1	-1	1	-1
$E_1$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ -\epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\epsilon \\ \epsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ -\epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\epsilon \\ \epsilon^2 \end{array} \right.$
$E_2 \{x, y\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \\ -\epsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ -\epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\epsilon \\ \epsilon^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\epsilon^2 \\ \epsilon \end{array} \right.$

Примечание.  $\epsilon = \exp(2\pi i / 6)$ ,  $\epsilon^2 - \epsilon = -1$ .

$C_{4v}$			$E$	$C_2$	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\bar{\sigma}_v$
	$D_4$		$E$	$C_2$	$2C_4$	$2U_2$	$2\bar{U}_2$
		$D_{2d}$	$E$	$C_2$	$2S_4$	$2U_2$	$2\sigma_d$
$A_1 \{z\}$	$A_1$	$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	$A_2 \{z\}$	$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	$B_2$	$B_1$	1	1	-1	1	-1
$B_2$	$B_1$	$B_2 \{z\}$	1	1	-1	-1	1
$E \{x, y\}$	$E \{x, y\}$	$E \{x, y\}$	2	-2	0	0	0

Продолжение приложения II

$C_{5v}$		$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$
	$D_5$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5U_2$
$A_1 \{z\}$	$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	$A_2 \{z\}$	1	1	1	-1
$E_1 \{x, y\}$	$E_1 \{x, y\}$	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0
$E_2$	$E_2$	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos 4\alpha$	0

Примечание.  $\alpha = 2\pi/5$ .

$D_6$	$C_{6v}$	$D_{3h} = D_3 \times C_2$	$D_{3d} = D_3 \times C_2$	$E$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$	$3\bar{U}_2$
				$E$	$C_2$	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$
				$E$	$\sigma_h$	$2C_3$	$2S_3$	$3U_2$	$3\sigma_v$
				$E$	$I$	$2C_3$	$2S_6$	$3U_2$	$3\sigma_d$
$A_1$	$A_1 \{z\}$	$A'_1$	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1
$A_2 \{z\}$	$A_2$	$A'_2$	$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1
$B_1$	$B_2$	$A''_1$	$A_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1
$B_2$	$B_1$	$A''_2 \{z\}$	$A_{2u} \{z\}$	1	-1	1	-1	-1	1
$E_1 \{x, y\}$	$E_1 \{x, y\}$	$E''$	$E_u \{x, y\}$	2	-2	-1	1	0	0
$E_2$	$E_2$	$E' \{x, y\}$	$E_g$	2	2	-1	-1	0	0

2. Кубические группы и группы икосаэдра

$T$	$E$	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$
$A$	1	1	1	1
$E$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	1	$\epsilon$	$\epsilon^2$
		1	$\epsilon^2$	$\epsilon$
$F \{x, y, z\}$	3	-1	0	0

Примечание.  $\epsilon = \exp(2\pi i / 3)$ .

Окончание приложения II

<i>O</i>		<i>E</i>	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
	<i>T<sub>d</sub></i>	<i>E</i>	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i>	1	1	1	1	1
<i>A<sub>2</sub></i>	<i>A<sub>2</sub></i>	1	1	1	-1	-1
<i>E</i>	<i>E</i>	2	-1	2	0	0
<i>F<sub>1</sub></i> { <i>x, y, z</i> }	<i>F<sub>1</sub></i>	3	0	-1	-1	1
<i>F<sub>2</sub></i>	<i>F<sub>2</sub></i> { <i>x, y, z</i> }	3	0	-1	1	-1

<i>Y</i>	<i>E</i>	$20C_3^1$	$15C_2$	$12C_5^1$	$12C_5^2$
<i>A</i>	1	1	1	1	1
<i>F<sub>1</sub></i> { <i>x, y, z</i> }	3	0	-1	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>F<sub>2</sub></i>	3	0	-1	<i>b</i>	<i>a</i>
<i>D</i>	4	1	0	-1	-1
<i>T</i>	5	-1	1	0	0

Примечание.  $a = (1 + \sqrt{5})/2$ ,  $b = (1 - \sqrt{5})/2$ .

3. Непрерывные аксиальные группы

<i>C<sub>∞</sub></i>	<i>E</i>	<i>C<sub>φ</sub></i>	<i>D<sub>∞</sub></i>		<i>E</i>	$2C_φ$	<i>U<sub>2</sub></i>
<i>A</i> { <i>z</i> }	1	1		<i>C<sub>∞v</sub></i>	<i>E</i>	$2C_φ$	$\sigma_v$
<i>E<sub>1</sub></i> { <i>x, y</i> }	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\exp(iφ)$	<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i> { <i>z</i> }	1	1	1
		$\exp(-iφ)$	<i>A<sub>2</sub></i> { <i>z</i> }	<i>A<sub>2</sub></i>	1	1	-1
<i>E<sub>2</sub></i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\exp(2iφ)$	<i>E<sub>1</sub></i> { <i>x, y</i> }	<i>E<sub>1</sub></i> { <i>x, y</i> }	2	$2 \cos φ$	0
		$\exp(-2iφ)$	<i>E<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>2</sub></i>	2	$2 \cos 2φ$	0
.....			.....	.....	..	.....	.....
<i>E<sub>m</sub></i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\exp(miφ)$	<i>E<sub>m</sub></i>	<i>E<sub>m</sub></i>	2	$2 \cos mφ$	0
		$\exp(-miφ)$	.....	.....	.....	.....	.....

4. Соотношения для получения таблиц характеров некоторых других точечных групп

$$\begin{array}{lll}
 C_{3h} = C_3 \times C_s, & D_{2h} = D_2 \times C_i, & S_6 = C_3 \times C_i, \\
 C_{4h} = C_4 \times C_i, & D_{4h} = D_4 \times C_i, & T_h = T \times C_i, \\
 C_{5h} = C_5 \times C_s, & D_{5h} = D_5 \times C_s, & O_h = O \times C_i, \\
 C_{6h} = C_6 \times C_i, & D_{6h} = D_6 \times C_i, & D_{\infty h} = D_{\infty} \times C_i.
 \end{array}$$

## Приложение III

## Таблицы ядерных статистических весов

 $s = 1/2$ 

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	1/2	2
2	[2]	1	3
	$[1^2]$	0	1
3	[3]	3/2	4
	[21]	1/2	2
4	[4]	2	5
	[31]	1	3
	$[2^2]$	0	1

 $s = 1$ 

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	1	3
2	[2]	0, 2	6
	$[1^2]$	1	3
3	[3]	1, 3	10
	[21]	1, 2	8
	$[1^3]$	0	1
4	[4]	0, 2, 4	15
	[31]	1, 2, 3	15
	$[2^2]$	0, 2	6
	$[21^2]$	1	3

 $s = 3/2$ 

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	3/2	4
2	[2]	1, 3	10
	$[1^2]$	0, 2	6
3	[3]	3/2, 5/2, 9/2	20
	[21]	1/2, 3/2, 5/2, 7/2	20
	$[1^3]$	3/2	4
4	[4]	0, 2, 3, 4, 6	35
	[31]	1 <sup>2</sup> , 2, 3 <sup>2</sup> , 4, 5	45
	$[2^2]$	0, 2 <sup>2</sup> , 4	20
	$[21^2]$	1, 2, 3	15
	$[1^4]$	0	1

 $s = 2$ 

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	2	5
2	[2]	0, 2, 4	15
	$[1^2]$	1, 3	10
3	[3]	0, 2, 3, 4, 6	35
	[21]	1, 2 <sup>2</sup> , 3, 4, 5	40
	$[1^3]$	1, 3	10
4	[4]	0, 2 <sup>2</sup> , 4 <sup>2</sup> , 5, 6, 8	70
	[31]	1 <sup>2</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>3</sup> , 4 <sup>2</sup> , 5 <sup>2</sup> , 6, 7	105
	$[2^2]$	0 <sup>2</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3, 4 <sup>2</sup> , 6	50
	$[21^2]$	1 <sup>2</sup> , 2, 3 <sup>2</sup> , 4, 5	45
	$[1^4]$	2	5

Примечание.  $n$  — число тождественных ядер;  $s$  — спин одного ядра;  $S$  — спин ядер в спиновом состоянии  $[\lambda]$ ;  $\rho^{(\lambda)}$  — ядерный статистический вес.

