

УДК 539.19

НОВЫЙ ПОДХОД К КЛАССИФИКАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ

A. B. Буренин, O. L. Полянский

Предложен новый подход к классификации колебательно-вращательных состояний нежестких молекул. На основе этого подхода показано, что при учете внутреннего вращения для молекулы этана существуют электрородипольные вращательные переходы R - и Q -типа, несмотря на то, что все равновесные конфигурации этой молекулы обладают центром инверсии.

Недавно в работе [1] был изложен существенно более простой и универсальный, чем традиционный (см., например, [2]), подход к классификации молекулярных состояний, позволивший, в частности, рассмотреть обычно выделяемые в особый класс линейные молекулы в едином стиле с нелинейными. В [1] был рассмотрен случай, когда у молекулы может быть не более двух равновесных конфигураций, причем перестройка из одной конфигурации в другую осуществляется с помощью инверсионного движения. Данная статья является естественным обобщением развитого в [1] подхода на значительно более широкий класс нежестких молекул, а именно на молекулы с внутренним вращением.

Молекула является многочастичной системой, точное решение задачи о стационарных состояниях которой найти не удается. Поэтому основным рабочим методом является метод теории возмущений. Переход к нулевому приближению осуществляется путем построения ряда зложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Ясно, что при количественном расчете переход между соседними моделями должен быть непрерывным, что выражается в возможности описания различия между ними в виде ряда по малому параметру. Несмотря на это требование группы симметрии используемых моделей различны, т. е. симметрия меняется скачком. Здесь важно отметить, что переход к любой приближенной модели основывается на определенной физической идеи. Поэтому приближенная модель всегда содержит дополнительную качественную информацию о рассматриваемой молекуле, причем эта информация содержится в группе симметрии приближенной модели. В результате эта группа имеет 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 симметрий решения, т. е. указать в группах симметрии соседних моделей эквивалентные элементы, по отношению к которым решение должно преобразовываться одинаковым образом. Очень важно, что при таком подходе модельные понятия не используются за рамками модели.

Традиционная схема классификации молекулярных состояний [2] фактически строится только на основе группы симметрии строгой задачи о стационарных состояниях молекулы (так называемая перестано-

вочно-инверсионная или *CNPI* группа). Некоторая информация о симметрии приближенных моделей привлекается затем независимо от *CNPI* группы для уточнения качественной картины уровней. В процессе классификации из *CNPI* группы в целях упрощения рассмотрения выделяются только так называемые «возможные» элементы (они соответствуют таким преобразованиям молекулы, которые происходят через нулевой или достаточно малый по сравнению с энергией диссоциации молекулы барьер), образующие группу молекулярной симметрии или *MS* группу. Считается, что действие элементов *MS* группы задано в конфигурационном пространстве любой приближенной модели и оставляет инвариантным любой модельный гамильтониан. Для определения соответствия между неприводимыми представлениями *MS* группы и стационарными состояниями молекулы необходимо написать волновые функции нулевого приближения, вычислить действие элементов *MS* группы на эти функции и разложить полученное таким образом представление на неприводимые. Нахождение других качественных характеристик спектра, как, например, ядерные статистические веса уровней (и, в частности, запреты уровней, что соответствует ядерному статистическому весу ноль), правила отбора в нужном приближении и т. д. требуют весьма громоздких дополнительных расчетов. Следует заметить, что данная схема классификации отказывает в случае линейных молекул, и, чтобы спасти положение, очень искусственным путем вводится расширенная группа молекулярной симметрии или *EMS* группа.

Несмотря на существенные идеологические преимущества нового подхода, результаты классификации для молекул, рассмотренных в [1], совпадают с полученными ранее, что связано с относительной простотой и изученностью этого класса молекул. Распространение такого подхода на нежесткие молекулы с внутренним вращением позволило получить новые результаты: в частности, показано существование «запрещенных» электродипольных вращательных переходов как *R*-, так и *Q*-типа в молекулах с центром инверсии. Появление этих переходов обусловлено смешиванием различных равновесных конфигураций. Мы предлагаем называть такие переходы конфигурационными «запрещенными» переходами. В целях наглядности все дальнейшее изложение будет проводиться на примере следующих двух молекул: метилдифторборана CH_3BF_2 и этана $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛДИФТОРБОРАНА CH_3BF_2

