

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

О значении приближения Борна – Оппенгеймера  
во внутримолекулярной динамике

А.В. Буренин

*Понятие молекулярной структуры, которое принципиально необходимо для построения правильного конфигурационного пространства в задаче описания дискретного спектра внутримолекулярной динамики, удаётся ввести лишь в приближении Борна – Оппенгеймера. Поэтому именно благодаря этому приближению становится формализуемой сама постановка данной задачи. Причём появляются связанные со свойствами симметрии динамики ограничения в определениях отдельных типов внутренних движений, нарушение которых приводит к физически некорректным следствиям.*

PACS numbers: 31.15.xh, 33.15.Bh, 33.20. – t

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201007e.0745

## Содержание

1. Введение (745).
  2. Стационарные уравнения движения в приближении Борна – Оппенгеймера (746).
  3. Жёсткая молекула в невырожденном электронном состоянии (746).
  4. Нарушения условий Экарта (748).
  5. Выделение физически значимых состояний (749).
  6. Методы симметрии в описании внутренней динамики (751).
  7. Нежёсткая молекула в невырожденном электронном состоянии (752).
  8. Жёсткая молекула в вырожденном электронном состоянии (755).
  9. Заключение (756).
- Список литературы (757).

## 1. Введение

При описании изолированных атомов и молекул, в том числе ионов, в хорошем приближении можно пренебречь связанными со спинами электронов и ядер вкладками, называемыми тонкими и сверхтонкими взаимодействиями [1]. Координатный гамильтониан в лабораторной декартовой неподвижной системе координат (НСК) обычно записывается в виде

$$H = T_{el} + T_{nucl} + V_{el-el} + V_{nucl-nucl} + V_{el-nucl}, \quad (1)$$

где  $T_{el}$  и  $T_{nucl}$  — нерелятивистские кинетические энергии электронов и ядер,  $V_{el-el}$ ,  $V_{nucl-nucl}$  и  $V_{el-nucl}$  — энергии

кулоновского взаимодействия электронов, ядер и электронов с ядрами соответственно. При этом внутренние динамики атомных и молекулярных систем кардинально различаются. В частности, характерным признаком атомной системы является отсутствие вращательного движения, а молекулярной системы — его наличие, причём под таким движением здесь понимается вращение системы как целого. Физически корректным исходным приближением для описания подобного движения всех обладающих им микросистем является модель свободного вращения твёрдого тела [1]. В этой модели вводятся неподвижная декартова система координат (НСК) и жёстко связанная с твёрдым телом подвижная декартова система координат (ПСК). Начало обеих систем помещается в центр масс. Изменение в процессе вращения ориентации ПСК относительно НСК обычно задаётся тремя углами Эйлера. Хорошо известно, что максимальная группа симметрии этой модели имеет шесть независимых инфинитезимальных операторов, отвечающих бесконечно малым поворотам относительно трёх осей НСК и трёх осей ПСК, причём операторы поворотов в НСК коммутируют с операторами поворотов в ПСК [2, 3]. Поэтому эта группа записывается в виде<sup>1</sup>

$$R_3 \times R_3.$$

Трёхмерную группу вращений в НСК будем называть внешней, в аналогичную группу в ПСК — внутренней. Состояния физических систем реализуют лишь те неприводимые представления группы  $R_3 \times R_3$ , для которых индексы неприводимых представлений внешней и внутренней групп совпадают ( $J$ – $J$ -представления). Наличие внешней группы связано с изотропией пространства. Поэтому для любого твёрдого тела реализуется её

А.В. Буренин. Институт прикладной физики РАН,  
ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Российская Федерация  
Тел. (831) 416-49-53  
Факс (831) 436-37-92  
E-mail: buran@appl.sci-nnov.ru

Статья поступила 28 октября 2009 г.,  
после доработки 1 февраля 2010 г.

<sup>1</sup> Стандартные обозначения симметрии аналогичны принятым в [3, 4].

максимальный вариант  $R_3$ . Но внутренняя группа характеризует уже симметрию самого твёрдого тела и включает в себя лишь такие вращения, относительно которых инвариантен эллипсоид инерции. Её максимальный вариант реализуется для сферического волчка. Для симметричного и асимметричного волчков эта симметрия определяется соответственно группами  $D_\infty$  и  $D_2$ .

Корректность модели твёрдого тела для исходного описания вращательного движения молекулы означает, что последняя представляет собой некоторую структуру, движения частиц которой необходимо рассматривать как коллективные. В связи с этим подчеркнём, что в атомах хорошим исходным приближением является описание каждого электрона в отдельности в некотором усреднённом поле, созданном ядром и остальными электронами. Это означает, что конфигурационное пространство атома можно формировать как прямую сумму конфигурационных пространств отдельных частиц. При наличии коллективных движений формировать так конфигурационное пространство нельзя принципиально. Фактически возникает весьма нетривиальная задача построения этого пространства, для чего необходимы определения отдельных типов движений, в том числе вращательного движения. При этом надо учитывать, что структура должна характеризоваться некоторой внутренней геометрической группой симметрии. Оказывается, что ввести само понятие молекулярной структуры и, как следствие, построить правильное конфигурационное пространство удаётся лишь с помощью приближения Борна–Оппенгеймера (БО). Фактически приближение БО позволяет сформулировать условия для стационарного уравнения Шрёдингера, выделяющие физически значимые решения дискретного спектра на фоне очень большого числа формальных решений<sup>2</sup>. Только тогда задача описания спектра внутримолекулярной динамики является поставленной и её можно решать аналитическими или/и численными методами. Другими словами, именно благодаря приближению БО становится формализуемой сама постановка такой задачи. Причём появляются связанные со свойствами симметрии динамики ограничения в определениях отдельных типов внутренних движений, нарушение которых приводит к физически некорректным следствиям. Обсуждению данных вопросов и посвящена настоящая статья.

## 2. Стационарные уравнения движения в приближении Борна – Оппенгеймера

Рассмотрим задачу о связанных стационарных состояниях молекулы. Применение приближения БО [5, 6] основано на сильном различии масс электрона и ядра

$$m_{el} \ll N_{nucl} . \quad (2)$$

Условие (2) позволяет считать ядра медленной подсистемой, а электроны — быстрой. То есть состояние электронной подсистемы адиабатически следит за состоянием ядерной подсистемы. Только тогда удаётся формализовать саму постановку задачи. При этом сначала решается

уравнение о движении электронов в поле неподвижных ядер при их заданной конфигурации:

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{nucl-nucl} + V_{el-nucl}) \Psi_{el}^n = E_{el}^n \Psi_{el}^n , \quad (3)$$

где индекс  $n$  задаёт совокупность электронных квантовых чисел. Далее в каждом электронном состоянии решается задача о движении ядер с эффективным потенциалом их взаимодействия в виде  $E_{el}^n(X_{nucl})$ , по определению зависящим от мгновенной ядерной конфигурации:

$$[T_{nucl} + E_{el}^n(X_{nucl})] \Phi_{nucl}^{n,v} = E_{nucl}^{n,v} \Phi_{nucl}^{n,v} , \quad (4)$$

где индекс  $v$  задает совокупность ядерных квантовых чисел. Идеологическая простота реализации такого подхода является лишь кажущейся. Дело в том, что уравнение движения ядер пока не задано. Для этого дополнительно необходимо [3, 7]:

1) ввести "руками" в эффективный ядерный гамильтониан в модели (4) внутренней динамики ядер связанную с молекулой ПСК, позволяющую определить само понятие вращения молекулы как целого, и разбить на отдельные типы оставшуюся часть ядерного движения. Тем самым формируется правильное полное конфигурационное ядерное пространство;

2) ввести в конфигурационном пространстве внутренней геометрической группу симметрии, характеризующую структуру молекулы. Причём должен быть дан ответ на вопрос о том, какое отношение эта группа имеет к гамильтониану (1).

