

УДК 539.194

КАЧЕСТВЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

А. В. Буренин, В. Л. Вакс, В. Н. Марков

Предложен новый метод качественного построения чисто вращательных операторов в теории молекулярных спектров. Впервые рассмотрены вклады во вращательный оператор Гамильтона, связанные с наличием в молекуле взаимодействий, не инвариантных относительно операции пространственной инверсии.

Молекула является многочастичной системой, для которой точное решение квантово-механической задачи найти не удастся. В результате приходится использовать методы теории возмущений. Переход к нулевому приближению осуществляется путем построения ряда вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Ясно, что с точки зрения количественного расчета должна иметься непрерывность при переходе между соседними моделями, выражающаяся в возможности описания различия между ними в виде ряда по малому параметру. Несмотря на это требования группы симметрии используемых моделей различны, т. е. симметрия меняется скачком. Здесь важно отметить, что переход к любой приближенной модели основывается на определенной физической идее. Поэтому приближенная модель всегда содержит дополнительную качественную информацию о рассматриваемой молекуле, причем эта информация содержится в группе симметрии приближенной модели. В результате эта группа играет ярко выраженную самостоятельную роль по отношению к группам симметрии более строгих моделей. Следовательно, для полной качественной характеристики любого решения необходимо задать условия его эволюции при переходе между соседними моделями. Другими словами, необходимо задать условия сшивки свойств симметрии решения, т. е. указать в группах симметрии соседних моделей эквивалентные элементы, по отношению к которым решение должно преобразовываться одинаковым образом. Очень важно, что при этом модельные понятия не используются за рамками модели. Данный подход был последовательно применен авторами для классификации колебательно-вращательных молекулярных уровней энергии [1].

В настоящей работе эта идеология используется для качественного построения чисто вращательных молекулярных операторов. Для конкретизации изложения мы проведем построение на примере молекулы метана CH_4 , качественному изучению которой традиционными в теории молекулярных спектров методами* посвящено большое количество работ (см. Обзор [2]).

* Традиционная схема классификации молекулярных состояний фактически строится только на основе группы симметрии строгой задачи о стационарных состояниях молекулы. Для этого формально задается действие всех операций на координаты, имеющиеся в модели нулевого приближения, а следовательно, и на волновые функции, построенные в нулевом приближении. В частности, задается действие операции пространственной инверсии на чисто вращательные координаты. Такой подход с нашей точки зрения менее физичен и существенно зависит от типа молекулы. Кроме того, он неоднозначен, что приводит к многим схемам классификации для одной и той же молекулы.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА CH₄

Группа перестановок тождественных ядер для молекулы CH₄ есть π₄. Ядра водорода являются фермионами, и полная волновая функция в случае пренебрежения сверхтонкими взаимодействиями, связанными с ядерным спином, представляется в виде свертки координатной и спиновой частей, преобразующихся по взаимно дуальным схемам Юнга [3]. Так как спин ядра водорода равен 1/2, то размерность спинового пространства равна 2 и разрешены только три (из пяти) спиновые схемы Юнга [λ_{спин}]: [4], [31], [2²]. Им соответствуют значения полного спина ядер водорода 2, 1, 0 и соответственно координатные схемы Юнга [λ_{коорд}]: [1⁴], [21²], [2²].

В приближении Борна — Оппенгеймера возникает понятие точечной группы молекулы. Для молекулы метана это группа T_d. Согласно [1] в наиболее общем случае шивки элементов симметрии группы перестановок тождественных ядер молекулы и ее точечной группы точечная группа может быть гомоморфна отображена на подгруппу группы перестановок. Это делается путем сравнения действия преобразований этих групп на равновесную конфигурацию ядер. При этом будут разрешены только те мультиплеты, которые ведут себя одинаково по отношению к элементам точечной группы, гомоморфно отображаемым в один элемент группы перестановок*. В случае молекулы метана имеем изоморфизм групп π₄ и T_d и соответственно следующее взаимно-однозначное соответствие между их неприводимыми представлениями:

| | | | | | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----|
| Неприводимые представления | π ₄ | [4] | [1 ⁴] | [2 ²] | [21 ²] | [31] | (1) |
| Неприводимые представления | T _d | A ₁ | A ₂ | E | F ₁ | F ₂ | |