$s = 5/2$

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	5/2	6
2	[2]	5, 3, 1	21
	[1 <sup>2</sup> ]	4, 2, 0	15
3	[3]	3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 15/2	56
	[21]	1/2, 3/2, (5/2) <sup>2</sup> , (7/2) <sup>2</sup> , 9/2, 11/2, 13/2	70
	[1 <sup>3</sup> ]	3/2, 5/2, 9/2	20
4	[4]	0, 2 <sup>2</sup> , 3, 4 <sup>2</sup> , 5, 6 <sup>2</sup> , 7, 8, 10	126
	[31]	1 <sup>3</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>4</sup> , 4 <sup>3</sup> , 5 <sup>4</sup> , 6 <sup>2</sup> , 7 <sup>2</sup> , 8, 9	210
	[2 <sup>2</sup> ]	0 <sup>2</sup> , 2 <sup>3</sup> , 3, 4 <sup>3</sup> , 5, 6 <sup>2</sup> , 8	105
	[21 <sup>2</sup> ]	1 <sup>2</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>3</sup> , 4 <sup>2</sup> , 5 <sup>2</sup> , 6, 7	105
	[1 <sup>4</sup> ]	4, 2, 0	15

$s = 3$

$n$	$[\lambda]$	$S$	$\rho^{(\lambda)}$
1	[1]	3	7
2	[2]	0, 2, 4, 6	28
	[1 <sup>2</sup> ]	1, 3, 5	21
3	[3]	1, 3 <sup>2</sup> , 4, 5, 6, 7, 9	84
	[21]	1, 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>2</sup> , 4 <sup>2</sup> , 5 <sup>2</sup> , 6, 7, 8	112
	[1 <sup>3</sup> ]	0, 2, 3, 4, 6	35
4	[4]	0 <sup>2</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3, 4 <sup>3</sup> , 5, 6 <sup>3</sup> , 7, 8 <sup>2</sup> , 9, 10, 12	210
	[31]	1 <sup>3</sup> , 2 <sup>3</sup> , 3 <sup>5</sup> , 4 <sup>4</sup> , 5 <sup>5</sup> , 6 <sup>4</sup> , 7 <sup>4</sup> , 8 <sup>2</sup> , 9 <sup>2</sup> , 10, 11	378
	[2 <sup>2</sup> ]	0 <sup>2</sup> , 2 <sup>4</sup> , 3, 4 <sup>4</sup> , 5 <sup>2</sup> , 6 <sup>3</sup> , 7, 8 <sup>2</sup> , 10	196
	[21 <sup>2</sup> ]	1 <sup>3</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>4</sup> , 4 <sup>3</sup> , 5 <sup>4</sup> , 6 <sup>2</sup> , 7 <sup>2</sup> , 8, 9	210
	[1 <sup>4</sup> ]	0, 2, 3, 4, 6	35

## Приложение IV

## Классификация нормальных колебаний жестких молекул

## 1. Нелинейные молекулы

Нелинейная молекула имеет  $3N - 6$  колебательных степеней свободы, где  $N$  — полное число ядер молекулы. В общем случае ее точечная группа может включать повороты, отражения и зеркальные повороты. Для поворота  $C_\varphi$  на угол  $\varphi$  характер полного колебательного представления имеет вид

$$\chi_{\text{кол}}(C_\varphi) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \varphi), \quad (\text{IV.1})$$

где  $N_C$  — число ядер, сохраняющих в равновесной конфигурации свое место при действии операции  $C_\varphi$  (такие ядра лежат на оси поворота). Для единичного элемента  $\varphi = 0$  и  $N_C = N$ . В результате из (IV.1) получаем  $\chi_{\text{кол}}(E) = 3N - 6$ . То есть характер единичного элемента совпадает с полным числом колебательных степеней свободы, что и должно быть. Для зеркального поворота  $S_\varphi$  (поворот вокруг некоторой оси на угол  $\varphi$  и отражение в ортогональной этой оси плоскости) характер полного колебательного представления имеет вид

$$\chi_{\text{кол}}(S_\varphi) = N_S (-1 + 2 \cos \varphi), \quad (\text{IV.2})$$

где  $N_S$  — число ядер, сохраняющих в равновесной конфигурации свое место при действии операции  $S_\varphi$ . Это число может быть только нулем или единицей. Для операции отражения  $\varphi = 0$  и  $\chi_{\text{кол}}(\sigma) = N_\sigma$ , а для операции инверсии  $\varphi = \pi$  и  $\chi_{\text{кол}}(I) = -3N_I$ .

В качестве примера рассмотрим классификацию нормальных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  в основном электронном состоянии. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 8.1) отвечает точечной группе  $C_{2v}$ . Поворот  $C_2$  оставляет на месте ядро O, отражение  $\sigma^{(xz)}$  — все три ядра, а отражение  $\bar{\sigma}^{(yz)}$  — только ядро O. Поэтому для полного колебательного представления получаем

$$\begin{array}{c|cccc} C_{2v} & E & C_2 & \sigma^{(xz)} & \bar{\sigma}^{(yz)} \\ \hline \chi_{\text{кол}} & 3 & 1 & 3 & 1 \end{array},$$

откуда следует, что  $\Gamma_{\text{кол}} \doteq 2A_1 + B_1$ . Равновесная конфигурация молекулы  $\text{NH}_3$  отвечает точечной группе  $C_{3v}$ . Повороты вокруг оси третьего порядка оставляют на месте только ядро N, а отражения — ядро N и одно из ядер H. Поэтому

$$\begin{array}{c|ccc} C_{3v} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline \chi_{\text{кол}} & 6 & 0 & 2 \end{array},$$

откуда следует, что  $\Gamma_{\text{кол}} \doteq 2A_1 + 2E$ .