Предварительно мы рассмотрим классификацию энергетических состояний молекулы CH_3BF_2 , пренебрегая внутренним вращением. Затем покажем, как в рамках данного подхода учесть внутреннее вращение. Группа перестановок тождественных ядер для молекулы CH_3BF_2 есть $\pi_3 \times \pi_2^*$. Ядра водорода и фтора являются фермионами, и полная волновая функция в случае пренебрежения сверхтонким взаимодействием, связанным с ядерным спином, представляется в виде свертки координатной и спиновой частей, преобразующих по взаимно дуальным схемам Юнга [3]. Так как спин ядра водорода и ядра фтора равен $1/2$, то размерность спинового пространства как для ядер водорода, так и для ядер фтора равна двум и разрешены следующие спиновые схемы Юнга:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{„}\pi_3\text{“} & & \text{„}\pi_2\text{“} & \\ \tilde{[\lambda_{\text{спин}}]}: & [3], & [21] & [2], & [1^2]. \\ & 3/2 & 1/2 & 1 & 0 \end{array} \quad (1)$$

* Обозначения групп симметрии, их классов и неприводимых представлений соответствуют [3].

Цифры под спиновыми схемами дают значения полного спина ядер водорода или фтора, соответствующие этим схемам [3]. В результате разрешенные координатные схемы Юнга имеют вид

$$[\lambda_{\text{коорд}}]: [1^3], [21] \quad [1^2], [2]. \quad (2)$$

В приближении Борна — Оппенгеймера [4] в заданном электронном состоянии возникает понятие равновесной конфигурации молекулы, геометрическая симметрия которой определяет симметрию силового поля для движения электронов при малых смещениях ядер от положения равновесия и для самых малых смещений ядер. Соответствующая группа симметрии называется точечной группой, и ее элементы действуют только на пространственные координаты ядер. Точечная группа молекулы содержит информацию о симметрии силового поля, которая отсутствует в группе перестановок тождественных ядер. В результате конфигурации ядер, которые получаются их малыми смещениями из положения равновесия и различаются по отношению к силовому полю, тождественны с точки зрения группы перестановок. Поэтому сшивку группы перестановок и точечной группы надо производить по действию их преобразований на равновесную конфигурацию молекулы. Как показано в [1], в общем случае точечная группа может быть гомоморфно отображена на подгруппу группы перестановок тождественных ядер, причем гомоморфизм возникает и играет принципиальную роль при рассмотрении линейных и плоских молекул. Мы будем считать, что равновесная конфигурация молекулы CH_3BF_2 имеет вид, изображенный на рис. 1, т. е. точечная группа молекулы есть C_s . Полученная из сшивки корреляция между неприводимыми представлениями групп $\pi_3 \times \pi_2$ и C_s и представленная в табл. 1 приводит к следующим разрешенным мультиплетам:

$$(12 + 6 + 2)A'^{(\pm)}, \quad (6 + 4 + 2)A''^{(\pm)}. \quad (3)$$

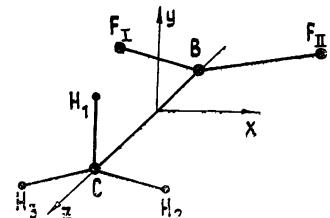


Рис. 1.

Цифры перед обозначением мультиплета дают его ядерный статистический вес, а знаки (+) и (—) соответствуют поведению координатной волновой функции под действием преобразования инверсии i пространственных координат всех частиц молекулы относительно центра ее масс. Последняя характеристика мультиплета связана с инвариантностью оператора Гамильтона молекулы относительно операции i в случае пренебрежения слабыми взаимодействиями [5]. Отметим, что в данном подходе к классификации учет поведения мультиплета по отношению к операции инверсии автоматически приводит к рассмотрению двух равновесных конфигураций молекулы, связанных инверсионным движением, что выражается в инверсионном удвоении уровней*.

В следующем приближении, которое является нулевым, движение ядер разбивается на независимые колебательное и вращательное, для их описания используются модели гармонического осциллятора и жесткого волчка. Группой симметрии колебательной задачи является группа, формально совпадающая с точечной, но ее элементы действуют только на колебательные координаты, т. е. на малые ядерные смещения. Группой симметрии вращательной задачи является группа симметрии жесткого волчка или вращательная группа симметрии. Она имеет только чисто вращательные элементы, действующие на углы, определя-

* Для линейных и плоских молекул наличие гомоморфизма запрещает инверсионное удвоение и тем самым оставляет из двух конфигураций только одну. Однако все состояния таких молекул по-прежнему имеют вполне определенное поведение относительно операции инверсии [1].