Следовательно, будут разрешены следующие мультиплеты: 5A₂^(±), 3F₁^(±), 1E^(±). Цифра перед обозначением мультиплета дает ядерный статистический вес, а знаки (+) и (−) соответствуют поведению координатной волновой функции под действием преобразования инверсии пространственных координат всех частиц молекулы относительно центра ее масс. В дальнейшем нам необходимо знать, из каких электронных, колебательных и вращательных функций, полученных в нулевом приближении, можно построить разрешенные мультиплеты. Согласно [1] решение этой задачи для молекулы метана в основном электронном состоянии можно условно представить в виде

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{T_d \times C_i} = (A_{1\text{эл}})_{T_d} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{T_d} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{T_d \times C_i} \quad (2)$$

Здесь A_{1эл}, Γ_{кол} — неприводимые представления группы T_d, согласно которым преобразуются волновые функции электронного и колебательного движения; Γ_{вр. ин} — неприводимое вращательно-инверсионное представление. Корреляция между вращательными представлениями группы симметрии сферического волчка R₃ и вращательно-инверсионными представлениями группы T_d × C_i, которая дана в табл. 1, получена путем связи этих групп по их общей ядерной вращательной подгруппе O. При этом представлении T_d относится к вращательной функции,

* Гомоморфизм возникает и играет принципиальную роль для линейных и плоских молекул [1].

Таблица 1

Таблица корреляций для молекулы NH_3 между вращательными представлениями группы R_3 и вращательно-инверсионными представлениями группы $T_d \times C_i$

| R_3 | 0 | $T_d \times C_i$ |
|-------|---------------------------------|---|
| $J=0$ | A_1 | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$ |
| 1 | F_1 | $F_1^{(+)}, F_2^{(-)}$ |
| 2 | $E + F_2$ | $E^{(\pm)} + F_2^{(+)}, F_1^{(-)}$ |
| 3 | $A_2 + F_1 + F_2$ | $A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + F_1^{(+)}, F_2^{(-)} + F_2^{(+)}, F_1^{(-)}$ |
| 4 | $A_1 + E + F_1 + F_2$ | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + E^{(\pm)} + F_1^{(+)}, F_2^{(-)} + F_2^{(+)}, F_1^{(-)}$ |
| 5 | $E + 2F_1 + F_2$ | $E^{(\pm)} + 2(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + F_2^{(+)}, F_1^{(-)}$ |
| 6 | $A_1 + A_2 + E + F_1 + 2F_2$ | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + E^{(\pm)} + F_1^{(+)}, F_2^{(-)} + 2(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 7 | $A_2 + E + 2F_1 + 2F_2$ | $A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + E^{(\pm)} + 2(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 2(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 8 | $A_1 + 2E + 2F_1 + 2F_2$ | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + 2E^{(\pm)} + 2(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 2(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 9 | $A_1 + A_2 + E + 3F_1 + 2F_2$ | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + E^{(\pm)} + 3(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 2(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 10 | $A_1 + A_2 + 2E + 2F_1 + 3F_2$ | $A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + 2E^{(\pm)} + 2(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 3(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 11 | $A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$ | $A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + 2E^{(\pm)} + 3(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 3(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |
| 12 | $2A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$ | $2(A_1^{(+)}, A_2^{(-)}) + A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + 2E^{(\pm)} + 3(F_1^{(+)}, F_2^{(-)}) + 3(F_2^{(+)}, F_1^{(-)})$ |