## 3. Жёсткая молекула в невырожденном электронном состоянии

С качественной точки зрения молекулы делятся на жёсткие и нежёсткие. Для первых в невырожденном электронном состоянии адекватно представление об эффективном потенциале взаимодействия ядер с одним минимумом, а для вторых необходимо уже учитывать несколько минимумов, так как внутреннее движение включает в себя переходы между ними. Здесь имеется в виду невырожденность по отношению к внутренней геометрической группе. Давно стало понятно [8], что для жёстких молекул в качестве такой группы следует выбрать точечную группу их единственной равновесной конфигурации. Причём полагалось, что данная группа характеризует полное внутреннее движение (электронно-колебательно-вращательное) при малых отклонениях от положения равновесия (см. также [1, 4]). Хотя понятие малости отклонения не уточнялось, смысл этого ограничения основывается на предположении о том, что симметрия внутренней динамики в окрестности равновесной конфигурации определяется симметрией последней. Это предположение не выглядит убедительным, поскольку даже сколь угодно малые асимметричные смещения ядер от положения равновесия скачком понижают геометрическую симметрию их конфигурации. Поэтому важное продвижение в этом вопросе связано с утверждением [3, 9] о том, что точечная группа представляет собой неявную (или динамическую) [2] внутреннюю геометрическую группу симметрии гамильтониана (1) для некоторой ограниченной области возбуждений (в терминологии, основанной на приближении БО, — для одного электронного состояния). В настоящее время из-

<sup>2</sup> Для атома, благодаря простой структуре конфигурационного пространства, такие условия удаётся сформулировать уже для стационарного уравнения с гамильтонианом в виде (1).

за сложности задачи даже не видно, как получить такую группу из анализа гамильтониана (1), и это утверждение было логически обосновано на основе наблюдаемых свойств молекулярной системы.

Неявная геометрическая группа сильно отличается по поведению от группы перестановок тождественных ядер молекулы, хотя обе группы характеризуют внутреннюю симметрию в заданном электронном состоянии. Во-первых, неявная группа может меняться при электронном возбуждении, так как разным электронным состояниям могут соответствовать разные изомеры молекулы. Ясно, что группа перестановок не зависит от возбуждения. Во-вторых, неявная симметрия характеризует гамильтониан в целом, но не его кинетическую и потенциальную части в отдельности. В то же время перестановочные преобразования оставляют эти части инвариантными. То есть эти группы характеризуют разные стороны внутренней динамики и геометрическая группа отвечает за возникающую в электронном состоянии структуру, приводящую к жёсткой коллективизации движений частиц. Признаком такого поведения микросистемы является наличие у неё вращательного спектра, связанного с вращением данной структуры как целого.

В случае жёсткой молекулы внутреннее движение ядер разбивается на вращательное и колебательное. Для их определения требуется физически корректно связать ПСК с молекулой. Рассмотрим этот вопрос, следуя [10]. Для молекулы с нелинейной равновесной конфигурацией традиционный выбор ПСК задаётся условиями Экарта

$$\sum_a M_a [\mathbf{r}_0^a \delta \mathbf{r}^a] = 0, \tag{5}$$

где  $\mathbf{r}_0^a$  — радиус-вектор положения равновесия ядра  $a$ ,  $\delta \mathbf{r}^a$  — смещение ядра от этого положения.

Эккарт получил условия (6) из требования минимальности кинетического взаимодействия между вводимыми колебательным и вращательным движениями [11]. Однако для нас важна приведённая в [6] их геометрическая интерпретация. Пусть какое-то движение системы ядер при фиксированном положении в пространстве её центра масс связывает исходную и конечную конфигурации. Для разбиения этого движения на вращательную и колебательную части систему из исходной конфигурации в конечную переводят в два этапа. Сначала делается поворот исходной конфигурации, который минимизирует квадратичную форму

$$\sum_a M_a [\mathbf{r}_{\text{fin}}^a - \mathbf{r}_{\text{in}}^a(\alpha, \beta, \gamma)]^2, \tag{6}$$

где  $\mathbf{r}_{\text{in}}^a(\alpha, \beta, \gamma)$  — радиус-вектор ядра  $a$  после поворота исходной конфигурации, определяемого тремя углами Эйлера. Причём ПСК фиксируется относительно равновесной конфигурации ядер. В пределах одного электронного состояния такая конфигурация является твёрдым телом. Эта часть называется вращательным движением. Принцип (6), который также приводит к условиям Экарта, в максимально возможной степени относит реальные смещения к вращательному типу. На втором этапе оставшуюся часть смещений относят к колебательному типу. Фактически вращательное движение отвечает за поворот равновесной конфигурации при сохранении смещений ядер относительно их положений равновесия, а колебательное — лишь изменяет смещения ядер

относительно их положений равновесия. Важно, что такое вращательное движение является свободным (отсутствуют поля, заданные в пространстве углов Эйлера<sup>3</sup>), как и должно быть вследствие изотропии пространства. Причём критерий отсутствия вращения молекулы как целого не эквивалентен условию равенства нулю её углового момента. Дело в том, что выражение для углового момента не является полной производной по времени какой-либо функции лишь от координат ядер и равенство нулю углового момента нельзя проинтегрировать по времени так, чтобы привести к виду равенства нулю некоторой функции этих координат. В работе [1], где полагалось, что последнее необходимо для разумной формулировки понятий "чистого вращения и чистого колебания", получено требование для выбора ПСК нелинейной молекулы, совпадающее с условием (5). Наконец, можно показать [6], что в формулировке условий Экарта отсутствуют ограничения на величину смещений  $\delta \mathbf{r}^a$  от положений равновесия.

В случае молекулы с линейной равновесной конфигурацией зафиксировать ПСК относительно этой конфигурации нельзя (остаётся произвольным угол Эйлера, задающий поворот вокруг оси молекулы) и требуется отдельное рассмотрение [6]. Поэтому используем определение вращательного движения [3] как отвечающего за поворот эффективного потенциала при сохранении в нём положения ядер. То есть ПСК фиксируется относительно эффективного потенциала. Ясно, что такое движение является свободным. Также хорошо видно, что в этом определении отсутствуют ограничения на величину смещений ядер от положений равновесия. Для нелинейной молекулы оба определения эквивалентны, поскольку для неё положения эффективного потенциала и равновесной конфигурации жёстко связаны<sup>4</sup>. Но для линейной молекулы эта связь нарушается, так как равновесная конфигурация теперь является линейной, а эффективный потенциал остаётся нелинейным. При фиксации ПСК относительно нелинейного потенциала появляется дополнительное условие, определяющее ранее произвольный угол Эйлера:

$$k = A + I, \tag{7}$$

где  $k$ ,  $A$  и  $I$  — соответственно проекции полного углового, электронного и колебательного моментов на ось молекулы. Выражение (7) соответствует известному факту [1], заключающемуся в том, что проекция полного углового момента на ось линейной молекулы обусловлена только электронно-колебательным движением. Данное определение вращательного движения может быть легко распространено и на случай нежёстких молекул. Наконец, важно, что в заданном электронном состоянии понятие эффективного гамильтониана ядер, включающего в себя эффективный потенциал, сохраняется при учёте поправок к приближению БО [12]. Поэтому остаются справедливыми и все сделанные здесь выводы о выборе ПСК.

<sup>3</sup> По этой причине в [6] вращательные степени свободы формально сопоставляются с нулевыми колебательными частотами.

<sup>4</sup> То есть требование отсутствия смещений ядер в эффективном потенциале также приводит к условиям Экарта. Соответственно наличие таких смещений нарушает эти условия.

После формирования правильного конфигурационного пространства надо потребовать, чтобы кинетическая и потенциальная части ядерного гамильтониана в (4), выраженного через колебательные и вращательные переменные, были инвариантными по отношению к преобразованиям точечной группы молекулы. То есть приближение БО позволяет для ограниченной одним электронным состоянием области возбуждений перейти от задачи с неявной геометрической симметрией к задаче с уже явной такой симметрией. Отметим в связи с этим, что кинетический член  $T_{cl}$  в (1) использован для получения эффективного ядерного потенциала в (4).