## 2. Линейные молекулы

Линейная молекула имеет  $3N - 5$  колебательных степеней свободы и может относиться только к точечным группам  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$ . Для молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq (N-1)A_1 + (N-2)E_1. \quad (\text{IV.3})$$

Для молекулы с точечной группой  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_I$  необходимо различать случаи, когда значение  $N$  четно и нечетно. Для  $N = 2m$

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq mA_{1g} + (m-1)(A_{1u} + E_{1g} + E_{1u}), \quad (\text{IV.4})$$

а для  $N = 2m + 1$

$$\Gamma_{\text{кол}} \doteq m(A_{1g} + A_{1u} + E_{1u}) + (m-1)E_{1g}. \quad (\text{IV.5})$$

## Приложение V

## Действие направляющих косинусов на вращательные орты

$$\lambda_{Zz}|J, k, M\rangle = \beta_{1,0}|J+1, k, M\rangle + \beta_{0,0}|J, k, M\rangle + \beta_{-1,0}|J-1, k, M\rangle, \quad (\text{V.1})$$

$$\lambda_{Z+}|J, k, M\rangle = \beta_{1,1}|J+1, k+1, M\rangle + \beta_{0,1}|J, k+1, M\rangle + \beta_{-1,1}|J-1, k+1, M\rangle, \quad (\text{V.2})$$

$$\lambda_{Z-}|J, k, M\rangle = \beta_{1,-1}|J+1, k-1, M\rangle + \beta_{0,-1}|J, k-1, M\rangle + \beta_{-1,-1}|J-1, k-1, M\rangle, \quad (\text{V.3})$$

где  $\lambda_{Z\pm} = \lambda_{Zx} \mp i\lambda_{Zy}$  — повышающий и понижающий операторы по числу  $k$ . Вещественные константы  $\beta_{i,k}$  имеют следующий вид:

$$\beta_{1,0} = \frac{\sqrt{[(J+1)^2 - k^2][(J+1)^2 - M^2]}}{(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}},$$

$$\beta_{0,0} = \frac{kM}{J(J+1)},$$

$$\beta_{-1,0}(J, k, M) = \beta_{1,0}(J-1, k, M),$$

$$\beta_{1,1} = -\frac{\sqrt{(J+k+1)(J+k+2)[(J+1)^2 - M^2]}}{(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}},$$

$$\beta_{0,1} = \frac{\sqrt{(J-k)(J+k+1)M}}{J(J+1)},$$

$$\beta_{-1,1} = \frac{\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J^2 - M^2)}}{J\sqrt{(2J-1)(2J+1)}},$$

$$\beta_{1,-1}(J, k, M) = -\beta_{1,1}(J, -k, M),$$

$$\beta_{0,-1}(J, k, M) = \beta_{0,1}(J, -k, M),$$

$$\beta_{-1,-1}(J, k, M) = -\beta_{-1,1}(J, -k, M).$$

Нетрудно показать, что действие на направляющие косинусы операции  $C_\varphi$  вращения на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$  ПСК дает следующий результат:

$$C_\varphi \lambda_{Zz} C_{-\varphi} = \lambda_{Zz}, \quad C_\varphi \lambda_{Z+} C_{-\varphi} = \exp(-i\varphi) \lambda_{Z+}, \quad C_\varphi \lambda_{Z-} C_{-\varphi} = \exp(i\varphi) \lambda_{Z-}.$$

## Указатель молекулярных систем

Димер аммиака	$(\text{NH}_3)_2$	— глава 21
Димер фтористого водорода	$(\text{HF})_2$	— раздел 16.1
Ион молекулы водорода	$\text{H}_2^+$	— 14.6
Ионные комплексы	$\text{ArH}_3^+$ , $\text{ArD}_3^+$	— 16.2
Ионные комплексы	$\text{ArH}_2\text{D}^+$ , $\text{ArD}_2\text{H}^+$	— 18.7
Карбокатион	$\text{C}_2\text{H}_3^+$	— 16.3
Комплексы типа	$\text{XCO}$	— 17.2
Молекула аллена	$\text{C}_3\text{H}_4$	— 10.1, 10.3, 12.5
Молекула аммиака	$\text{NH}_3$	— 8.1, 13.1, 13.2, 14.2, 14.10, 24.1, 24.2, 24.4, 24.5, приложение IV
Молекула аммиака	$\text{NH}_2\text{D}$	— 18.1
Молекула ацетона	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	— 9.1, 9.5, 14.7
Молекула водорода	$\text{H}_2, \text{D}_2$	— 7.1
Молекула воды	$\text{H}_2\text{O}$	— 8.1, 8.4, 14.3, 14.9, 17.3, 20.1, 20.3; IV
Молекула гидразина	$\text{N}_2\text{H}_4$	— 13.1, 13.4
Молекула диметилацетилена	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$	— 11; 14.8, 14.9
Молекула диметилового эфира	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	— 9.1, 9.5
Молекула изопропанола	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	— 22
Молекула кислорода	$^{16}\text{O}_2$	— 7.1, 8.3
Молекула метана	$\text{CH}_4$	— 8.1, 24.1, 24.3
Молекула метанола	$\text{CH}_3\text{OH}$	— 9.1, 9.2, 14.9, 15.1, 15.2, 20.2, 24.3, 24.4, 24.5
Молекула метанола	$\text{CH}_2\text{DOH}$	— 18.2
Молекула метиламина	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	— 15.1, 15.3
Молекула нитрометана	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	— 25.4
Молекула пентафторида фосфора	$\text{PF}_5$	— 12.1, 12.4, 12.5
Молекула перекиси водорода	$\text{HOOH}$	— 13.1, 13.3, 14.8
Молекула тетрагидрофурана	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	— 18.6
Молекула толуола	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	— 25.4

---

Молекула триметилборана	$B(CH_3)_3$	— 23
Молекула формальдегида	$H_2CO$	— 19.1
Молекула циклобутана	$C_4H_8$	— 12.1, 12.2, 12.5
Молекула циклобутана	1,1- $d_2$	— 18.5
Молекула циклопентана	$C_5H_{10}$	— 15.1, 15.4
Молекула этана	$C_2H_6$	— 8.2, 9.1, 9.3, 14.7, 14.8, 14.9
Молекула этана	$CH_2D-CH_2D$	— 18.3
Молекула этанола	$CH_3CH_2OH$	— 18.4
Молекула этилена	$C_2H_4$	— 8.2, 10.1, 10.2, 12.5
Молекула этилена	$CH_2CD_2$	— 19.2
Молекулы комплексные типа	$L[MX_3]$	— 16.2
Молекулы комплексных гидридов	$LiBH_4, NaBH_4$	— 9.1, 9.4
Молекулы типа	$XPF_4$	— 12.3, 12.5
Молекулы точечной группы	$C_{\infty v}$	— 8.3
Система типа	$HCN/HNC$	— 15.1

## Литература

1. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М. : Наука, 1973. 704 с.
2. *Браун П. А., Киселев А. А.* Введение в теорию молекулярных спектров. Л. : ЛГУ, 1983. 232 с.
3. *Берсукер И. Б., Полингер В. З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М. : Наука, 1983. 336 с.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. М. : Наука, 1989. 768 с.
5. *Каплан И. Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М. : Наука, 1969. 408 с.
6. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М. : Мир, 1981. 453 с.
7. *Эллиот Дж., Добер П.* Симметрия в физике. В 2 т. М. : Мир, 1983. Т. 2. 412 с.
8. *Банкер Ф., Йенсен П.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М. : Мир, 2004. 764 с.
9. *Буренин А. В.* Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики. 3-е изд. Н. Новгород : ИПФ РАН, 2012. 416 с.
10. *Burenin A. V.* Symmetry of intramolecular quantum dynamics. Berlin ; Boston : Walter de Gruyter, 2012. 430 p.
11. *Хамермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М. : Мир, 1966. 588 с.
12. *Вигнер Е.* Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров. М. : ИЛ, 1961. 444 с.
13. *Гельфанд И. М., Минлос Р. А., Шапиро З. Я.* Представления группы вращений и группы Лоренца, их применения. М. : Физматгиз, 1958. 367 с.
14. *Барут А., Рончка Р.* Теория представлений групп и ее приложения. В 2 т. М. : Мир, 1980. Т. 2. 396 с.
15. *Буренин А. В.* Концепция цепочки групп симметрии в теории спектров молекул // УФН. 1993. Т. 163, № 3. С. 87—98.
16. *Буренин А. В.* Качественная внутримолекулярная квантовая динамика // УФН. 1999. Т. 169, № 6. С. 673—685.
17. *Буренин А. В.* Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики // УФН. 2002. Т. 172, № 7. С. 813—836.
18. *Буренин А. В.* О физическом смысле молекулярной точечной группы // УФН. 2006. Т. 176, № 8. С. 847—856.
19. *Буренин А. В.* О значении приближения Борна — Оппенгеймера во внутримолекулярной динамике // УФН. 2010. Т. 180, № 7. С. 745—757.
20. *Longuet-Higgins H. C.* The symmetry groups of nonrigid molecules // Mol. Phys. 1963. V. 6, № 5. P. 445—450.
21. *Dalton B. J.* Nonrigid molecule effects on the rovibronic energy levels and spectra of phosphorous pentafluoride // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, № 11. P. 4745—4762.