а представление C_i к мультиплету, что и отражено стрелкой в выражении (2). Ясно, что возможны только такие комбинации в правой части (2), которые приводят к разрешенным мультиплетам. В качестве примера на рис. 1 приведена классификация вращательных состояний молекулы метана в основном колебательно-электронном состоянии. Эта классификация перейдет в традиционно используемую для молекулы метана [2] при следующей формальной замене: $A_2^{(+)} \rightarrow A_2$, $A_2^{(-)} \rightarrow A_1$, $F_1^{(+)} \rightarrow F_1$, $F_1^{(-)} \rightarrow F_2$, $E^{(\pm)} \rightarrow E$. Уже при рассмотрении только этого результата видны следующие недостатки традиционной схемы класси-

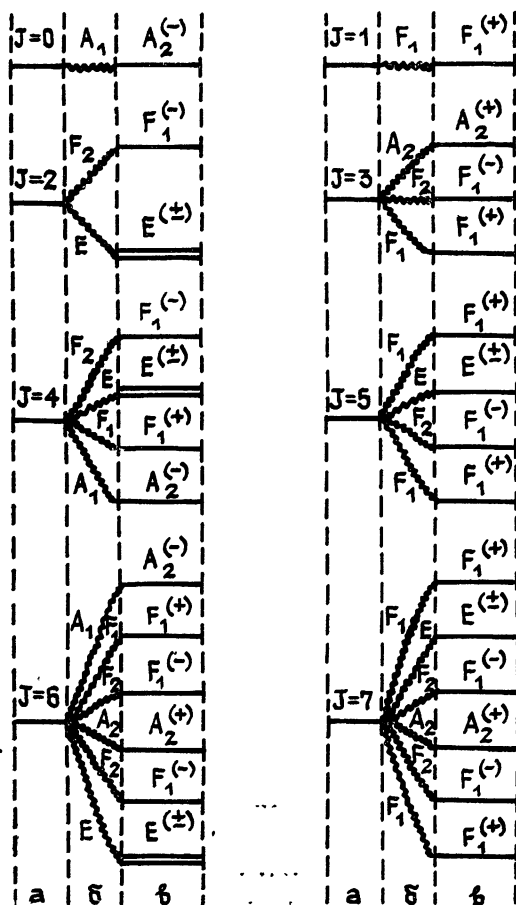


Рис. 1. Классификация вращательных состояний молекулы CH_4 в основном колебательном и электронном состоянии: а) — неприводимые представления группы R_3 , согласно которым преобразуются вращательные функции в приближении жесткого волчка; б) — неприводимые представления ядерной вращательной подгруппы O ; в) — неприводимые представления группы $T_d \times C_i$, согласно которым преобразуются мультиплеты.

фикации: во-первых, отсутствует в явной форме поведение мультиплета относительно операции пространственной инверсии, а для мультиплета E такой информации вообще нет; во-вторых, для обозначения симметрии координатной функции используются запрещенные мультиплеты A_1 и F_2 .

Используя рассмотренные шивки групп симметрии, мы перейдем к качественному построению молекулярных вращательных операторов, представимых в виде ряда по компонентам момента количества движения. При этом ограничимся операторами Гамильтона и дипольного момента. Поскольку соответствующие физические величины имеют классические аналоги, можно работать с их классическими выражениями. Переход к операторной форме осуществляется без затруднений, исходя из требований эрмитовости, симметрии, соответствия классическому аналогу и правил коммутации.

ПОСТРОЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ОПЕРАТОРА ГАМИЛЬТОНА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ CH_4

Общее выражение для вращательного гамильтониана молекулы может быть записано в виде

$$H = h^{(2)}_{ik} P_i P_k + h^{(4)}_{iklm} P_i P_k P_l P_m + h^{(6)}_{iklmnr} \times \\ \times P_i P_k P_l P_m P_n P_r + \dots \quad (3)$$

Здесь P_i ($i = x, y, z$) — компонента момента количества движения вдоль оси « i » системы координат, связанной с молекулой; $h^{(n)}$ — феноменологические коэффициенты, причем « n » — четное число вследствие требования инвариантности гамильтониана относительно операции обращения времени. В приближении жесткого волчка в этом ряду сохраняются только квадратичные по компонентам момента количества движения комбинации, инвариантные относительно преобразований вращательной группы молекулы. Для молекулы метана, вращательная группа которой R_3 , имеется только одна такая комбинация. В результате $H_{(2)} \sim P^2$.