Только теперь задача о спектре внутримолекулярной динамики является поставленной и её можно решать аналитическими или/и численными методами. Главная проблема применения для этой цели гамильтониана (1) связана с тем, что в его записи не отражено понятие молекулярной структуры. Принципиально, что ввести такое понятие удаётся лишь методами теории возмущений. Поэтому довольно распространённое мнение о том, что описание спектра внутримолекулярной динамики при достаточно больших вычислительных ресурсах можно получить сугубо численными методами на основе гамильтониана (1), является ошибочным. Координатная волновая функция энергетического уровня должна относиться к одному из неприводимых представлений точечной группы. Для невырожденного электронного состояния в приближении БО эта функция записывается в виде простого произведения

$$\Psi_{cl}^n \Phi_{nucl}^{n,v} \quad (8)$$

где электронная функция отвечает равновесной конфигурации. Запись (8) означает разделение электронного и ядерного движений, т.е. образуются независимые электронная и ядерная структуры. Этот результат нарушается только малыми неадиабатическими поправками в эффективный ядерный гамильтониан  $H_{nucl}$  в модели (4). Однако, независимо от степени приближённости записи  $H_{nucl}$ , используется одна и та же реально реализуемая в заданном электронном состоянии строгая внутренняя геометрическая группа симметрии. Согласно данной точки зрения, симметрия равновесной конфигурации всегда является элементарным следствием геометрической симметрии внутренней динамики (а не наоборот, как это нередко утверждается). Причём только для жёсткой молекулы в невырожденном электронном состоянии обе эти симметрии совпадают. Во всех остальных случаях геометрическая симметрия внутренней динамики шире симметрии равновесной конфигурации.

#### 4. Нарушения условий Экарта

В последние три десятилетия появилось много работ, направленных на описание внутренней динамики жёсткой нелинейной молекулы при выборе ПСК, не удовлетворяющей условиям Экарта (см., например, [13, 14] и приведённые там ссылки). Следуя [10], рассмотрим возникающие при этом проблемы. В [13] излагается так называемая процедура погружения, жёстко связывающая ПСК не с равновесной, а с мгновенной конфигурацией ядер. В результате упрощается выражение для  $T_{nucl}$ , а недостаток считается увеличение кинетического колебательно-вращательного взаимодействия. Полагается,

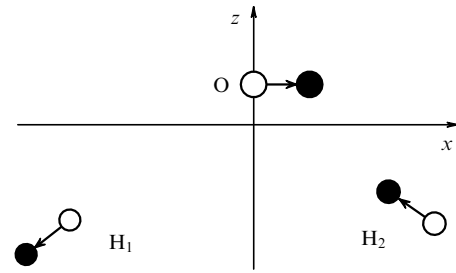


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы воды  $H_2O$  и мгновенная конфигурация для колебательной моды типа  $B_1$ .

что такой подход является более простым для малых многоатомных молекул. В частности, он широко применяется для описания спектра трёхатомных молекул в невырожденном электронном состоянии (см., например, [15, 16]). В то же время в [14] утверждается, что при отказе от условий Экарта можно выбрать ПСК таким образом, чтобы кинетическое колебательно-вращательное взаимодействие полностью отсутствовало. Ясно, что это приведёт к значительному упрощению описания. Не комментируя изложенные в [13, 14] результаты, подчеркнём, что при их получении игнорировалось наиболее важное следствие отказа от условий Экарта. А именно, в этом случае вращательное движение будет изменять положение ядер в эффективном потенциале. Другими словами, вращательное движение перестаёт быть свободным.

В качестве конкретного примера рассмотрим выбор ПСК с помощью процедуры погружения в случае молекулы воды  $H_2O$ . На рисунке 1 светлыми кружками изображена равновесная конфигурация молекулы в основном электронном состоянии, отвечающая точечной группе  $C_{2v}$ , а тёмными кружками — её мгновенная конфигурация для колебательной моды типа  $B_1$  [1]. Показанные оси ПСК фиксированы относительно равновесной конфигурации, причём ось  $z$  совпадает с осью второго порядка группы  $C_{2v}$ . Пространственное положение этих осей не меняется при колебательном движении. В процедуре погружения ось  $z$  обычно считают проходящей через ядро  $O$  и центр масс системы двух ядер  $H$ . При равновесном положении ядер обе ПСК пространственно совпадают. Однако при колебательном смещении типа  $B_1$  оси  $z$  и  $x$  в процедуре погружения поворачиваются вокруг оси  $y$ , ортогональной плоскости молекулы, причём максимальный угол поворота зависит от амплитуды колебания. Те же повороты ПСК можно получить и при свободном вращении молекулы с фиксированными (скажем, равновесными) положениями ядер. То есть одинаковым поворотам ПСК могут соответствовать разные смещения ядер в эффективном потенциале. Последнее означает, что поле в пространстве углов Эйлера при заданном повороте зависит от конкретной траектории движения ядер (траекторией определяется, какая часть смещения ядер в эффективном потенциале приписывается повороту). Тем не менее вращение ПСК в процедуре погружения полагают свободным, а смещения ядер в эффективном потенциале относят только к колебательному движению. Следует отметить, что колебательные движения в случае применения этой процедуры задаются внутренними координатами (например, длинами двух связей  $OH$  и углом между ними). Но это ничего не меняет в сделанных выводах.

### 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 Шрёдингера, а только так называемые физически значимые. Это позволяет получить в описании наблюдаемый для таких состояний дискретный энергетический спектр. Например, для одномерного гармонического осциллятора массой  $m$  и частотой  $\omega$  стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид [1]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \Psi = E\Psi. \tag{9}$$

Решение уравнения (9) для дискретного энергетического спектра хорошо известно:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \tag{10}$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — квантовое число осциллятора. Однако при получении решения (10) дополнительно учитывалось условие, что волновые функции стационарных состояний относятся к функциональному пространству  $L_2$  (пространству функций, интегрируемых с квадратом), поскольку лишь тогда они удовлетворяют условию нормировки. Иначе на счётное множество физически значимых решений накладывается множество формальных решений мощности континуум<sup>5</sup>. При этом важно, что процедура выделения дискретного спектра существенно зависит от геометрии движений, которая задаётся координатами конфигурационного пространства рассматриваемой системы. Например, для осциллятора

$$-\infty < x < \infty, \tag{11}$$

и частица движется по прямой линии. Однако если считать её движущейся по окружности радиусом  $r$ ,

$$x = r\varphi, \tag{12}$$

то при  $\omega = 0$  уравнение (9) описывает свободное вращение одномерного ротатора с дискретным спектром вида

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l^2, \tag{13}$$

где  $l = 0, 1, 2, \dots$  — квантовое число ротатора,  $I = mr^2$  — его момент инерции. Для выделения этого спектра дополнительно использовалось условие однозначности волновой функции:

$$\Psi(\varphi + 2\pi) = \Psi(\varphi). \tag{14}$$

Однозначность понимается в физическом смысле. А именно, волновая функция должна совпадать на интервалах  $0 - 2\pi, 2\pi - 4\pi$  и т.д., так как с физической точки

<sup>5</sup> Поэтому поиск связанных состояний численными методами без предварительного аналитического определения пространства правильных базисных волновых функций дополнительно требует выделения решений, относящихся к дискретному спектру.

зрения эти интервалы эквивалентны. Фактически такое условие надо рассматривать как закон природы для координатных движений (описание спиновых движений систем с полуцелым спином требует использования двузначных функций [1]). Важно, что здесь оно не сводится к условию принадлежности волновых функций пространству  $L_2$ . В результате 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 своём функциональном пространстве<sup>6</sup>. Поэтому дискретные спектры в этих примерах относятся к различным сегментам решений уравнения (9). Иными словами, изменение геометрии движения приводит к совершенно другому типу дискретного спектра.