22. Грибов Л. А. Полуэмпирика и ab initio : антагонизм или дополнительность? // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 4. С. 688—692.
23. Макушкин Ю. С., Тютерев В. Г. Методы теории возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск : Наука, 1984. 240 с.
24. Берсукер И. Б. Эффект Яна — Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М. : Наука, 1987. 344 с.
25. Jahn H. A., Teller E. Polyatomic molecules with degenerate electronic state. I. Orbital degeneracy // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. V. 161. P. 220—235.
26. Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods / Harmony M. D., Laurie V. W., Kuczkowski R. L., Schwendeman R. H., Ramsay D. A., Lovas F. J., Lafferty W. J., Maki A. G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. V. 8, № 3. P. 619—721.
27. Алиев М. Р. Запрещенные вращательные переходы в молекулах // УФН. 1976. Т. 119. С. 557—572.
28. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.
29. Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М. : Мир, 1977. 511 с.
30. Чаркин О. П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М. : Наука, 1980. 279 с.
31. Groner P. Experimental two-dimensional torsional potential function for methyl internal rotors in acetone // J. Mol. Struct. 2000. V. 550/551. P. 473—479.
32. Myers R. J., Wilson E. B. Application of symmetry principles to the rotation-internal torsion levels of molecules with two equivalent methyl groups // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 186—191.
33. Groner P. Effective rotational Hamiltonian for molecules with two periodic large-amplitude motions // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 4483—4498.
34. Буренин А. В. О разделении торсионного и вращательного движений с молекуле с двумя тождественными волчками. Молекула этилена // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 6. С. 834—840.
35. Буренин А. В. О разделении торсионного и вращательного движений с молекуле с двумя тождественными волчками. Молекула аллена // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 6. С. 841—850.
36. Буренин А. В. О связи классификации энергетических уровней нежесткой молекулы с симметрией ее равновесных конфигураций // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 5. С. 683—688.
37. Буренин А. В. О связи операторов физических величин нежесткой молекулы с симметрией ее равновесных конфигураций // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123, № 1. С. 3—9.
38. Molecular structure and puckering potential function of cyclobutane studied by gas electron diffraction and infrared spectroscopy / Egawa T., Fukuyama T., Yamamoto S., Takabayashi F., Kambara H., Ueda T., Kuchitsu K. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6018—6026.
39. Vogelsanger B., Caminati W., Bauder A. The pure rotational spectrum of cyclobutane- $d_1$  observed by microwave fourier transform spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141, № 1. P. 245—250.
40. Rotational spectrum, dipole moment and ring-puckering potential of cyclobutane-1,1- $d_2$  / Caminati W., Vogelsanger B., Meyer R., Grassi G., Bauder A. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 131. P. 172—184.

41. *Russegger P., Brickmann J.* Quantum dynamics for pseudorotation of  $\text{XPF}_4$  molecules // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66, № 1. P. 1—6.
42. *Мурнаган Ф. Д.* Теория представлений групп. М. : ИЛ, 1950. 485 с.
43. *Kasuya T., Kojima T.* Internal motions of hydrazine // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. P. 364—368.
44. *Tsunekawa S., Kojima T.* Microwave spectrum of hydrazine // *J. Phys. Soc. Japan.* 1980. V. 49. P. 1957—1964.
45. The far infrared spectrum of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . First observation of the staggering of the levels and determination of the *cis* barrier / *Flaud J. M., Camy-Peyret C., Johns J. W. C., Carli B.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91, № 3. P. 1504—1510.
46. *Буренин А. В.* Проблема смешивания стереоизомеров в молекуле гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  // *Оптика и спектроскопия.* 2000. Т. 88, № 1. С. 34—40.
47. *Буренин А. В.* Физически корректные конфигурационные пространства в описании внутренней динамики жесткой молекулы // *Оптика и спектроскопия.* 2019. Т. 127, № 5. С. 730—735.
48. *Polyansky O. L., Tennyson J.* Ab initio calculation of the rotation-vibration energy levels of  $\text{H}_3^+$  and its isotomers to spectroscopic accuracy // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 5056—5064.
49. High-accuracy ab initio rotation-vibration transitions for water / *Polyansky O. L., Graszar A. G., Shirin S. V., Zobov N. F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D. W., Knowles P. J.* // *Science.* 2003. V. 299. P. 539—542.
50. *Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1997. 477 с.
51. *Eckart C.* Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules // *Phys. Rev.* 1935. V. 47. P. 552—558.
52. *Sayvetz A.* The kinetic energy of polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. P. 383—390.
53. Adiabatic Jacobi corrections on the vibrational energy levels of  $\text{H}_2^+$  isotopologues / *Fabri C., Czako G., Tasi G., Csaszar A. G.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. Art. 134314.
54. *Karr J. Ph., Hiliko L.* High accuracy results for the energy levels of the molecular ions  $\text{H}_2^+, \text{D}_2^+$  and  $\text{HD}^+$  to  $J = 2$  // *J. Phys. B.* 2006. V. 39. P. 2095—2105.
55. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. : Гостехтеориздат, 1948. 587 с.
56. *Буренин А. В.* О двузначных волновых функциях в описании внутримолекулярных координатных движений // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125, № 3. С. 318—323.
57. *Hougen J. T.* A group-theoretical treatment of electronic, vibrational, torsional and rotational motions in the dimethylacetylene molecule // *Can. J. Phys.* 1964. Т. 42. P. 1920—1937.
58. *Быков А. Д., Синица Л. Н., Стариков В. И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
59. *Jonas D. M.* Spin statistics : An error in Landau and Lifchitz Quantum Mechanics // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90, № 10. P. 5563—5565.
60. *Жилинский Б. И., Перевалов В. И., Тютерев В. Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск : Наука, 1987. 233 с.