Переход к приближению Борна — Оппенгеймера приводит к следующим двум следствиям: во-первых, во вращательном гамильтониане могут присутствовать члены, не квадратичные по компонентам момента количества движения, что связано с сужением конфигурационного пространства молекулы для описания ее полного внутреннего движения до вращательного подпространства; во-вторых, инвариантность гамильтониана сохраняется лишь по отношению к преобразованиям группы симметрии $T_d \times C_i$.

Таким образом, в ряду (3) нам нужно найти такие вращательные комбинации, которые при переходе к приближению Борна — Оппенгеймера эволюционируют в решения с симметрией $A_1^{(+)}$. Используя таблицу корреляции между группами R_3 и $T_d \times C_i$ (табл. 1), которые пересекаются по ядерной вращательной точечной подгруппе O , легко получить искомые вращательные комбинации, которые должны преобразовываться согласно представлению A_1 подгруппы O . Выделение этих комбинаций удобно проводить отдельно для каждого члена с заданным « n » в ряду (3). Квадратичные комбинации момента количества движения преобразуются согласно тензорному представлению $U_3 \times U_3$, где U_3 — трехмерное представление группы унитарных преобразований трехмерного пространства. Это тензорное представление разбивается на неприводимые представления $U_3^{[\lambda]}$, каждое из которых соответствует определенной схеме Юнга $[\lambda]$ группы перестановок π_2 . При рассмотрении классического гамильтониана отличны от нуля только ком-

бинации, преобразующиеся по симметризованному представлению $U_3^{[2]*}$. При редукции группы унитарных преобразований на группу вращений R_3 имеем [3] $U_3^{[2]} \doteq D^{(2)} + D^{(0)}$. Из табл. 1 легко видеть, что из имеющихся в данном случае неприводимых представлений R_3 только $D^{(0)}$ содержит представление A_1 подгруппы O . Таким образом, имеется одна квадратичная комбинация, инвариантная относительно группы $T_d \times C_i$. Ясно, что она совпадает с P^2 . Поэтому новых квадратичных членов в приближении Борна—Оппенгеймера не появляется, хотя, конечно, жесткость может давать вклад в феноменологическую константу. Для четвертичных комбинаций соответственно получаем $U_3^{[4]} \doteq D^{(4)} + D^{(2)} + D^{(0)}$, причем представление A_1 подгруппы O содержится только в $D^{(4)}$ и $D^{(0)}$. Следовательно, имеются две независимые разрешенные комбинации. В качестве них можно выбрать**

$$H_{(4), 1} \sim P_x^4 + P_y^4 + P_z^4, \tag{4}$$

$$H_{(4), 2} \sim P^4.$$

Выражение $H_{(4), 1}$ является первой разрешенной комбинацией, ведущей к тетраэдрическому расщеплению вращательных уровней молекулы метана с заданным квантовым числом J полного момента количества движения (см. рис. 1). Прodelывая эту процедуру для всех членов с $n \leq 12$, имеем

$$H_{(6), 1} \sim P_x^6 + P_y^6 + P_z^6, \tag{5}$$

$$H_{(6), i+1} \sim P^2 H_{(4), i} \quad (i = 1, 2);$$

$$H_{(8), 1} \sim P_x^8 + P_y^8 + P_z^8, \tag{6}$$

$$H_{(8), i+1} \sim P^2 H_{(6), i} \quad (i = 1, 2, 3);$$

$$H_{(10), 1} \sim P_x^{10} + P_y^{10} + P_z^{10}, \tag{7}$$

$$H_{(10), i+1} \sim P^2 H_{(8), i} \quad (i = 1, 2, 3, 4);$$

$$H_{(12), 1} \sim P_x^{12} + P_y^{12} + P_z^{12},$$

$$H_{(12), 2} \sim (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6)^2, \tag{8}$$

$$H_{(12), i+2} \sim P^2 H_{(10), i} \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5).$$

Полученные данным методом вращательные вклады (4)—(8) в оператор Гамильтона молекулы метана, описывающие ее жесткость в приближении Борна—Оппенгеймера, эквивалентны ранее рассмотренным соответственно в работах: $n = 4^{[4]}$, $n = 6^{[5]}$, $n = 8^{[6, 7]}$, $n = 10, 12^{[7]}$.