Процедура выделения дискретного спектра атома достаточно проста. Когда движениями ядра пренебрегается в предположении бесконечности его массы, конфигурационное пространство атома формируется как прямая сумма конфигурационных пространств отдельных электронов:

$$(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (r_i, \theta_i, \varphi_i), \tag{15}$$

где  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона, а  $\theta_i, \varphi_i$  — его два 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 [1]:

$$R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{16}$$

Здесь  $R(r)$  — радиальная функция, принадлежащая пространству  $L_2$ ,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — сферические функции<sup>7</sup>. 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 учёта конечности массы ядра центр системы координат помещают в центр масс атома. В результате вместо системы электронов получаем систему квазичастиц (их массы несколько отличаются от массы электрона). При этом конфигурационное пространство по-прежнему формируется как прямая сумма конфигурационных пространств (15), 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 усло-

<sup>6</sup> Фактически по-разному определяется гильбертово пространство, которому принадлежат решения дискретного спектра.

<sup>7</sup> В задаче о движении одного электрона нет никаких геометрических ограничений на его смещения, и угловые координаты введены здесь только затем, чтобы наиболее простым способом учесть сферическую симметрию задачи. Но можно использовать и координаты  $x, y, z$ . Поэтому процедура выделения дискретного спектра сводится здесь к условию, что полная координатная волновая функция электрона принадлежит пространству  $L_2$ .

вия 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 является намного более сложной проблемой. Описание, в котором центр системы координат помещается в центр масс молекулы и конфигурационное пространство формируется в виде прямой суммы конфигурационных пространств отдельных квазичастиц, непригодно 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, удаётся лишь в приближении БО. Только тогда задача описания такого спектра является поставленной и её можно решать аналитическими или/и численными методами. В основе здесь лежит возникающее в приближении БО понятие молекулярной структуры, характеристики которой зависят от электронного состояния.

Определение вращательного движения проводится с помощью связанной с молекулой ПСК, введение которой уже рассматривалось в разделе 3. Полный набор  $|J, k, M\rangle$  вращательных волновых функций<sup>8</sup> выделяется условиями их однозначности. Важно, что они не сводятся к условию принадлежности базисных функций к пространству  $L_2$ . То есть вращательные функции заведомо не раскладываются по базисным функциям одночастичных движений. В случае жёсткой молекулы условие принадлежности базисных функций 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 (1) в декартовых координатах неизвестно, как вводить информацию, позволяющую выделять физически значимые решения при наличии коллективных движений<sup>9</sup>. Поэтому такой гамильтониан и не удаётся использовать.

В связи с вышесказанным необходимо отметить, что в последнее время предпринимались попытки построить описание связанных стационарных состояний ряда простых молекулярных систем без перехода к приближению БО (см. [17, 18] и приведённые там ссылки). Речь идёт о трёхчастичных системах (два ядра и один электрон), к которым относится изображённая на рис. 2 система  $H_2^+$ .

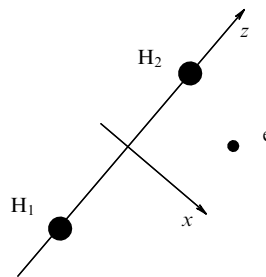


Рис. 2. Трёхчастичная молекулярная система  $H_2^+$  (электрон лежит в плоскости  $xz$ ).

Исходный гамильтониан записывается в декартовых координатах в виде (1). Но далее делается переход к коллективным переменным с помощью введения ПСК сразу в трёхчастичной задаче. 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. То есть оси ПСК фиксируются исходя из решения о движении электронной подсистемы на основе уравнения (3). Так как геометрическая симметрия внутренней динамики задаётся группой  $D_{\infty h}$ , то в качестве оси  $z$  удобно выбрать проходящую через равновесные положения ядер ось  $C_{\infty}$  (конкретный выбор осей  $x, y$ , благодаря аксиальной симметрии задачи, ни на что не влияет). В трёхчастичной задаче центр ПСК также помещают в центр масс системы двух ядер. В качестве оси  $z$  выбирается ось, проходящая через мгновенные положения ядер. Но в этом простом случае ось  $z$  обязательно совпадает с осью, проходящей через неизвестные теперь равновесные положения ядер. Что касается осей  $x, y$ , то одна из них выбирается лежащей в плоскости, заданной тремя частицами, а другая располагается ортогонально этой плоскости. Понятно, что повороты вокруг таких осей  $x, y, z$  не меняют потенциальную энергию трёхчастичной системы. Нетрудно видеть, что выбор ПСК делается (при использовании, насколько это возможно, простоты системы) подобно её выбору в двухчастичной задаче. Но в результате возникает противоречие, так как центр ПСК не совпадает с центром масс трёх частиц, т.е. повороты вокруг осей ПСК меняют положение центра масс изолированной системы, что невозможно при реальных вращательных движениях. Другими словами, данный выбор ПСК приводит к необходимости сопровождать вращение некоторым компенсирующим движением, сохраняющим положение центра масс.

Здесь хорошо видна разница между независимыми и коллективными движениями частиц. Дело в том, что в рассматриваемом описании проводилось отделение движения центра масс и трёхчастичная задача сводилась к задаче о движении двух квазичастиц. Если квазичастицы считать независимыми, то никаких ограничений на их смещения не возникает ("исключённая" 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 жёстко связаны и оси ПСК должны обязательно проходить через центр масс системы. В связи с этим полезно

<sup>8</sup>  $k$  и  $M$  — квантовые числа проекций углового момента на одну из осей ПСК и НСК соответственно. Заметим, что этот набор вращательных функций записывается в аналитическом виде, что значительно упрощает построение описания.

<sup>9</sup> Полезно заметить, что структура молекулы и соответственно процедура выделения зависят от электронного состояния. Однако в записи гамильтониана (1) имеются координаты электронов, но нет электронных состояний.

заметить, что молекулярная структура образуется только при определённом пространственном "размазывании" электрона, т.е. в определённых электронных состояниях, причём 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<sup>10</sup>.

Так как решение задачи о стационарных состояниях молекулярной системы принципиально опирается на теорию возмущений, то необходимо, конечно, позаботиться о переносе правильных свойств симметрии внутренней динамики на приближённые модели. При этом появляются дополнительные требования к процедуре выделения дискретного спектра, нарушение которых также приводит к физически некорректным следствиям. Обсуждение данной проблемы, серьёзно осложняющейся из-за наличия неявной симметрии, проводится в разделах 6–8.

## 6. Методы симметрии в описании внутренней динамики

При рассмотрении внутримолекулярной динамики возникает весьма нетривиальная задача правильной симметризации пространства физически значимых базисных волновых функций дискретного спектра и заданных в этом пространстве операторов физических величин. В настоящее время имеется два идеологически совершенно разных подхода к её решению.

В первом из них, изложенном на ряде примеров для жёстких нелинейных молекул ещё в самом раннем издании *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* [8] 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 даётся в рамках концепции цепочки групп симметрии [3, 7], причём обобщение в основном касается распространения на нежёсткие молекулы.