ющие ориентацию волчка. Для молекулы CH_3BF_2 такой группой является D_2 . Для построения классификации необходимо знать, из каких электронных, колебательных и вращательных функций, полученных в нулевом приближении, можно получить разрешенные мультиплеты. Согласно [1] решение этой задачи для молекулы CH_3BF_2 можно условно представить в виде

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}}) \underset{\uparrow}{C_S} \times \underset{\uparrow}{C_i} = (\Gamma_a) C_S \times (\Gamma_k) C_S \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}}) C_S \times \underset{\uparrow}{C_i}. \quad (4)$$

Здесь Γ_a , Γ_k — неприводимые представления группы C_S , согласно которым преобразуются волновые функции электронного и колебательного движений, $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$ — неприводимое вращательно-инверсионное представление. Корреляция между вращательными неприводимыми представлениями группы симметрии асимметричного волчка D_2 и вращательно-инверсионными представлениями группы $C_S \times C_i$, которая дана в табл. 1, получена путем связи этих групп по их общей ядерной вращательной подгруппе C_2 . Представление C_S относится к вращательной функции,

Таблица 1
Таблицы корреляции,
используемые при классификации
энергетических состояний
молекулы метилдифторборана
без учета внутреннего вращения

$\pi_3 \times \pi_2$	C_S
$[1^3] \times [1^2]$	A'
$[21] \times [1^2]$	$A' + A''$
$[1^3] \times [2]$	A''
$[21] \times [2]$	$A' + A''$

Таблица 2
Правила отбора
для вращательных
электродипольных
переходов молекулы
метилдифторборана

	A	B_1	B_2	B_3
A	c	a	b	c
B_1	a	c	c	b
B_2	b	c	c	a
B_3	c	b	a	c

a — переходы между вращательными уровнями в приближении жесткого волчка; a , b — переходы в приближении Борна — Оппенгеймера без учета внутреннего вращения; a , b , c — переходы в приближении Борна — Оппенгеймера с учетом внутреннего вращения.

D_2	C_2	$C_S \times C_i$
A	A	$A'(+)$, $A''(-)$
B_1	B	$A'(-)$, $A''(+)$
B_2	B	$A'(-)$, $A''(+)$
B_3	A	$A'(+)$, $A''(-)$

а представление C_i — к мультиплету, что и отражено стрелкой в выражении (4). В основе сшивки групп $C_S \times C_i$ и D_2 лежит то обстоятельство, что только часть полного момента количества движения, характеризующего движение в приближении Борна — Оппенгеймера, переходит в момент количества движения жесткого волчка, связанный с вращением молекулы как целого. Поэтому мы интерпретируем в этой сшивке представление C_S как относящееся к вращательной функции, а не к координатной функции молекулы*. На рис. 2 представлена полученная согласно выражению (4) классификация вращательных уровней молекулы CH_3BF_2 в основном электронном и колебательном состоянии.

Перед тем как переходить к учету внутреннего вращения, рассмотрим кратко вопрос о правилах отбора для электродипольных переходов.

* Для линейных молекул это, в частности, приводит к автоматическому запрету состояний с $J < |l|$ [1], где J и l — квантовые числа полного и колебательного момента количества движения молекулы соответственно. В традиционную схему классификации это обстоятельство привносится извне, исходя из конкретного решения уравнения Шредингера.

Для сильнейших электродипольных переходов (идущих без изменения симметрии спинового состояния) дипольный момент преобразуется согласно полностью симметричной координатной схеме Юнга группы $\pi_3 \times \pi_2$. Используя табл. 1 и учитывая изменение знака дипольного момента при операции инверсии i , получаем в приближении Борна — Оппенгеймера для дипольного момента разрешенное представление $A'(-)$. В результате электродипольные правила имеют вид

$$A'(+) \leftrightarrow A'(-), \quad A''(+) \leftrightarrow A''(-).$$

В табл. 2 показано, как меняется класс вращательных электродипольных переходов для основного колебательного состояния молекулы CH_3BF_2 в зависимости от модели. Видно, что в приближении Борна — Оппенгеймера, по сравнению с приближением жесткого волчка, появляется дополнительный класс так называемых «запрещенных» электродипольных переходов [6], которые обусловлены нежесткостью молекулы, причем внутреннее вращение не учитывается.