При нарушении приближения Борна—Оппенгеймера инвариантность гамильтониана мы должны рассматривать относительно группы

* При рассмотрении построения с самого начала в операторной формулировке будут дополнительно отличны от нуля комбинации, преобразующиеся согласно представлению $U_3^{[\lambda]}$, соответствующие схемам Юнга $[\lambda]$ с числом строк больше одной. Однако при учете правил коммутации для компонент момента количества движения эти дополнительные члены приводят только к переопределению феноменологических коэффициентов по сравнению с оператором Гамильтона, полученным из построенного классического гамильтониана.

** Заметим, что выбор разрешенных комбинаций неоднозначен. Однако эта неоднозначность приводит только к переопределению феноменологических констант во вращательном гамильтониане.

$\pi_4 \times C_i$. Соответственно надо выделить такие вращательные комбинации в ряду (3), которые эволюционируют в представление [4]⁽⁺⁾ этой группы. Из соответствия (1) между неприводимыми представлениями групп π_4 и T_d видно, что существует взаимно-однозначная связь [4] $\leftrightarrow A_1$. Следовательно, мы чисто качественными методами на примере молекулы метана легко получаем известный результат [8], что для полностью симметричного электронного состояния молекулы не появляется новых членов во вращательном гамильтониане по сравнению с приближением Борна — Оппенгеймера, и речь может идти только о дополнительных вкладах в имеющиеся феноменологические константы.

В заключение этого раздела мы рассмотрим построение вращательных комбинаций, которые входят в гамильтониан, не инвариантный относительно операции инверсии пространственных координат ядер и электронов, образующих молекулу. Как известно [9], могут иметься внутримолекулярные взаимодействия, не инвариантные по отношению к этой операции. В связи с этим возникает интересный вопрос, не вносит ли это качественные эффекты во вращательный спектр молекулы. Для ответа на него необходимо выделить в ряду (3) вращательные комбинации, эволюционирующие в решения с симметрией $A_1^{(-)}$ в приближении Борна — Оппенгеймера. Из табл. 1 легко получается, что такие комбинации должны преобразовываться согласно представлению A_2 точечной вращательной подгруппы O . Прodelывая процедуру, аналогичную ранее использованной, получаем для $n \leq 12$:

$$H_{(6)}^- \sim (P_x^2 - P_y^2)^3 + (P_y^2 - P_z^2)^3 + (P_z^2 - P_x^2)^3; \quad (9)$$

$$H_{(10), 1}^- \sim (P_x^2 - P_y^2)^5 + (P_y^2 - P_z^2)^5 + (P_z^2 - P_x^2)^5,$$

$$H_{(10), 2}^- \sim P^4 H_{(6)}^-; \quad (10)$$

$$H_{(12), 1}^- \sim (P_x^4 - P_y^4)^3 + (P_y^4 - P_z^4)^3 + (P_z^4 - P_x^4)^3,$$

$$H_{(12), i+1}^- \sim P^2 H_{(10), i}^- \quad (i = 1, 2). \quad (11)$$

Таким образом, впервые получена вращательная зависимость вкладов в гамильтониан молекулы, связанных со слабой неинвариантностью молекулярных взаимодействий относительно операции пространственной инверсии. Заметим, что при инверсии меняют знак константы, стоящие перед полученными вращательными комбинациями (9)—(11).

РЕДУЦИРОВАННЫЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ОПЕРАТОР ГАМИЛЬТОНА МОЛЕКУЛЫ CH_4

Вращательные спектры молекул являются основным объектом изучения методами микроволновой спектроскопии. При этом существенно, что точность микроволновых измерений частот спектральных линий на 6—7 порядков выше точности измерения их интенсивностей. Поэтому целесообразно рассмотреть редуцированный вращательный оператор Гамильтона [10], в котором сохранены параметры, необходимые для описания только частот поглощения спектральных линий. В основе редукции лежит то обстоятельство, что положение энергетических уровней, а следовательно, и частот спектральных линий, описывается с помощью оператора Гамильтона, определенного с точностью до произвольного унитарного преобразования. В отличие от идеологии, развитой в [10], мы проведем все рассмотрение в рамках классической механики,

∴ е. будем считать, что классический гамильтониан определен с точностью до произвольного канонического преобразования. Главный вклад в преобразованный гамильтониан можно записать в виде $\{H, S\}$, где $\{ \}$ — скобка Пуассона, а S — генератор преобразования, который представляется как

$$S = s_i^{(1)} P_i + s_{ikl}^{(3)} P_i P_k P_l + s_{iklmn}^{(5)} P_i P_k P_l P_m P_n + \dots \quad (12)$$

Здесь $s^{(k)}$ — некоторые феноменологические коэффициенты. Генератор преобразования удовлетворяет тем же свойствам симметрии, что и гамильтониан, за исключением операции обращения времени, по отношению к которой S антисимметричен*. Из последнего требования следует, что « k » — число нечетное. Применяя ранее использованную нами технику построения, получаем, что первый вращательный генератор, эволюционирующий в приближении Борна — Оппенгеймера в выражение с симметрией $A_1^{(+)}$, появляется при $k = 9$. Нетрудно показать, что

$$\{D^{(9)}, D^{(4)}\} = D^{(12)} + D^{(10)} + D^{(8)} + D^{(6)},$$

$$\{A_1, A_1\} \in A_1 \quad (\text{для подгруппы } O).$$

Из анализа этих выражений следует, что, выбирая соответствующим образом константу в генераторе $S_{(9)}$, мы можем исключить во вращательном гамильтониане один из членов двенадцатой степени по компонентам момента количества движения. Это эквивалентно результату, полученному в [7] путем непосредственного вычисления коммутаторов, возникающих при проведении соответствующего унитарного преобразования. Остальные возможные генераторы канонических преобразований типа $A_1^{(+)}$ приводят к редукции членов во вращательном гамильтониане с $n > 12$, и мы их рассматривать не будем. При учете внутримолекулярных взаимодействий, не инвариантных по отношению к операции пространственной инверсии, класс унитарных преобразований будет включать преобразования типа A_2 . Редукция членов гамильтониана с $n \leq 12$ будет дополнительно осуществляться с помощью генераторов третьей, седьмой и девятой степени по компонентам момента количества движения. Эти канонические преобразования позволяют исключить все члены типа A_2 в гамильтониане с $n \leq 12$. Легко убедиться, что последнее утверждение справедливо при произвольном n .

ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ГЕНЕРАТОР ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ CH_4

Для сильнейших электродипольных переходов (идуших без изменения симметрии спинового состояния) дипольный момент преобразуется согласно полностью симметричной координатной схеме Юнга группы перестановок тождественных ядер, т. е. в данном случае согласно представлению [4] группы π_4 . Учитывая соотношение (1), получаем, что для дипольного момента в приближении Борна — Оппенгеймера разрешено представление $A_1^{(\mp)}$, где знак (—) соответствует электродипольному моменту, а знак (+) — магнитодипольному. Отсюда, в частности, следуют правила отбора $\Gamma_{\text{мультиплета}} \leftrightarrow \Gamma_{\text{мультиплета}}$ ($\Gamma = A_2, E, E_1$), причем «+» \leftrightarrow «—» для электродипольных переходов и «±» \leftrightarrow «±» — магнитодипольных. Этим правилам отбора подчиняются любые дипольные переходы, в том числе и «запрещенные» (запрещены в нулевом приближении).