Суть концепции заключается в следующем. Как уже было показано, методы решения стационарного уравнения Шрёдингера принципиально опираются на теорию возмущений. В первую очередь, трудности здесь связаны с декларативностью получаемых рядов. Не только неизвестны их свойства, но и часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. Однако ситуация кардинально меняется, если ограничиться свойствами симметрии молекулы. Рассмотрим модели и отвечающие им группы симметрии для жёсткой молекулы. Строгая внутренняя симметрия гамильтониана задаётся группой перестановок электронов и тождественных ядер, а также неявной геометрической группой, характеризующей молекулярную структуру. Приближение БО позволяет перейти от рассмотрения физической системы с неявной внутренней геометрической симметрией к рас-

смотрению модели для ограниченной области возбуждений (для одного электронного состояния) с уже явной геометрической симметрией, которая определяется точечной группой. Наконец, в нулевом приближении ядерное движение разбивается на независимые колебательное и вращательное движения, для описания которых используются модели гармонического осциллятора и жёсткого волчка. Симметрия электронного и колебательного движений также задаётся точечной группой, но здесь её преобразования действуют лишь на электронные или колебательные координаты. Что касается симметрии вращательной задачи, то она определяется группой симметрии жёсткого волчка. Все группы объединяются в цепочку условиями сшивки. 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 определённым нетривиальным ограничениям на соответствия по типам симметрии. В нежёсткой молекуле в приближении БО дополнительно появляется расширенная точечная группа, характеризующая как локальные движения в минимумах эффективного ядерного потенциала, так и движения между ними. Данная группа может быть неинвариантной [3, 19], т.е. включающей в себя элементы, которые не являются элементами симметрии гамильтониана. К таким, например, относятся те группы, которые связывают энергетически неэквивалентные минимумы эффективного потенциала взаимодействия ядер. Преимущество такого подхода в первую очередь обусловлено тем, что сшивки являются строгими (!).

Цепочка групп обладает очень широкими возможностями. Во-первых, индексами симметрии её групп задаются базисные орты функциональных пространств отдельных движений. Из них строятся симметризованные базисные орты полного функционального пространства. Во-вторых, в функциональном пространстве каждого движения задаётся полный набор самосопряжённых операторов, причём 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 удаётся получить в терминах симметрии точное решение задачи о связанных молекулярных состояниях, причём с простой алгебраической схемой расчёта 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  $H_{\text{nucl}}$  записывается лишь приближённо. И работа с ним (даже численно) осуществляется приближёнными методами. Но в подходе с помощью цепочки групп таких проблем нет. Можно сказать, что цепочка автоматически учитывает все разрешённые симметрией взаимодействия, в том числе слабые (например, релятивистские).

Во втором подходе, предложенном в работе [20] (современному состоянию посвящена монография [13]), считается, что геометрическая группа не может характеризовать симметрию полного внутримолекулярного

<sup>10</sup> При этом правильнее 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.

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 относительно центра масс. Для упрощения рассмотрения, учитывая ограниченную точность экспериментальных данных, из CNPI-группы выделяют лишь так называемые возможные элементы<sup>11</sup>, образующие группу молекулярной симметрии (или MS-группу). Считается, что MS-группа содержит все элементы симметрии, необходимые для характеристики задачи об энергетическом спектре изолированной молекулы. Для жёсткой нелинейной молекулы в невырожденном электронном состоянии MS-группа изоморфна точечной группе и эффективность последней в описании внутренней динамики объясняется только этим фактом и трактуется как случайная.

Однако, как показано в [3], применение MS-группы ведёт к очень серьёзным проблемам. Остановимся на главной из них. Нетрудно убедиться в наличии молекул с качественно разной внутренней динамикой, но в то же время с совпадающими MS-группами. Например, к таким молекулам относятся молекулы этана  $C_2H_6$  и ацетона  $(CH_3)_2CO$ . При учёте торсионного движения обоих метильных волчков для них получается MS-группа  $G_{36}$  [13]. Подтверждаемое 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, т.е. это 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 учётом всех необходимых для описания экспериментальных данных движений и выписать в явном виде полный набор базисных волновых функций, зависящих от переменных этого пространства (обычно берётся какой-то набор приближённых волновых функций стационарных состояний). Затем "руками" задаётся действие элементов MS-группы в конфигурационном пространстве и вычисляется их действие на базисные функции. В итоге можно построить классификацию стационарных состояний. Фактически такая, очень громоздкая, процедура позволяет учесть геометрию внутренних движений. При этом симметрия заведомо "вторична", поскольку её применение опирается на то, что известно, хотя бы приближённое решение для волновых функций энергетического спектра. Однако для нежёстких молекул такое решение часто неизвестно. Кроме того, MS-группа по определению является группой симметрии гамильтониана и не может учитывать нежёсткие движения, которым соответствуют неинвариантные преобразования. Причём, как будет показано в разделе 7, даже в случае реализации такого подхода возможны серьёзные ошибки в определениях отдельных типов движений. Естественно, для построения описания энергетического спектра требуется также написать с необходимой степенью точности выражение для  $H_{\text{nucl}}$ , что является самостоятельной сложной задачей. При этом классификация

волновых функций в MS-группе позволяет всего лишь упростить получение его собственных значений.

## 7. Нежёсткая молекула в невырожденном электронном состоянии

Как уже говорилось, в концепции цепочки групп геометрическая симметрия нежёсткой 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 геометрической группы в функциональных пространствах отдельных типов внутреннего движения. Только после её решения можно считать определения движений полными.

Рассмотрим молекулу метанола  $CH_3OH$  в основном электронном состоянии. Показанная на рис. 3 её равновесная конфигурация отвечает точечной группе  $C_S = (E, \sigma^{yz})$  [21]. Инверсионные дублеты в энергетическом спектре жёсткой молекулы не расщеплены, и реальная структура энергетических уровней задаётся вращательной подгруппой  $C_2 = (E, C_2^{(x)} = i\sigma^{yz})$  группы  $C_S \times C_i$ , где  $C_i = (E, i)$  — группа пространственной инверсии. По отношению к элементам группы  $C_2$  задаётся поведение базисных ортов электронного, колебательного и вращательного функциональных пространств, причём в электронном и колебательном пространствах элемент  $i\sigma^{yz}$  действует как  $\sigma^{yz}$ . Хорошо известно [22], что в молекуле имеется также ярко выраженное внутреннее вращение (или торсионное движение) метильного волчка  $CH_3$ . Его учитывает расширенная точечная группа [3, 23]

$$G_{12} = c_{3v} \times c_S, \quad (17)$$

где группы  $c_{3v}$  и  $c_S$  характеризуют структуры  $CH_3$  и  $CON$ . Конечно, обменивающиеся местами при внутреннем вращении три ядра H не занимают эквивалентных положений в равновесной конфигурации вследствие небольшого искажения правильной пирамидальной структуры волчка  $CH_3$ . Поэтому группа  $c_{3v}$  относится к так называемой промежуточной конфигурации, посредством которой задаётся симметрия задачи при учёте

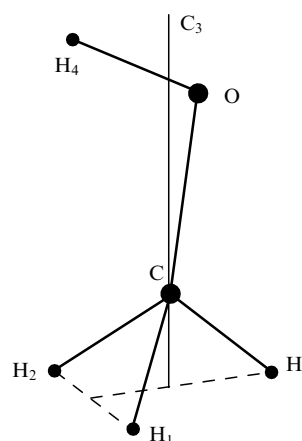


Рис. 3. Равновесная конфигурация молекулы метанола  $CH_3OH$  (в плоскости симметрии лежат ядра  $H_3$ , C, O и  $H_4$ ).

<sup>11</sup> Соответствующие им преобразования связывают молекулярные конфигурации, переход между которыми осуществляется с помощью внутренних движений, необходимых для описания рассматриваемых экспериментальных данных.



сразу трёх минимумов эффективного потенциала. Промежуточная конфигурация учитывает, что связанные переходами внутреннего вращения (и операциями  $c_3^1, c_3^2$  группы  $c_{3v}$ ) минимумы эффективного потенциала эквивалентны. Как следствие, она имеет более высокую геометрическую симметрию, чем учитывающая только один минимум равновесная конфигурация. Заметим, что всем преобразованиям группы (17) ставятся в соответствие перестановки тождественных ядер. Такие преобразования относятся к обменному типу и являются преобразованиями симметрии  $H_{\text{nucl}}$  [3, 9].