Перейдем теперь к построению классификации энергетических состояний молекулы CH_3BF_2 , считая, что имеется внутреннее вращение относительно химической связи атомов углерода и бора. Ясно, что это обстоятельство никак не отразится на группе перестановок тождественных ядер. Иное дело — геометрическая симметрия силового поля, которая задавалась точечной группой молекулы. Теперь точечной группы недостаточно, и необходимо построить более широкую геометрическую группу, чтобы учесть симметрию движения ядер при переходах из одной конфигурации молекулы в другую посредством внутреннего вращения. Расширенная группа должна содержать точечную группу молекулы в качестве подгруппы, и дополнительно мы потребуем, чтобы все ее элементы по-прежнему оставляли одну геометрическую точку (точку центра масс) инвариантной. Последнее требование связано с тем, что в применяемой при построении классификации сшивке расширенной группы с точечной группой могут быть использованы только такие элементы. Расширенную геометрическую группу мы поэтому будем называть расширенной точечной группой. В случае молекулы CH_3BF_2 такой группой будет являться группа $C_{3v} \times C_{2v}$, где элементы группы C_{3v} действуют на пространственные координаты структуры CH_3 , а элементы группы C_{2v} действуют на пространственные координаты структуры BF_2 . Определение разрешенных мультиплетов расширенной точечной группы производится по тем же принципам, что и для точечной группы. В данном случае сшивки групп $\pi_3 \times \pi_2$ и $C_{3v} \times C_{2v}$ можно разбить на сшивки группы π_3 с группой C_{3v} и группы π_2 с группой C_{2v} :

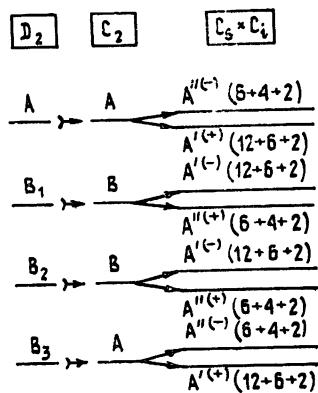


Рис. 2. Классификация энергетических состояний молекулы метилдифторборана в основном электронном и колебательном состоянии без учета внутреннего вращения.

Неприводимые представления	π_3	[3]	[21]	[1 ³]
Неприводимые представления	C_{3v}	A_1	E	A_2

Неприводимые представления	π_2	[2]	—	—	[1 ²]
Неприводимые представления	C_{2v}	A_1	A_2	B_2	B_1

Представление A_1 группы C_{3v} соответствует запрещенной координатной схеме Юнга и, следовательно, не может быть использовано при формировании мультиплетов. Кроме того, поскольку структура BF_2 является

плоской и группа C_{2v} гомоморфно отображается на группу π_2 , появляется запрет неприводимых представлений A_2 и B_2 группы C_{2v} *. В результате получаем следующие разрешенные мультиплеты расширенной точечной группы:

$$4(A_2 \times A_1), \quad 2(E \times A_1), \quad 12(A_2 \times B_1), \quad 6(E \times B_1). \quad (5)$$

Таблица 3

Дополнительные таблицы корреляции, используемые при классификации энергетических состояний молекулы метилдифторборана в случае учета внутреннего вращения

C_S	$C_{3v} \times C_{2v}$	G_{12}	$G_{12} \times C_{3v} \times C_i$
A'	$A_2 \times B_1, E \times A_1, E \times B_1$		$A_1 \quad (A_2 \times A_1)^{(-)}$
A''	$A_2 \times A_1, E \times A_1, E \times B_1$		$A_2 \quad (A_2 \times A_1)^{(+)}$
			$B_1 \quad (A_2 \times B_1)^{(-)}$
C_2	G_{12}		$B_2 \quad (A_2 \times B_1)^{(+)}$
A	A_1, B_2, E_1, E_2		$E_2 \quad (E \times A_1)^{(\pm)}$
B	A_2, B_1, E_1, E_2		$E_1 \quad (E \times B_1)^{(\pm)}$

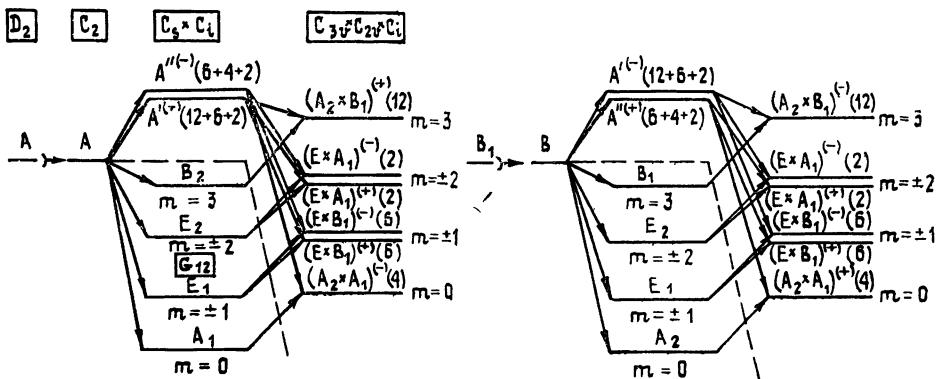


Рис. 3. Классификация энергетических состояний молекулы метилдифторборана в основном электронном и колебательном состоянии с учетом внутреннего вращения.