61. *Han S. J., Kang Y. K.* A pseudorotation model and ring-puckering of cyclopentane // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1996. V. 362. P. 243—255.
62. Ring puckering in five-membered rings. I. General Theory / *Harris D. O., Engerholm G. G., Tolman C. A., Luntz A. C., Keller R. A., Kim H., Gwinn W. D.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2438—2445.
63. *Hougen J. T., Ohashi N.* Group theoretical treatment of the planar internal rotation problem in  $(\text{HF})_2$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 109. P. 134—165.
64. *Буренин А. В.* Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики. 2-е изд. Н. Новгород : ИПФ РАН, 2006. 368 с.
65. High resolution rotational spectroscopy of weakly bound ionic clusters:  $\text{ArH}_3^+$ ,  $\text{ArD}_3^+$  / *Bogey M., Bolvin H., Demuyne C., Destombes J. L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 988—991.
66. Tunneling motion in  $\text{ArH}_3^+$  and isotopomers from the analysis of their rotational spectra / *Bogey M., Bolvin H., Demuyne C., Destombes J. L., Eijck B. P.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 4120—4126.
67. *Буренин А. В.* Описание торсионного движения в ионных комплексах  $\text{ArH}_3^+$  и  $\text{ArD}_3^+$  // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 107. С. 244—250.
68. Sub-millimeter-wave spectroscopy of the  $\text{ArH}_3^+$  and  $\text{ArD}_3^+$  ionic complexes / *Baileux S., Bogey M., Bolvin H., Civis S., Cordonnier M., Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Walters A., Coudert L. H.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. P. 130—139.
69. *Набиев Ш. Ш., Суханов Л. П.* Эффекты структурной нежесткости в молекулярных системах // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. 1999. № 8. С. 1415—1441.
70. Potential energy surface and multimode vibrational analysis of  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  / *Sharma A. R., Wu J., Braams B. J., Carter S., Schneider R., Shepler B., Bowman J. M.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. Art. 224306.
71. *Болдырев А. И.* Строение, симметрия и свойства нежестких молекул // *Физическая химия. Современные проблемы* / под ред. Я. М. Колотыркина. М. : Химия, 1988. С. 6—47.
72. *Hougen J. T.* Hydrogen migration tunneling effects in the rotational and vibrational spectrum of protonated acetylene  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 123. P. 197—227.
73. *Cordonnier M., Coudert L. H.* Accounting for tunneling splittings in the rotational spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 178. P. 59—65.
74. *Буренин А. В.* О геометрии внутренней динамики карбокатиона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 106. С. 723—731.
75. *Castillo-Chara J., Lucchese R. R., Bevan J. W.* Differentiation of the ground vibrational and global minimum structures in the  $\text{ArHBr}$  intermolecular complex // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 899—911.
76. Pure rotational spectra of the van der Waals complexes  $\text{NeCO}$ ,  $\text{KrCO}$  and  $\text{XeCO}$  / *Walker K. A., Ogata T. O., Jager W., Gerry M. C. L., Ozier I.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 7519—7530.
77. *Буренин А. В.* Симметрия внутренней динамики и разделение движений для основного изомера молекулы  $\text{LiReO}_4$  // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т. 97, № 2. С. 190—197.

78. Ребане Т. К. Исследование энергии симметричных мезомолекул // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86, № 1. С. 33—41.
79. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of gauche-ethyl alcohol / Pearson J. C., Sastry K. V. L. N., Herbst E., De Lucia F. C. // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 175, № 2. P. 246—261.
80. Gauche-ethyl alcohol: laboratory assignments and interstellar identification / Pearson J. C., Sastry K. V. L. N., Herbst E., De Lucia F. C. // Astrophys. J. 1997. V. 480, № 1, pt. 1. P. 420—431.
81. Буренин А. В. Описание спектра молекулы этанола при учете торсионных движений гидроксила и метильной группы // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. С. 589—595.
82. Мамлеев А. Х., Гундерова Л. Н., Галеев Р. В. Микроволновый спектр и заторможенное псевдовращение тетрагидрофурана // ЖСХ. 2001. Т. 42, № 3. С. 439—445.
83. Ring puckering in five-membered rings. II. The microwave spectrum, dipole moment and barrier to pseudorotation in tetrahydrofuran / Engerholm G. G., Luntz A. C., Gwinn W. D., Harris D. O. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2446—2457.
84. Буренин А. В. Описание торсионного движения в изотопически несимметричных ионных комплексах  $\text{AgH}_2\text{D}^+$  и  $\text{AgD}_2\text{H}^+$  // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108. С. 543—548.
85. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 770 с.
86. Дирак П. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 480 с.
87. Patridge H., Schwenke D. W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618—4639.
88. Global variational calculations of high-resolution rovibrational spectra: isotopic effects, intensity anomalies and experimental confirmations for  $\text{H}_2\text{S}$ , HDS,  $\text{D}_2\text{S}$  molecules / Tyuterev V. G., Regalia-Jarlot L., Shwenke D. W., Tashkun S. A., Borkov Y. G. // Comptes Rendus-Physique. 2004. V. 5. P. 189—199.
89. Глобальное описание микроволновых, инфракрасных и видимых спектров линейных молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в рамках метода эффективных операторов / Перевалов В. И., Тэффо Ж. Л., Люлин О. М., Лободенко Е. И., Сулакшина О. Л., Ташкун С. А., Тютюрев В. Г. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10, № 7. С. 761—785.
90. Nelson D. D., Fraser G. T., Klempner W. Ammonia dimer: A surprising structure // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 6201—6208.
91. Буренин А. В. Классификация энергетических уровней димера аммиака // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. С. 568—572.
92. Буренин А. В. Строгое описание энергетического спектра димера аммиака. I. Учет торсионного и обменного движений // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. С. 188—191.
93. Буренин А. В. Строгое описание энергетического спектра димера аммиака. I. Учет инверсионного движения // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. С. 192—198.
94. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of iso-propanol [ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ] / Maeda A., Medvedev I. R., De Lucia F. C., Herbst E. // Astrophysical J. 2006. V. 166. P. 650—658. Supplement Series.
95. Kondo S., Hirota E. Microwave spectrum and internal rotation of isopropyl alcohol // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. P. 97—107.

96. Буренин А. В. Классификация энергетических уровней молекулы изопропанола // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. С. 208—216.
97. Буренин А. В. Строгое описание энергетического спектра молекулы изопропанола. Учет внутреннего вращения гидроксила // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. С. 911—915.
98. Буренин А. В. Строгое описание энергетического спектра молекулы изопропанола. Учет внутреннего вращения метильных волчков // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. С. 905—910.
99. On the analysis of the gauche-form microwave spectrum of the isopropyl alcohol molecule / Ulenikov O. N., Malikova A. B., Qagar Ch. O., Musaev S. A., Adilov A. A., Mehtiev M. I. // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 145. P. 262—269.
100. Altmann S. L. The symmetry of nonrigid molecules: the Schrodinger supergroup // Proc. R. Soc. A. 1967. V. 298. P. 184—203.
101. Woodman C. M. The symmetry groups of non-rigid molecules as semi-direct products // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 753—780.
102. Watson J. K. G. On the symmetry groups of nonrigid molecules // Mol. Phys. 1971. V. 21. P. 577—585.
103. Altmann S. L. More on the symmetry of nonrigid molecules // Mol. Phys. 1971. V. 21. P. 587—607.
104. Altmann S. L. Induced representation in crystals and molecules. London : Academic Press, 1977. 369 с.
105. Groner P. Nonrigid symmetry groups of molecular trimers and three-rotor molecules // Spectrochimica Acta A. 1993. V. 49. P. 1935—1946.
106. Буренин А. В. Описание торсионных движений обменного и необменного типа в молекуле триметилборана. Классификация стационарных состояний // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. С. 707—715.
107. Буренин А. В. Описание торсионных движений обменного и необменного типа в молекуле триметилборана. Операторы физических величин // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. С. 11—15.
108. Gordy W., Cook R. L. Microwave Molecular Spectra. 3rd ed. N. Y. : Wiley-Interscience, 1984. 930 p.
109. Watson J. K. G. Molecular rovibronic symmetries in electric and magnetic fields // Can. J. Phys. 1975. V. 53. P. 2210—2220.
110. Anderson C. H., Ramsey N. F. Magnetic resonance molecular-beam spectra of methane // Phys. Rev. 1966. V. 149. P. 14—24.
111. Itano W. M. Application of the Rakah algebra of finite groups to the hyper-fine structure of methane // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 193—228.
112. Michelot F., Robin B., Moret-Bailly J. Nuclear hyperfine interaction in spherical tops in their ground electronic and vibronic states // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 76. P. 374—411.
113. Буренин А. В. Качественное описание спин-вращательных операторов в теории молекулярных спектров // Изв. вузов. Радиофизика. 1991. Т. 34. С. 646—650.
114. Weinberg S. Effects of neutral intermediate boson in semileptonic processes // Phys. Rev. D. 1972. V. 5. P. 1412—1417.
115. Quack M., Stohner J., Willeke M. High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules // Annu. Rev. Phys. Chem. 2008. V. 59. P. 741—769.