Инверсионные дублеты по-прежнему остаются нерасщеплёнными, и реальная структура уровней энергии описывается полной вращательной подгруппой  $H_6$  группы  $G_{12} \times C_i$ . Изоморфная группе  $D_3$  группа  $H_6$  представима в виде

$$H_6 = H_3 \wedge C_2 \quad (18)$$

с изоморфной группе  $C_3$  инвариантной подгруппой  $H_3 = (E \times E, c_3^1 \times E, c_3^2 \times E)$  определяющей внутреннее вращение. Символ  $\wedge$  означает полупрямое произведение [3, 19], возникающее из-за некоммутативности элементов групп  $H_3$  и  $C_2$ . Отметим, что подгруппа  $H_6$  включает в себя не только операции вращения системы как целого, но и операции вращения её отдельных частей. Полный базисный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  задаётся тремя неприводимыми представлениями группы  $H_3$ . Обусловленная геометрией внутренних движений некоммутативность торсионных преобразований и преобразований вращения системы как целого приводит к тому, что элементы группы  $C_2$  действуют и в пространстве базисных ортов группы  $H_3$ :

$$C_2^{(x)}|0\rangle = a|0\rangle, \quad C_2^{(x)}|1\rangle = b| - 1\rangle, \quad (19)$$

где  $a^2 = b^2 = 1$ . Итак, базисные орты электронного, колебательного и вращательного функциональных пространств задаются по отношению к преобразованиям группы  $C_2$ , а базисные орты функционального пространства внутреннего вращения — по отношению к преобразованиям группы  $H_3$ . Однако вследствие геометрии задачи преобразования группы  $C_2$  нетривиально действуют и на торсионные орты, что принципиально для корректного учёта торсионного движения. Так, лишь благодаря требованию (19) в описании появляются необходимые двукратно вырожденные торсионные состояния. При применении методов цепочки групп все операторы физических величин молекулы строятся на основе лишь свойств симметрии задачи. Но даже если описание проводится на основе некоторого модельного гамильтониана  $H_{\text{nucl}}$ , при формировании функционального пространства необходимо обязательно вводить требование типа (19). В этом смысле симметрия всегда "первична". Важность этого вывода хорошо демонстрирует следующий пример.

Рассмотрим молекулу этана  $C_2H_6$  в основном электронном состоянии. Её равновесная конфигурация, показанная на рис. 4, относится к точечной группе  $D_{3d} = D_3 \times C_i$  [24]. Инверсионные дублеты жёсткой молекулы не расщеплены, и реальная структура спектра описывается вращательной подгруппой  $H_2 \times D_3$  группы  $D_{3d} \times C_i$ , где  $H_2 = (E, I_i)$ . По отношению к преобразованиям группы  $H_2 \times D_3$  задаются электронные, колеба-

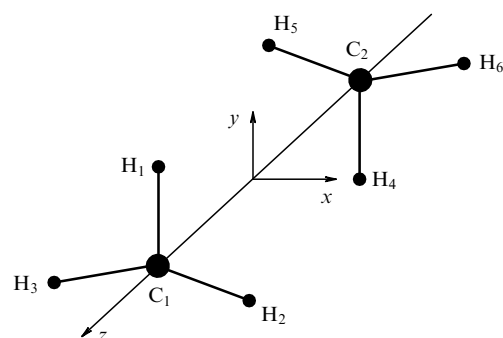


Рис. 4. Равновесная конфигурация молекулы этана  $C_2H_6$ .

тельные и вращательные базисные орты. Известно [22], что 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 [3, 9]

$$G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_i, \quad (20)$$

где две группы  $c_{3v}$  определяются симметрией двух волчков  $CH_3$ , а группа  $C_i$  инверсии ядерной конфигурации принимает во внимание их тождественность. Инверсионные дублеты остаются нерасщеплёнными, и реальная структура уровней энергии описывается полной вращательной подгруппой  $H_{36}$  группы  $G_{72} \times C_i$ . Группа  $H_{36}$  представима как

$$B_6 \times D_3, \quad (21)$$

где группа  $B_6$  имеет вид  $B_3 \wedge H_2$  с инвариантной подгруппой  $B_3 = (E \times E, c_3^1 \times c_3^1, c_3^2 \times c_3^1)$ . Такая запись группы  $H_{36}$  значительно упрощает поиск ответа на непростой здесь вопрос: какие преобразования молекулы задают торсионное движение? Из (21) следует, что таковыми являются преобразования группы  $B_3$ . При этом 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 не является чисто торсионным движением. Например, поворот  $c_3^1 \times E$  левого волчка является суперпозицией торсионного движения  $c_3^2 \times c_3^1$  и вращения молекулы как целого  $C_3^2$ . Полный набор торсионных ортов  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  задаётся тремя неприводимыми представлениями группы  $B_3$ . Из-за геометрии задачи в этом пространстве действуют также элементы группы  $H_2$ :

$$I_i|0\rangle = a|0\rangle, \quad I_i|1\rangle = b| - 1\rangle. \quad (22)$$

Но соответствующие свободным вращениям молекулы как целого элементы  $C_3^k$  коммутируют с элементами группы  $B_3$  и не действуют в торсионном пространстве, хотя  $C_3^k = c_3^k \times c_3^k$ . Ранее уже говорилось, что в качестве MS-группы для нежёсткой молекулы этана используется группа  $G_{36}$  [13]. Она изоморфна группе  $H_{36}$ , однако её запись в виде прямого произведения двух групп не проводилась. Хотя группы  $H_{36}$  и  $G_{36}$  применяются различно, проблема определения движений сохраняется. В MS-подходе задаются в явном виде приближённые

волновые функции колебательно-вращательно-торсионных уровней энергии и указывается действие элементов группы  $G_{36}$  на аргументы этих функций. Но в итоге колебательные, вращательные и торсионные волновые функции оказываются двузначными в группе  $G_{36}$ , поэтому она заменяется её двойной группой  $G_{36}(EM)$ . Однако такое поведение волновых функций отдельных координатных движений в принципе невозможно<sup>12</sup>. Фактически двузначность здесь является следствием неправильного учёта симметрии.

Рассмотрим далее нежёсткую молекулу воды  $H_2O$  в основном электронном состоянии. Показанная на рис. 1 её равновесная конфигурация является нелинейной и отвечает точечной группе  $C_{2v}$ . Можно считать, что такая конфигурация представляет собой результат искажения линейной конфигурации с аксиальной группой симметрии  $D_{\infty h}$ . Причём имеются многочисленные прецизионные экспериментальные данные, для которых требуется учитывать возбуждения по углу между валентными связями ОН выше барьера, соответствующего линейной конфигурации [25], т.е. нежёсткие переходы через неё должны включаться в описание. Наличие таких переходов, целиком связанное с искажением равновесной конфигурации, приводит к восстановлению аксиальной симметрии внутренней динамики. Этот вывод нетрудно сделать исходя из геометрии задачи. Существенно, что нежёсткие 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, т.е. нежёсткий переход не переводит молекулу в независимый локальный минимум. В методах цепочки групп это учитывается автоматически.

Появление в описании нежёсткой молекулы непрерывной группы  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_I$  вместо конечной группы  $C_{2v}$  для жёсткой молекулы говорит о кардинальном изменении внутренней динамики при учёте нежёстких 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  $2+4$ . Фактически именно к перестройке колебательно-вращательного конфигурационного пространства и сводится здесь роль нежёстких переходов. На рисунке 5 показана классификация уровней энергии нежёсткой молекулы  $H_2O$  для  $\Gamma_{el} = A_{1g}$ ,  $\Gamma_{vib} = A_{1g}$  и  $E_{1u}$ . Инверсионные дублеты в спектре отсутствуют и реальная структура уровней задаётся подгруппой  $H_2 \times D_{\infty}$  группы  $D_{\infty v} \times C_i$ . Симметричное и антисимметричное представления группы  $H_2 = (E, I_i)$  обозначаются  $s$  и  $a$ . Заметим, что для заданного электронно-колебательного состояния возможно только одно из этих представлений ( $s$  для состояния  $g$ -типа и  $a$  для состояния  $u$ -типа). Запрет части уровней с малыми значениями  $J$  объясняется тем, что для динамики с группой  $D_{\infty h}$  проекция углового момента на ось  $C_{\infty}$  обусловлена только электронно-колебательным движением (выполняется условие (7), как и в случае линейной молекулы). Благодаря этому автоматически устраняются физически некорректные сингулярности, имеющие место для описаний симметрии  $C_{2v}$ .