Фактически для целей классификации нам надо знать, как будут расщепляться мультиплеты точечной группы в результате внутреннего вращения. Ответ на этот вопрос содержится в табл. 3, в которой дана корреляция неприводимых представлений группы C_S и $C_{3v} \times C_{2v}$ с учетом имеющихся запретов. Видно, что каждый мультиплет точечной группы распадается на два невырожденных состояния и одно двукратное вырожденное. Проведенное таким образом построение дает полную картину уровней при рассмотрении внутреннего вращения, которая для основного колебательного и электронного состояния представлена на рис. 3. Дополнительно на этом рисунке сделано разделение расщеплений по порядку величин. Для этого было учтено, что наиболее сильно расщепляются уровни, соответствующие различным представлениям

* В случае гомоморфизма разрешены только такие представления геометрической группы, которые ведут себя одинаково по отношению к элементам геометрической группы, гомоморфно отображаемым в один элемент группы перестановок [1]. Подобные запреты мы предлагаем называть геометрическими, так как в основе их лежит геометрия равновесной конфигурации молекулы

чисто вращательных подгрупп, используемых при построении классификации групп симметрии. В связи с этим была рассмотрена ядерная вращательная подгруппа группы $C_{3v} \times C_{2v} \times C_i^*$. Эта подгруппа, которую мы обозначаем G_{12} , изоморфна группе D_6 . Заметим, что группа D_6 эквивалентна MS группе, применяемой для классификации CH_3BF_2 . Корреляция между неприводимыми представлениями групп C_2 и G_{12} и групп G_{12} и $C_{3v} \times C_{2v} \times C_i$ приведена в табл. 3. В результате мы выделяем те расщепления уровней в молекуле, в которые дает вклад внутреннее вращение. Кроме того, на рис. 3 нанесены ядерные статистические веса, которые естественно и просто получаются при данном подходе к классификации, и квантовые числа m , соответствующие крутильному моменту в рассматриваемых состояниях для случая свободного внутреннего вращения жесткого ротора. Это соответствие легко получается из сшивки группы G_{12} с группой симметрии C_∞ , которая характеризует симметрию модели свободного внутреннего вращения жесткого ротора. Согершенно аналогично проводится классификация и для возбужденных колебательных состояний. Заметим, что возбужденные крутильные состояния возникают при рассмотрении соответствующего крутильной координате возбужденного нормального колебания.

Электродипольные правила отбора при учете внутреннего вращения имеют вид

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{C_{3v}}^{(+)} \times C_{2v} \leftrightarrow (\Gamma_{\text{мультиплета}})_{C_{3v}}^{(-)} \times C_{2v}, \quad (6)$$

что, в частности, приводит к новому классу «запрещенных» чисто вращательных переходов (см. табл. 2). Эти переходы обусловлены нежесткостью молекулы, возникающей из-за смешивания различных равновесных конфигураций молекулы в результате внутреннего вращения. Мы предлагаем называть такие переходы конфигурационными «запрещенными» переходами. На этом мы закончим классификацию стационарных состояний молекулы метилдифторборана CH_3BF_2 и перейдем к рассмотрению существенно более интересного, но в то же время, как будет видно из дальнейшего, принципиально более сложного случая молекулы этана ${}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ ЭТАНА ${}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$

Группа перестановок тождественных ядер молекулы ${}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ есть $\pi_2 \times \pi_6$. Изображенная на рис. 4 равновесная конфигурация молекулы этана [8] принадлежит к точечной группе $D_{3d} = C_{3v} \times C_1$, т. е. обладает центром инверсии. Легко видеть, что такая равновесная конфигурация является симметричным волчком и, следовательно, вращательная группа молекулы есть D_∞ . Поскольку спин ядра ${}^{12}\text{C}$ равен нулю, то реализуется только симметричная по перестановкам ядер углерода координатная волновая функция и можно без всякого ущерба для дальнейшего изложения заменить группу перестановок тождественных ядер молекулы на π_6 . Определяя разрешенные координатные схемы Юнга группы π_6 и учитывая корреляцию между неприводимыми представлениями группе π_6 и D_{3d} , которая дана в табл. 4, имеем следующие разрешенные мультиплеты:

$$(5 + 1 + 1)A_{1g}, \quad (7 + 3 + 3)A_{1u}, \quad 3A_{2g}, \quad 1A_{2u},$$

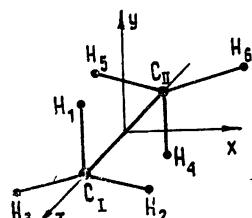


Рис. 4.