116. Барков Л. М., Золотарев М. С., Хриплович И. Б. Наблюдение несохранения четности в атомах // УФН. 1980. Т. 132. С. 409—442.
117. Буренин А. В. О связи симметрии внутренней динамики нежесткой молекулы с геометрией ее равновесных конфигураций // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. С. 891—898.
118. Sorensen G. O., Pedersen T. Studies in physical and theoretical chemistry. V. 23. Elsevier, 1983. P. 219—236.
119. A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: application to the microwave spectrum of toluene / Ilyushin V. V., Kisiel Z., Pszczolkowski L., Mader H., Hougen J. T. // J. Mol. Spectrosc. 2010. V. 259. P. 26—38.
120. Wigner E. Über de elastischen eigenschwingungen symmetrischer systeme // Nachricht. Acad. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. 1930. P. 133—146.
121. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М. : Издательство ИЛ, 1949. 647 с.

## SYMMETRY OF THE QUANTUM INTRAMOLECULAR DYNAMICS

*A. V. Burenin*

The molecule is a complex multi-particle system, and in isolated state its internal dynamics can be described, to a good approximation, neglecting the nuclear and electron spin-related contributions to the Hamiltonian. The symmetry properties of a purely spatial Hamiltonian are determined by the symmetry properties of space and time (external symmetry) and by requirements imposed on permutation of identical particles (internal symmetry). However, when we try to solve equations of motion with such a Hamiltonian by the methods of perturbation theory, we unexpectedly face the need to introduce an additional internal geometric symmetry group that characterizes the molecule. This is a matter of principle in this approach, since otherwise it is impossible to write approximate equations of motion. The basic working approximation is the Born–Oppenheimer (BO) approximation [1–3] that introduced the concept of the effective potential of nuclei interaction in a given electronic state and, as a consequence, the concept of a set of equilibrium configurations corresponding to the minima of this potential.

Qualitatively, molecules can be divided into rigid and nonrigid ones. For rigid molecules in nondegenerate electronic states, the choice of the effective potential with one minimum is quite adequate, whereas for nonrigid molecules several such minima should be taken into account because the internal motion includes transitions between them. It has long been understood that for rigid molecules an additional geometric group should be selected in the form of a point group of their sole equilibrium configuration, which by definition [4, 5] includes all geometric symmetry elements of this structure as a whole. It is commonly assumed that this group and the corresponding inferences are corollaries of the BO approximation, i. e., only in this approximation can we speak of a certain geometric structuring of internal motions. But even in this simplest case there is no clear idea of an applicability domain of the point group. Two essentially different opinions are available in the literature. According to one of them [4, 5], the point group characterizes the total (electronic-vibrational-rotational) internal motion when deviations from the equilibrium position are sufficiently small. However, what a “sufficiently small deviation” means is quite uncertain. The alternative point of view [6–8] is that the point group describes the symmetry of vibrational and electronic motions only and is inapplicable to rotational motion and, hence, to the total internal motion. As a result, analysis of the total motion is based on the so-called complete nuclear permutation-inversion (CNPI) group [6–8]. Such contradictions in the status of empirically introduced point groups are connected with the absence of a definite point of view on their nature. Therefore, a very important feature of the book is the statement that these groups are implicit or dynamically invariant groups of symmetry of a rigorous problem of internal coordinate motion. Despite the fact that today we do not know a method that would enable one to obtain such a group from studies of the equations of rigorous spatial dynamics, this statement can be logically justified on the

basis of the analysis of the observed properties of a molecular system. It is interesting that such a point of view may change dramatically some general concepts of a molecular system:

1. A characteristic property of a molecular system is the presence of rotational motion of the system as a whole. This means that a molecular system is a certain structure ("microcrystal"), in which internal motions of the particles are basically collective. The symmetry of this structure is characterized by an implicit geometric group. It appears that the mere notion of structure of a molecular system can be introduced into the description only by using the BO approximation. The correct configuration space of collective motions is constructed separately in each electronic state. That is, we proceed to the domain of description bounded by one electronic state. For such a bounded domain, implicit symmetry is replaced by its explicit counterpart.

2. Solution of the problem about a discrete spectrum of a molecular system conceptually relies on perturbation theory, both in the analytical and numerical approaches. The point is that the conditions of extraction of physically meaningful solutions of a discrete spectrum of collective internal motion against the vast background of formal solutions cannot be formulated without using the BO approximation. This is exactly why we pass from the problem with implicit symmetry to the problem with the same but explicit symmetry in one given electronic state. Since the correct choice of explicit symmetry should be provided, the problem of empiric search for a geometric group arises. For rigid molecular systems in nondegenerate electronic states, such a group is a point group of their sole equilibrium configuration. However, the symmetry of such a configuration is an elementary consequence of the symmetry of internal dynamics, and not vice versa as is often stated, and only in the mentioned simplest case do these two symmetries coincide.

3. In the quantum description of bound stationary states, the role of the correct determination of the basis wave functions is very important, since in this case not all solutions of the Schrödinger equation are taken into account, but only those which are physically significant against the background of a set of formal solutions of the power – the continuum. It is exactly the conditions for selection of physically significant solutions that make it possible to obtain the discrete energy spectrum observed in the description for such states. Herein, it is very important to correctly determine the set of motions into which the complete motion of a quantum system is divided, since it is exactly for individual motions in this set that the conditions for selection of a discrete spectrum are formulated. That is, the problem of identifying a discrete spectrum is closely related to the problem of identifying individual types of internal motion. For an atom, the total motion is a set of independent single-particle motions. In the case of a molecule, the correct division of the total internal motion into a set of individual motions and the conditions for selection of physically significant solutions can be obtained only in the BO approximation. In this case, regardless of the methods used for calculating the discrete spectrum of a molecular system (analytical or numerical), construction of the classification of its stationary states by symmetry methods is a fundamentally necessary first stage (!).

4. When the Schrödinger equation describing a discrete spectrum of a molecular system is solved by the methods of perturbation theory, a chain of interleaved models (increasingly crude ones) is constructed until the exact solution of the model problem becomes possible. Simultaneously, a chain of symmetry groups characterizing these models arises. The main difficulties of the solution are due to the declarative series of perturba-

tion theory describing transitions between the neighboring models. Not only the properties of the series are unknown, but often even lower corrections cannot be correctly calculated. Moreover, the symmetry requirements should also be taken into account. However, the case is absolutely different if only the symmetry properties are considered and transitions between the models are described by symmetry matching. To do this, in the groups of the neighboring models we single out the equivalent elements with respect to which the wave functions and the operators of physical values should be transformed in the same way. In other words, transitions between the neighboring models obey certain non-trivial constraints imposed on symmetry type matching. The advantages of such an approach are primarily due to the fact that the matching is rigorous (!).