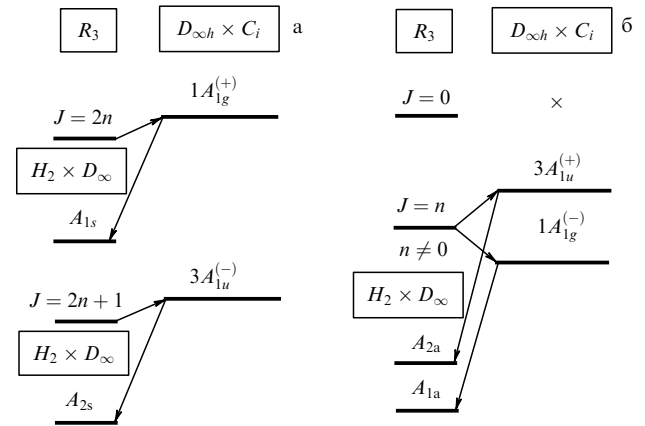


Рис. 5. Классификация уровней энергии нежёсткой молекулы воды  $H_2O$  для  $\Gamma_{el} = A_{1g}$ ,  $\Gamma_{vib} = A_{1g}$  (а) и  $E_{1u}$  (б).

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

$$A_{1s} \leftrightarrow A_{1a}, \quad A_{2s} \leftrightarrow A_{2a}. \quad (23)$$

Отсюда, в частности, следует, что электродипольные переходы в пределах одного электронно-колебательного состояния невозможны. Хотя при рассмотрении на основе группы  $C_{2v}$  такой запрет отсутствует, здесь нет противоречия, так как в группах  $D_{\infty h}$  и  $C_{2v}$  различно разбиение на колебательные и вращательные степени свободы.

Отметим, что подобное рассмотрение на основе CNPI-группы приводит к идеологическим трудностям. Дело в том, что используемая для симметричной линейной трёхатомной молекулы CNPI-группа  $D_{\infty h}(M)$  имеет вид

$$D_{\infty h}(M) = \pi_2 \times C_i. \quad (24)$$

Но она слишком бедна и даже формально не может учесть аксиальную геометрическую симметрию задачи. В итоге приходится вводить чрезвычайно искусственную расширенную CNPI-группу  $D_{\infty h}(EM)$  [13]:

$$D_{\infty h}(EM) = \pi_2^\varepsilon \times C_i, \quad (25)$$

где  $\pi_2^\varepsilon$  — группа перестановок двух тождественных ядер, оба элемента которой непрерывны по некоторому параметру  $\varepsilon$  (!). Далее "руками" задаётся действие элементов группы  $D_{\infty h}(EM)$  в конфигурационном пространстве и вычисляется их действие на выписанные в явном виде базисные функции. Такой анализ даёт необходимый результат только тогда, когда заранее известны как сами базисные функции, так и свойства симметрии, которые требуется для них получить.

Рассмотренные молекулы обладают достаточно простой геометрией нежёстких движений. Тем не менее даже для них имеются нетривиальные ограничения в задании действия преобразований симметрии в функциональном пространстве связанных состояний. Их нарушение при-

<sup>12</sup> Напомним, что двузначные волновые функции и, как следствие, двойные группы возникают при описании спиновых движений систем с полудельным спином [1].

водит в описании к физически некорректным следствиям. Так как существует огромное многообразие молекулярных нежёстких движений, то вряд ли удастся получить общую формулировку для таких ограничений. Скорее всего придётся ограничиться при рассмотрении данного вопроса отдельными классами молекул с определёнными типами нежёстких движений.

## 8. Жёсткая молекула в вырожденном электронном состоянии

Прежде всего отметим, что решение стационарного уравнения Шрёдингера для вырожденного электронного состояния также проводится в два этапа с помощью уравнений (3)–(4), написанных в предположении адиабатического слежения электронной подсистемы за ядерной подсистемой. Но в полученном таким образом решении электронное и ядерное движения уже не разделяются. Дело в том, что при записи координатной волновой функции в виде (8) не удаётся выполнить требование, чтобы она относилась к одному из неприводимых представлений геометрической группы. Правильное решение является некоторой линейной комбинацией членов вида (8), коэффициенты которой целиком определяются требованиями геометрической симметрии и не имеют никакого отношения к условию (2). Это означает, что образуется единая электронно-ядерная структура, которая даже приближённо не разделяется на отдельные электронную и ядерную структуры. Такие стационарные состояния называются вибронными, а присущие им отличия связаны с эффектами Яна–Теллера [26, 27] и Реннера [6] соответственно в нелинейных и линейных молекулах. Традиционно полагается, что в таких эффектах электронное и ядерное движения сильно взаимодействуют и, как следствие, приближение БО нарушается. На самом деле [3, 7] требования симметрии приводят здесь к жёсткой несиловой связи между этими движениями. Силовая связь (неадиабатические поправки) благодаря условию (2) мала. Такая жёсткая связь аналогична связи между координатным и спиновым типами движений из-за требований перестановочной симметрии тождественных частиц. Другими словами, лишь симметрия не позволяет свести условие адиабатического слежения электронной подсистемы за ядерной к условию разделения электронного и ядерного движений.

Покажем, что такая интерпретация не противоречит теореме Яна–Теллера [28]. Согласно формулировке теоремы симметричная равновесная ядерная конфигурация нелинейной молекулы в орбитально вырожденном из-за наличия этой симметрии электронном состоянии всегда нестабильна. Или, точнее говоря, найдутся ядерные смещения, для которых эффективный потенциал имеет в такой конфигурации отличную от нуля первую производную. Электронное состояние вместе с колебательными модами, дестабилизирующими симметричную конфигурацию, образуют ян-теллеровскую систему. Такие моды называются активными в смысле эффекта Яна–Теллера. Так, молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  в невырожденном основном электронном состоянии соответствует точечная группа  $C_{3v}$ . В двукратно вырожденном электронном  $E$ -состоянии конфигурация симметрии  $C_{3v}$  уже нестабильна по колебательным смещениям того же типа (ян-теллеровская  $E$ – $E$ -система [26, 27]). В течение нескольких десятилетий считалось, что в результате сим-

метрия внутренней динамики разрушается до тех пор, пока вырождение электронного состояния не оказывается полностью снятым. Но многочисленные экспериментальные попытки подтвердить это оказывались неудачными (см. краткий исторический экскурс в [26]). Дело здесь в том, что в симметричной молекуле всегда имеется несколько эквивалентных направлений искажения равновесной конфигурации. Например, в молекуле  $\text{NH}_3$  — их три (соответствуют трём связям  $\text{NH}$  в симметричной равновесной конфигурации). Поэтому эффективный потенциал имеет уже три эквивалентных минимума с равновесной конфигурацией в каждом из них симметрии  $C_S$  [27]. То есть молекула становится нежёсткой и геометрическая симметрия гамильтониана определяется теперь расширенной точечной группой вида

$$C_{3v} = C_3 \wedge C_S, \quad (26)$$

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  $C_{3v}$ , но его тип становится электронно-ядерным. Это означает, что мы опять приходим к единой электронно-ядерной структуре.

Итак, если нужно учесть переходы между ян-теллеровскими минимумами эффективного потенциала, то просто требуется рассматривать молекулу как нежёсткую. Если молекула имеет и другие нежёсткие переходы, то общая картина может быть весьма сложной. Но для её полного корректного анализа достаточно построить правильную расширенную точечную группу.