* Операция симметрии i связана со свойствами пространства, и она коммутирует со всеми операциями симметрии, определяемыми геометрией молекулы.

$$(5+3+1)E_g, \quad (5+3+3)E_u. \quad (7)$$

Конкретная реализация второго этапа сшивки несколько отличается от того, что мы имеем для молекулы CH_3BF_2 . Это связано с тем, что точечная группа D_{3d} содержит операцию инверсии I . Хотя операция инверсии i пространственных координат всех частиц в молекуле по-прежнему коммутирует со всеми операциями точечной группы (т. е. наличие операции инверсии пространственных координат ядер I здесь ситуацию не меняет) и мы можем организовать группу $D_{3d} \times C_i = C_{3v} \times C_I \times C_i$, каждый класс группы D_3 , по которой пересекаются группы D_∞ и $D_{3d} \times C_i$, встречается в $D_{3d} \times C_i$ дважды, а именно:

$$E \text{ и } I, \quad 2C_3 \text{ и } 2C_3I, \quad 3\sigma_v I \text{ и } 3\sigma_v i.$$

Ясно, что эти выражения должны совпадать, что приводит к требованию выполнения следующего соответствия:

$$g \leftrightarrow +, \quad u \leftrightarrow -, \quad (8)$$

где индексы q и u относятся к вращательному представлению, а индексы « $+$ » и « $-$ » — к мультиплету. Это соответствие является общим для всех молекул, точечная группа которых включает элемент инверсии. Корреляция между вращательными неприводимыми представлениями группы D_∞ и вращательно-инверсионными представлениями группы $D_{3d} \times C_i$ при выполнении требования (8) приведена в табл. 4. В результате условное представление схемы классификации молекулы этана без рассмотрения внутреннего вращения полностью аналогично (4) (с учетом замены точечной группы).

Таблица 4

Таблицы корреляции, используемые при классификации энергетических состояний молекулы этана без учета внутреннего вращения

π_6	D_{3d}	D_∞	D_3	$D_{3d} \times C_i$
[1 ⁶]	A_{1u}	A_1	A_1	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)}$
[21 ⁴]	$A_{1g} + E_g + E_u$	A_2	A_2	$A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$
[2 ² 1 ²]	$A_{2g} + E_g + 2A_{1u} + 2E_u$	E_1	E	$E_g^{(+)}, E_u^{(-)}$
[2 ³]	$2A_{1g} + E_g + A_{2u}$	E_2	E	$E_g^{(+)}, E_u^{(-)}$
		E_3	$A_1 + A_2$	$A_{1g}^{(+)}, A_{2u}^{(-)} + A_{2g}^{(+)}, A_{1u}^{(-)}$

На рис. 5 приведена полученная по этой схеме классификация вращательных состояний молекулы этана для основного колебательного и электронного состояния. Электродипольные правила отбора в приближении Борна—Оппенгеймера будут иметь вид (Гмультиплета) $D_{3d}^{(+)} \leftrightarrow \leftrightarrow$ (Гмультиплета) $D_{3d}^{(-)}$, т. е. при переходе $+ \leftrightarrow -$, а индексы g и u сохраняются, что в силу требования (8) невозможно для чисто вращательных переходов. Поэтому для этана, как, впрочем, и для всех других молекул с центром инверсии, «запрещенные» электродипольные вращательные переходы, обусловленныеискажениями молекулы без учета внутреннего вращения, отсутствуют [6].

Расширенную точечную группу для молекулы этана невозможно построить в виде прямого произведения групп симметрии двух структур CH_3 , т. е. в виде $C_{3v} \times C_{3v}$. Дело в том, что точечная группа молекулы D_{3d} содержит элемент ядерной инверсии I , который меняет эти структуры местами и не содержится в группе $C_{3v} \times C_{3v}$. В связи с тем, что I не коммутирует с элементами группы $C_{3v} \times C_{3v}$, ввести его в расширен-