Общее выражение для компоненты вращательного электродипольного момента в неподвижной системе координат можно записать в виде

* Генератор, не удовлетворяющий этим свойствам, будет приводить к появлению в преобразованном гамильтониане новых феноменологических параметров, стоящих перед членами с симметрией, отличной от симметрии исходного гамильтониана.

$$\mu_{\alpha} = \lambda_{\alpha i} (\mu_i^{(1)} + \mu_{ikl}^{(3)} P_k P_l + \mu_{iklmn}^{(5)} P_k P_l P_m P_n + \dots). \quad (13)$$

Здесь $\lambda_{\alpha i}$ — направляющие косинусы для системы координат, связанной с молекулой; $\mu^{(n)}$ — феноменологические коэффициенты, причем « n » — число нечетное вследствие требования инвариантности электродипольного момента относительно операции обращения времени. Нам необходимо выделить в ряду (13) такие комбинации, которые при переходе к приближению Борна — Оппенгеймера эволюционируют в решения с симметрией $A_1^{(-)}$. Ранее было показано, что такие комбинации должны преобразовываться согласно представлению A_2 точечной вращательной подгруппы O .

Первый член в ряду (13) преобразуется согласно неприводимому представлению $U_3^{[1]}$ группы унитарных преобразований трехмерного пространства. Редукция на группу R_3 дает $U_3^{[1]} \doteq D^{(1)}$. Представление $D^{(1)}$ не содержит представления A_2 подгруппы O . Поэтому член с $n = 1$ не дает вклада в электродипольный момент. Это соответствует тому простому факту, что молекула метана не имеет постоянного электродипольного момента и все ее чисто вращательные электродипольные переходы относятся к классу «запрещенных» [11].

Член с $n = 3$ преобразуется согласно представлению $U_3^{[1]} \times U_3^{[2]} \doteq U_3^{[3]} + U_3^{[21]}$. Редуцируя на группу R_3 , получаем $U_3^{[3]} \doteq D^{(3)} + D^{(1)}$, $U_3^{[21]} \doteq D^{(2)} + D^{(1)}$. Из имеющихся здесь неприводимых представлений группы R_3 только $D^{(3)}$ содержит представление A_2 подгруппы O . Соответствующая разрешенная комбинация имеет вид

$$\mu_{\alpha}^{(3)} \sim \lambda_{\alpha x} P_y P_z + \lambda_{\alpha y} P_x P_z + \lambda_{\alpha z} P_x P_y, \quad (14)$$

что эквивалентно выражению, используемому при расчете интенсивностей «запрещенных» переходов молекулы метана [11]. Также легко выполняется построение и для членов с произвольным « n ».

В заключение рассмотрим вращательный магнитодипольный момент. Для его компоненты в неподвижной системе координат имеем

$$m_{\alpha} \sim \lambda_{\alpha i} (m_{ik}^{(2)} P_k + m_{iklm}^{(4)} P_k P_l P_m + \dots), \quad (15)$$

где $m^{(n)}$ — феноменологические коэффициенты, причем « n » — число четное вследствие требования изменения знака магнитодипольного момента при операции обращения времени. Нам необходимо найти комбинации в ряду (15), преобразующиеся согласно представлению A_1 точечной вращательной подгруппы O . Первая из таких комбинаций появляется уже при $n = 2$. Действительно, $U_3^{[1]} \times U_3^{[1]} \doteq D^{(1)} \times D^{(1)} \doteq D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}$. Из имеющихся здесь представлений группы R_3 только $D^{(0)}$ содержит представление A_1 подгруппы O . Соответствующая комбинация имеет вид

$$m_{\alpha}^{(2)} \sim \lambda_{\alpha i} P_i. \quad (16)$$

Нетрудно показать, что при $n = 4$ разрешенных комбинаций уже две, а именно:

$$m_{\alpha,1}^{(4)} \sim \lambda_{\alpha x} P_x^3 + \lambda_{\alpha y} P_y^3 + \lambda_{\alpha z} P_z^3, \quad (17)$$

$$m_{\alpha,2}^{(4)} \sim P^2 m_{\alpha}^{(2)}.$$

Таким образом, мы построили операторы, описывающие главный вклад в эффект [8] возникновения координатного магнитного дипольного момента вследствие искажения молекулы при ее вращении. В частности, этот момент приводит к «запрещенным» магнитодипольным переходам.