5. Internal dynamics can be described proceeding from only the symmetry principles with accuracy up to some phenomenological constants which can be determined, for example, from a comparison of theoretical conclusions and experimental data. In this approach, configuration space of a quantum system is not introduced in explicit form at all, and, as a consequence, the wave functions of the coordinates of this space are not considered in explicit form. However, due to its wide ideological and technical difference, this approach is at present the only one that can be used for solution of many topical problems of internal dynamics of molecules. The obtained models rigorously describe all interactions of interesting types of motion that are possible within the framework of a given symmetry and lead to a simple, purely algebraic scheme of calculation for both the position of levels in the energy spectrum and the intensities of transitions between them. It is important that the correctness of the models is limited only by the correctness of the choice of the internal dynamics symmetry.

Certainly, a change in the general concept concerns not only the molecular system proper, but also a wide variety of other physical systems also requiring the introduction of an additional internal geometric group to describe its basically collective internal motions. Interestingly, an atom does not belong to such systems, and it is exactly the reason why the rotational motion of the system as a whole is absent in it.

The main goal of this book is to give a systematic description of quantum intramolecular dynamics proceeding only from the symmetry principles. In this respect, the book has no analogs in the world. Its volume has grown significantly compared to the third edition [9, 10], Five new chapters have been added. Also, the main ideological chapter 14 of the book (chapter 12 in the third edition) has been significantly expanded. In particular, it adds a consideration of the question about two-valued wave functions in the description of coordinate motions. The advantages of the described approach are shown much more fully in comparison with the approach based on the CNPI group. From this point of view, the molecules can be divided into two parts. For the first part, it is generally impossible to obtain a physically correct classification using the CNPI group due to fundamental limitations in this approach. For the second one, the classification can be obtained by both approaches. However, the methods of the chain of groups radically simplify the consideration and their advantage, which is already obvious for rigid molecules, grows rapidly with the increase in the complexity of describing nonrigid motions. Finally, the use of geometric symmetries made it possible to obtain for the first time rigorous expressions for the effective operators of physical quantities for nonrigid molecules, including the effective Hamiltonian.

The presentation of the issues already available in the third edition has been revised and expanded. Herein, it is important that as a result, the range of studied nonrigid motions is nontrivially enlarged. For example, the analysis of molecular systems with more than two nonrigid motions has been significantly expanded. Ammonia dimer, for which five nonrigid motions of three different kinds must be considered, is a good example. This molecular system belongs to those the classification of energy levels of which can be constructed on the basis of the CNPI group. The results clearly show how radically simpler the methods of the chain of groups are to solve such a problem. It is also important that these methods, in addition to the classification, made it possible for the first time to obtain rigorous expressions for the effective Hamiltonian and the effective operator of the electric dipole moment.

The book is basically intended for physicists working in the field of molecular spectroscopy and quantum chemistry. The reader is not supposed to know the apparatus of the group representation theory needed for application of the symmetry methods used in quantum intramolecular dynamics, since the first part of the book is dedicated to this. For a more detailed study of almost all the issues touched upon, one may consult, for example, the monographs [5, 11–13]. The problems of using a semidirect product of groups and dynamical groups are the only main exceptions. They are discussed in [7, 14]. The second part of the book concerns the state-of-the-art description of quantum intramolecular dynamics based on only symmetry principles. New chapters appear exactly here. The number of chapters increased to nineteen instead of fourteen in the third edition. The presentation in this part is largely based on the author's works [15–19]. The reader is supposed to be familiar with at least the basics of the analytical description of intramolecular motions. Various issues from this extensive area can be found in [1–8]. Additional references, including the author's works, are given along the way. The five appendices contain the necessary reference material.

It is my pleasant duty to thank Academician of the Russian Academy of Sciences A. M. Sergeev, Professors Yu. S. Makushkin, B. M. Smirnov, and V. G. Tyuterev for supporting my efforts aimed at developing the methods of symmetry theory.

## TABLE OF CONTENTS

<i>Preface</i> .....	7
<b>Part one.</b> Foundations of the mathematical apparatus.....	11
<i>Chapter 1.</i> Basic concepts of group theory.....	13
1.1. The group postulates.....	13
1.2. Subgroup, direct product of groups, isomorphism, and homomorphism.....	15
1.3. Cosets. Semidirect product of groups.....	17
1.4. Conjugacy classes.....	19
<i>Chapter 2.</i> Basic concepts of group representation theory.....	20
2.1. Linear vector spaces.....	20
2.2. Operators in configuration and functional spaces.....	23
2.3. Representations of groups.....	24
2.4. Characters. Decomposition of reducible representations.....	27
2.5. Direct product of representations. Symmetric power.....	29
2.6. The Clebsch–Gordan coefficients.....	32
2.7. Basis functions of irreducible representations.....	34
2.8. Irreducible tensor operators. The Wigner–Eckart theorem.....	37
<i>Chapter 3.</i> The permutation group.....	39
3.1. Operations in the permutation group. Classes.....	39
3.2. Irreducible representations. Young diagrams and tableaux.....	41
3.3. Basis functions of irreducible representations.....	43
3.4. The conjugate representation.....	45
<i>Chapter 4.</i> Continuous groups.....	47
4.1. Compact Lie groups.....	47
4.2. Lie group of linear transformations.....	49
4.3. Lie algebra. Three-dimensional rotation group.....	50
4.4. Irreducible representations of a three-dimensional rotation group.....	53
<i>Chapter 5.</i> Point groups.....	58
5.1. Operations in point groups.....	58
5.2. Discrete axial groups.....	60
5.3. Cubic groups. Icosahedral groups.....	61
5.4. Continuous axial groups.....	63
<i>Chapter 6.</i> Dynamic groups.....	65
6.1. Invariant dynamic groups.....	65
6.2. Noninvariant dynamic groups.....	66
<b>Part two.</b> Qualitative intramolecular quantum dynamics.....	71
<i>Chapter 7.</i> The philosophy of using symmetry properties of the internal dynamics.....	73
7.1. Symmetry groups of the internal dynamics.....	73
7.2. Significance of the analysis of symmetry properties.....	79
7.3. On the domain of the point group.....	83
7.4. The chain of symmetry groups.....	87
7.5. The concept of the coordinate spin.....	89