ную точечную группу можно только при использовании полупрямого произведения [9]. Конкретно для молекулы этана имеем $G_{72} = (C_{3v} \times C_{3v}) \wedge G_I$, где \wedge означает полупрямое произведение*. Полученная нами таблица характеров расширенной точечной группы G_{72} приведена в табл. 5. Сшивка группы π_6 и G_{72} (корреляция их неприводимых представлений представлены в табл. 6) приводит к следующим разрешенным мультиплетам расширенной точечной группы:

$$(5+1)A_3, (7+3)A_4, (5+3)T_1, 3T_3, 1T_4. \quad (9)$$

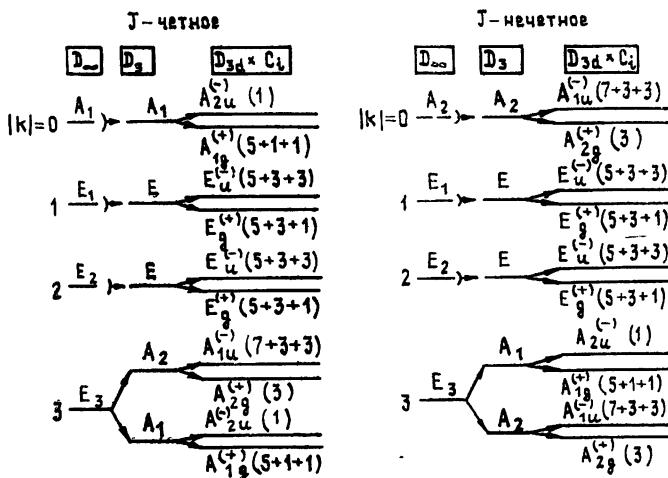


Рис. 5. Классификация энергетических состояний молекулы этана в основном электронном и колебательном состоянии без учета внутреннего вращения.

Таблица 5

Таблица характеров группы G_{72} . Для обозначения классов элементов использованы обозначения классов группы перестановок π_6 . Цифры в строке под обозначениями классов определяют количество элементов в каждом классе

$G_{72} = (C_{3v} \times C_{3v}) \wedge G_I$	{1 ⁶ }	{1 ³ 3}	{3 ² }	{1 ⁴ 2}	{1 ² 2 ² }	{123}	{2 ³ }	{6}	{24}
	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	0
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

Таблица 6

Дополнительные таблицы корреляции, используемые при классификации энергетических состояний молекулы этана в случае учета внутреннего вращения

π_6	G_{72}	D_{3d}	G_{72}	$G_{18} \wedge G_I$	G_{72}
[1 ⁶]	A_4	A_{1g}	A_1, A_3, T_4	$A_1 \times A$	A_1, A_3, E
[2 ³]	$A_3 + T_4$	A_{2g}	E, T_3	$A_2 \times A$	A_2, A_4, E
[21 ⁴]	$A_3 + T_1$	A_{1u}	A_2, A_4, T_3	$E \times A$	T_3, T_4
[2 ² 1 ²]	$A_4 + T_1 + T_3$	A_{2u}	E, T_4	$A_2 \times E$	$2T_3$
		E_g	T_1, T_2, T_4	$A_1 \times E$	$2T_4$
		E_u	T_1, T_2, T_3	$E \times E$	$2T_1, 2T_2$

* Легко проверить, что группа $C_{3v} \times C_{3v}$ является инвариантной подгруппой группы G_{72} , что необходимо и достаточно для построения полупрямого произведения.

Наконец, учитывая корреляцию между неприводимыми представлениями групп D_{3d} и G_{72} , приведенную в табл. 6, получаем картину расщепления мультиплетов точечной группы при учете внутреннего вращения, приведенную для основного колебательного и электронного состояния молекулы на рис. 6. Для разделения многочисленных расщеплений по порядку величины дополнительно рассмотрена вращательная ядерная подгруппа группы $G_{72} \times C_i$. Нетрудно показать, что такой подгруппой является $G_{18} = D_3 \times G_3$, где D_3 — та же группа, что использовалась нами при построении мультиплетов точечной группы (конкретно при сшивке D_∞ и $D_{3d} \times C_i$) и ее элементы действуют на всю конфигурацию молекулы как целого, а группа G_3 изоморфна C_3 , и ее элементы представляются в виде E , $C_3^1 \times C_3^2$, $C_3^2 \times C_3^1$. Каждый класс вращательной подгруппы содержится в $G_{72} \times C_i$ дважды*. Последствия этого мы фактически уже учили при построении мультиплетов точечной группы, где была аналогичная ситуация. Поэтому сейчас необходимо рассмотреть корреляцию между неприводимыми представлениями групп G_{72} и G_{18} , которая и приведена в табл. 6. В результате мы легко выделяем основные расщепления, в которые дает вклад или внутреннее вращение или k -удвоение. Дополнительно на рис. 6 нанесены ядерные статистические веса и квантовые числа m , соответствующие крутильному моменту в рассматриваемых состояниях для случая свободного внутреннего вращения жесткого ротатора. Последняя характеристика легко получается из сшивки группы G_{18} с группой симметрии C_∞ , которая характеризует симметрию свободного внутреннего вращения жесткого ротатора.