В заключение кратко резюмируем вопрос о чисто вращательных поправках в оператор Гамильтона молекулы, связанных с наличием не инвариантных относительно операции пространственной инверсии слабых внутримолекулярных взаимодействий. В статье построены поправки этого типа для молекулы метана и показано, что они не дают вклада в качественные эффекты, связанные с положением вращательных уровней энергии, т. е. в расщепление уровней и в изменение их зависимости от квантовых чисел. Этот вывод сохраняется для всех молекул, не обладающих стереоизомерами*. Поэтому наблюдаемые качественные эффекты проявления слабых взаимодействий во вращательном спектре таких молекул связаны только с несохранением четности волновых функций энергетических состояний. В частности, это приводит к вращению плоскости поляризации электромагнитного излучения [13]. Данный эффект интенсивно исследуется для оптических атомных переходов [14]. Рассмотрение подобных эффектов во вращательном молекулярном спектре обладает тем преимуществом, что использование выражений типа (9)—(11) позволяет предсказать их зависимость от квантовых чисел вращательного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burenin A. V., Markov V. N. VI-th Colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Tours, 1979; Буренин А. В., Марков В. Н. — Изв вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 3, с. 287.
2. Hougen Jon T.— In: MTP International Review of Science Physical Chemistry. Series Two Spectroscopy./Ed. D. A. Ramsay. 1976.
3. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. — М.: Наука, 1969.
4. Dorney A. J., Watson J. K. G.— J. Mol. Spectr., 1972, 42, p. 135.
5. Kirschner S. M., Watson J. K. G.— J. Mol. Spectr., 1973, 47, p. 347.
6. Ozier I.— J. Mol. Spectr., 1974, 53, p. 336.
7. Watson J. K. G.— J. Mol. Spectr., 1975, 55, p. 498.
8. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. — М.: ИЛ, 1959.
9. Weinberg S.— Phys. Rev., 1972, D5, p. 1412.
10. Watson J. K. G.— J. Chem. Phys., 1967, 46, p. 1935.
11. Алиев М. Р.—УФН, 1976, 119, с. 557; Ока Т.— In: Molecular Spectroscopy: Modern Research. Vol. II./Ed. by K. Narahari Rao. Academic Press, 1976.
12. Компанетс О. Н., Кукудзхаров А. Р., Летохов В. J., Gervits L. L.— Opt. Comm., 1976, 19, p. 414; Arimondo E., Glorieux P., Ока Т.— Opt. Comm., 1977, 23, p. 369.
13. Зельдович Я. Б.— ЖЭТФ, 1959, 36, с. 964.
14. Алексеев В. А., Зельдович Б. Я., Собельман И. И.—УФН, 1976, 118, с. 385; Москалев А. Н., Рындин Р. М., Хриплович И. Б.—УФН, 1976, 118, с. 409.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 декабря 1979 г.

QUALITATIVE BUILDING OF ROTATIONAL OPERATORS OF PHYSICAL
VALUES IN THE THEORY OF MOLECULAR SPECTRA

A. V. Burenin, V. L. Vaks, V. N. Markov

A new method is proposed for qualitative construction of purely rotational operators in the theory of molecular spectra. For the first time, contributions are considered into a rotational Hamiltonian operator which are associated with noninvariant into molecular interactions relative to the inversion operator of the space coordinates.

* Для стереоизомерных молекул аналогичное построение приводит к вращательным вкладам в оператор Гамильтона, расщепляющим вращательные уровни с разным поведением относительно операции пространственной инверсии. Зависимость этого расщепления от вращательного состояния определяется различием обычных спектроскопических констант для систем «+» и «-» уровней. Предпринимались экспериментальные попытки наблюдать подобное расщепление в колебательно-вращательном спектре молекулы [12].