7.6. The influence of numerical methods on the general picture of description .....	91
7.7. Conclusions .....	92
<i>Chapter 8. The internal dynamics of rigid molecules .....</i>	<i>95</i>
8.1. Nonlinear molecules without inversion center .....	95
8.2. Nonlinear molecules with an inversion center .....	106
8.3. Linear molecules .....	112
8.4. Description of quasidegenerate vibronic states .....	119
8.5. Conclusions .....	123
<i>Chapter 9. The molecules with torsional transitions of the exchange type .....</i>	<i>127</i>
9.1. Extended point groups. Intermediate configuration .....	127
9.2. Methanol molecule $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	132
9.3. Ethane molecule $\text{C}_2\text{H}_6$ .....	138
9.4. The molecules of complex hydrides $\text{LiBH}_4$ and $\text{NaBH}_4$ .....	143
9.5. The molecules of dimethyl ether $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ and acetone $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .....	150
9.6. Conclusions .....	157
<i>Chapter 10. The molecules with exchange type rotations of two identical planar tops .....</i>	<i>158</i>
10.1. Extended point groups .....	158
10.2. Ethylene molecule $\text{C}_2\text{H}_4$ .....	160
10.3. Allene molecule $\text{C}_3\text{H}_4$ .....	167
10.4. Conclusions .....	175
<i>Chapter 11. The influence of equilibrium configuration symmetry on the spectrum of a nonrigid molecule .....</i>	<i>177</i>
11.1. Extended point groups .....	177
11.2. Classification of the energy levels of dimethylacetylene molecule $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$ .....	178
11.3. Operators of the physical quantities of dimethylacetylene molecule $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$ ..	182
11.4. Conclusions .....	187
<i>Chapter 12. The molecules with pseudorotations of the exchange type .....</i>	<i>189</i>
12.1. Extended point groups .....	189
12.2. Cyclobutane molecule $\text{C}_4\text{H}_8$ .....	191
12.3. Molecules of the $\text{XPF}_4$ type .....	199
12.4. Phosphorus pentafluoride molecule $\text{PF}_5$ .....	203
12.5. The division of internal motions .....	210
12.6. Conclusions .....	213
<i>Chapter 13. The molecules with nonexchange transitions between equivalent configurations .....</i>	<i>214</i>
13.1. Extended point groups .....	214
13.2. Ammonia molecule $\text{NH}_3$ .....	216
13.3. Hydrogen peroxide molecule $\text{HOOH}$ .....	221
13.4. Hydrazine molecule $\text{N}_2\text{H}_4$ .....	225
13.5. Conclusions .....	234
<i>Chapter 14. On the meaning of the Born–Oppenheimer approximation .....</i>	<i>236</i>
14.1. Nondegenerate electronic states .....	237
14.2. Degenerate electronic states .....	238
14.3. Internal geometric symmetry of the Hamiltonian .....	240
14.4. Determining internal motions of a rigid molecule .....	246
14.5. Selection of physically meaningful states .....	250
14.6. Methods of description without the Born–Oppenheimer approximation .....	253
14.7. Methods of symmetry in the intramolecular dynamics .....	255
14.8. Two-valued wave functions of coordinate motions .....	258

14.9. Geometric symmetry and definitions of nonrigid motions .....	262
14.10. Nuclear statistical weights .....	265
14.11. Conclusions .....	266
<i>Chapter 15. The molecules with exchange and nonexchange transitions between equivalent configurations .....</i>	<i>270</i>
15.1. Extended point groups .....	270
15.2. Methanol molecule $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	274
15.3. Methylamine molecule $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .....	280
15.4. Cyclopentane molecule $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .....	285
15.5. Conclusions .....	289
<i>Chapter 16. On construction of extended point groups .....</i>	<i>290</i>
16.1. Hydrogen fluoride dimer $(\text{HF})_2$ .....	290
16.2. Ionic complexes $\text{ArH}_3^+$ and $\text{ArD}_3^+$ .....	295
16.3. Carbocation $\text{C}_2\text{H}_3^+$ .....	301
16.4. Conclusions .....	309
<i>Chapter 17. Nonrigid molecular systems with continuous axial symmetry groups .....</i>	<i>311</i>
17.1. System of the $\text{HCN/HNC}$ type .....	312
17.2. Complexes of the $\text{XCO}$ type .....	315
17.3. Nonrigid molecule of water $\text{H}_2\text{O}$ .....	316
17.4. Conclusions .....	322
<i>Chapter 18. The molecules with different isomeric forms in a single electronic state .....</i>	<i>323</i>
18.1. Distorted molecular system .....	323
18.2. Methanol molecule $\text{CH}_2\text{DOH}$ .....	325
18.3. Ethane molecule $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ .....	328
18.4. Ethanol molecule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .....	332
18.5. Cyclobutane-1,1- $d_2$ molecule .....	337
18.6. Tetrahydrofuran molecule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .....	344
18.7. Conclusions .....	355
<i>Chapter 19. The molecules with different isomeric forms in different electronic states .....</i>	<i>357</i>
19.1. Formaldehyde molecule $\text{H}_2\text{CO}$ .....	357
19.2. Ethylene molecule $\text{CH}_2-\text{CD}_2$ .....	364
19.3. Conclusions .....	375
<i>Chapter 20. Algebraic models of a global description of the molecule spectrum .....</i>	<i>377</i>
20.1. Rigid molecule of water $\text{H}_2\text{O}$ .....	378
20.2. Nonrigid molecule of methanol $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	382
20.3. Nonrigid molecule of water $\text{H}_2\text{O}$ .....	386
20.4. Conclusions .....	389
<i>Chapter 21. The dimer of ammonia molecule <math>(\text{NH}_3)_2</math> .....</i>	<i>391</i>
21.1. Classification of the energy levels .....	391
21.2. Comparison with the analysis based on the $\text{MS}$ group .....	396
21.3. Operators of the physical quantities taking into account torsional and exchange motions .....	397
21.4. Operators of the physical quantities taking into account inversion motion .....	402
21.5. Conclusions .....	409
<i>Chapter 22. Nonrigid isopropanol molecule <math>(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}</math> .....</i>	<i>411</i>
22.1. Classification of energy levels .....	411

---

22.2 Operators of physical quantities with internal hydroxyl rotation taken into account .....	419
22.3. Operators of physical quantities with internal rotations of methyl tops taken into account .....	423
22.4. Conclusions .....	427
<i>Chapter 23. Nonrigid trimethylborane molecule B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.....</i>	<i>428</i>
23.1. Classification of energy levels.....	428
23.2. Operators of physical quantities .....	439
23.3. Conclusions .....	444
<i>Chapter 24. Description of the Zeeman and Stark effects.....</i>	<i>446</i>
24.1. External field and symmetry of the stationary states .....	446
24.2. The Zeeman effect in the case of a rigid molecule .....	447
24.3. The Zeeman effect in the case of a nonrigid molecule .....	450
24.4. The Stark effect in the case of a rigid molecule.....	450
24.5. The Stark effect in the case of a nonrigid molecule.....	455
24.6. Conclusions .....	460
<i>Chapter 25. Additional points of describing the intramolecular dynamics .....</i>	<i>461</i>
25.1. Hyperfine interactions in the methane molecule CH <sub>4</sub> .....	461
25.2. Parity violation effects in molecules with stereoisomerism.....	463
25.3. Parity violation effects in molecules without stereoisomerism.....	465
25.4. The molecules of nitromethane CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> and toluol CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	467
25.5. Conclusions .....	477
<i>Conclusion.....</i>	<i>478</i>
<b>Appendices .....</b>	<b>481</b>
<i>Appendix I. Character tables of the permutation groups <math>\pi_2 \div \pi_8</math>.....</i>	<i>483</i>
<i>Appendix II. Character tables of point groups .....</i>	<i>486</i>
<i>Appendix III. Tables of nuclear statistical weights .....</i>	<i>490</i>
<i>Appendix IV. Classification of normal vibrations of rigid molecules .....</i>	<i>492</i>
<i>Appendix V. Action of the direction cosines on the rotational unit vectors .....</i>	<i>494</i>
<i>Index of molecular systems .....</i>	<i>495</i>
<i>Bibliography.....</i>	<i>497</i>

*Научное издание*

**Александр Валентинович БУРЕНИН**

**СИММЕТРИЯ КВАНТОВОЙ  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ДИНАМИКИ**

*Издание четвертое,  
переработанное и дополненное*

Редактор *И. А. Кокорина*  
Корректор *Д. П. Семенова*  
Компьютерная верстка *М. В. Башевой*  
Обложка *С. В. Кротовой*

Подписано в печать 10.06.2021. Формат  $70 \times 100^{1/16}$ . Бумага офсетная, 80 г/м<sup>2</sup>.  
Усл. печ. л. 32,0. Уч.-изд. л. 30,9. Тираж 200 экз.

ФИЦ Институт прикладной физики РАН  
603950, Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Отпечатано в типографии РИДО (ООО «Профполиграф»),  
603074, г. Нижний Новгород, ул. Шалапина, 2а

Заказ №