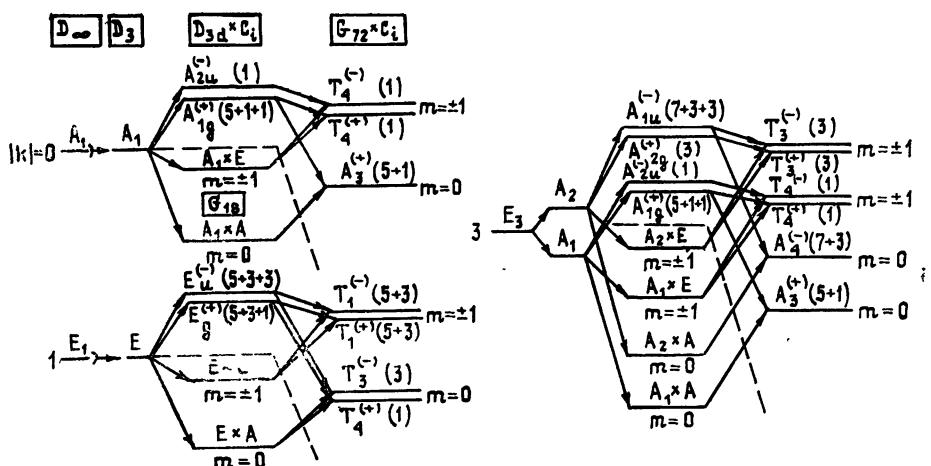


Рис. 6 Классификация энергетических состояний молекулы этана в основном электронном и колебательном состоянии с учетом внутреннего вращения для четного значения квантового числа полного момента количества движения J .

Электродипольные правила отбора при учете внутреннего вращения имеют вид

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{G_{72}}^{(+)} \longleftrightarrow (\Gamma_{\text{мультиплета}})_{G_{72}}^{(-)}.$$

Эти правила отбора приводят к возникновению чисто вращательных конфигурационных «запрещенных» переходов как R --, так и Q -типа между T -состояниями, т. е. $T_k^{(+)} \longleftrightarrow T_k^{(-)}$ ($k = 1, 2, 4$). Действительно, T_1^- , T_2^- , T_4^- -состояния расширенной точечной группы коррелируют как с g^- , так и с u -состояниями точечной группы D_{3d} (табл. 6). В результате T_1^- , T_2^- , T_4^- -состояния могут иметь разное поведение относительно операции пространственной инверсии i в пределах одного колебательного

* С учетом этого обстоятельства группа G_{18} эквивалентна группе, применяемой для классификации этана [7].

состояния, что нетрудно видеть на рис. 6. Заметим, что в недавней работе [10] совершенно другим методом исследовался частный случай рассмотренных здесь «запрещенных» переходов в этане, а именно случай переходов *R*-типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burenin A. V., Markov V. N. VI-th Colloquim on high resolution molecular spectroscopy.—Tours: 1979; Буренин А. В., Марков В. Н.—Изв. вузов—Радиофизика, 1980, 23, № 3, с. 287.
2. Wilson R. R. Molecular Symmetry and Spectroscopy. New York: Academic Press, 1978.
3. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем.—М.: Наука, 1969; Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам.—М.: Мир, 1969.
4. Давыдов А. С. Квантовая механика.—М.: Наука, 1973
5. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теоретическая физика Квантовая механика.—М.: Наука, 1974
6. Watson J. K. G.—J. Mol. Spectr., 1971, 40, p. 536; Алиев М. Р.—Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, с. 600; УФН, 1976, 119, с. 557.
7. Longuet-Higgins H. C.—Mol. Phys., 1963, 6, p. 445.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.—М.: Наука, 1970.
9. Altman S. L. Induced Representations in Crystals and Molecules; Point, Space and Nonrigid Molecule Groups.—New York: Academic Press, 1977; Кэртис Ч., Райнер И. Теория представления конечных групп и ассоциативных алгебр.—М.: Наука, 1968.
10. Rosenberg A., Suesskind J.—Phys. Rev. Lett., 1979, 42, № 24, p. 1613.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 августа 1980 г.

A NEW APPROACH TO THE CLASSIFICATION OF ENERGETIC STATES OF NONRIGID MOLECULES

A. V. Burenin, O. L. Polyanskij

A new approach is suggested to the classification of rovibration states of nonrigid molecules. Based on this approach it is shown that recognizing the internal rotation for an ethane molecule there are forbidden electrodipole rotational transitions both for *R* and *Q* type despite of the fact that all equilibrium configurations of this molecule possess the centre of inversion.