Интересно, что механизм сохранения точечной группы молекулы при наличии эффекта Яна–Теллера играет аналогичную роль в эффектах Зеемана и Штарка. Предположим, молекула находится в постоянном магнитном или электрическом поле. Понятно, что молекула при этом искажается. Возникает вопрос: что происходит при этом с симметрией внутренней динамики? Фактически без какого-либо обсуждения молчаливо предполагается (см., например, [13, 29]), что внешнее поле изменяет только свойства симметрии пространства и времени, другими словами внешнюю симметрию задачи. Поэтому в случае жёсткой молекулы в однородном магнитном поле имеем

$$G_{\text{ext}} = C_{\infty} \times C_i, \quad G_{\text{in}} = G_{\text{point}}, \quad (27)$$

а в однородном электрическом поле

$$G_{\text{ext}} = C_{\infty v}, \quad G_{\text{in}} = G_{\text{point}}, \quad (28)$$

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 такого предположения лежит достаточно большая совокупность подтверждающих его чисто эмпирических фактов. Следует отметить здесь некорректность аргумента малости искажения молекулы в не очень больших полях для объяснения применения в этой области внутренней группы симметрии изолированной молекулы. Дело в том, что переход от одной группы внутренней симметрии к другой не является плавным с точки

зрения изменения описания при малых искажениях, а приводит к скачку [3, 9]. Например, разрушение точечной группы  $C_{2v}$  молекулы воды  $H_2O$  до минимально возможной группы  $C_S$  сопровождается скачком в значении статистической суммы в два раза из-за изменения ядерных статистических весов. Такой скачок должен иметь место при наложении сколь угодно малого внешнего поля. Однако он не наблюдается, а статистическая сумма соответствует группе  $C_{2v}$ .

На самом деле жёсткая молекула при наложении внешнего поля становится нежёсткой, причём число эквивалентных минимумов эффективного потенциала ядер определяется числом эквивалентных направлений искажения. Определяемые величиной искажения барьеры между минимумами могут быть настолько малы, что не будут оказывать заметного влияния на внутреннюю динамику. Однако благодаря наличию таких минимумов, связанных преобразованиями точечной группы жёсткой молекулы, и сохраняется внутренняя геометрическая симметрия. Аналогичное положение имеет место для молекул, нежёстких уже в отсутствие поля, но теперь сохраняется расширенная точечная группа. В итоге описание эффектов Зеемана и Штарка в жёстких и в нежёстких молекулах можно получить на основе лишь принципов симметрии [30, 31]. Тот же механизм работает и при других внешних воздействиях (скажем, при столкновениях молекул). Именно поэтому геометрическая внутренняя симметрия с успехом используется в описании прецизионных экспериментальных данных спектроскопии высокого разрешения.

## 9. Заключение

Итак, наличие у молекулы вращательного спектра означает, что она представляет собой некоторую структуру, движения частиц которой необходимо рассматривать как коллективные. Оказывается, ввести в описание само понятие структуры молекулы удаётся только в приближении БО. В результате с его помощью делается переход от рассмотрения квантовой системы с неявной внутренней геометрической симметрией к рассмотрению её модели для ограниченной области возбуждений (для одного электронного состояния) с уже явной такой симметрией и строится правильное конфигурационное пространство внутренних коллективных движений частиц молекулы для этой области возбуждений. Фактически это приближение позволяет для стационарного уравнения Шрёдингера сформулировать условия, выделяющие физически значимые решения дискретного спектра на фоне очень большого числа формальных решений. Лишь тогда задача описания спектра внутримолекулярной динамики является поставленной и её можно решать аналитическими или/и численными методами. Другими словами, приближение БО принципиально необходимо для того, чтобы формализовать саму постановку такой задачи. Поэтому распространённое мнение, что при достаточных вычислительных ресурсах дискретный спектр молекулы можно получить сугубо численными методами на основе гамильтониана (1) в декартовых координатах, является ошибочным. Подчеркнём также, что поправки к приближению БО не нарушают основанную на нём постановку задачи.

Применение уравнений (3)–(4) для описания внутренней динамики многоатомных молекул является очень

сложной задачей, особенно при наличии нежёстких движений. Во-первых, расчёт методами квантовой химии (или методами *ab initio*) эффективного ядерного потенциала с приемлемой для спектроскопии высокого разрешения точностью уже в простейшем случае невырожденного электронного состояния требует огромных вычислительных ресурсов. Даже при применении суперкомпьютеров это пока возможно лишь для трёхатомных молекул (см., например, [32, 33]). Поэтому эффективный потенциал многоатомной молекулы в основном представляется в виде различных разложений, включающих в себя феноменологические константы. Во-вторых, требуется записать адиабатический гамильтониан движения ядер в коллективных переменных и затем суметь решить полученное уравнение с учётом требований симметрии. Реализация подобного подхода крайне сложна даже для невырожденных электронных состояний простейших нежёстких молекул.

При этом надо иметь в виду, что точность приближения БО, которая в основном определяется неадиабатическими поправками, слишком мала для работы с экспериментальными данными молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Так, аналитические оценки и прямые численные расчёты неадиабатического взаимодействия электронных состояний приводят к относительному вкладу этих поправок порядка  $10^{-2}$  для уровней энергии малых многоатомных молекул в основном невырожденном электронном состоянии (см., например, [14]). Однако для описания современных экспериментальных данных о частотах спектральных линий требуется иметь относительную точность расчёта уровней энергии порядка  $10^{-7} - 10^{-8}$  и даже выше. Причём пока не видно, как вообще можно вычислить неадиабатические поправки с необходимой для этого точностью. Естественно, что при таких требованиях должны учитываться и поправки, значительно более малые по сравнению с неадиабатическими (например, релятивистские). Поэтому даже для трёхатомных молекул при расчёте методами *ab initio* колебательно-вращательного спектра в невырожденном электронном состоянии для улучшения описания экспериментальных данных вводится большое число феноменологических констант. Более того, как справедливо подчёркивается в [14], уже выбор конечного сегмента бесконечномерного функционального пространства при решении электронного уравнения (3) представляет собой в значительной степени феноменологическую процедуру. В прецизионных расчётах она также используется для улучшения предсказаний. В результате описание частот спектральных линий получают с точностью на несколько порядков лучшей величины вклада неадиабатических поправок без корректного учёта последних. Это означает, что теряется физический смысл расчёта.

В такой ситуации очень перспективными выглядят методы цепочки групп, в которых внутренние взаимодействия учитываются сразу полностью (в том числе, без разделения на адиабатические и неадиабатические). Причём корректность методов ограничивается только правильностью выбора групп симметрии, т.е. получаемые модели автоматически учитывают все разрешённые симметрией взаимодействия, включая слабые. Важно также, что эти модели приводят к простой чисто алгебраической схеме расчёта положения энергетических уровней и интенсивностей переходов между ними.

## Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]
2. Barut A O, Raçzka R *Theory of Group Representations and Applications* (Warszawa: Polish Sci. Publ., 1977) [Барут А О, Рончка Р *Теория представлений групп и ее приложения* Т. 2 (М.: Мир, 1980)]
3. Буренин А В *Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики* 2-е изд. (Н. Новгород: ИПФ РАН, 2006)
4. Каплан И Г *Симметрия многоэлектронных систем* (М.: Наука, 1969) [Kaplan I G *Symmetry of Many-Electron Systems* (New York: Academic Press, 1975)]
5. Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: Наука, 1973) [Davydov A S *Quantum Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1976)]
6. Браун П А, Киселев А А *Введение в теорию молекулярных спектров* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1983)
7. Буренин А В *УФН* **176** 847 (2006) [Burenin A V *Phys. Usp.* **49** 821 (2006)]
8. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.-Л.: Гостехиздат, 1948) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (London: Pergamon Press, 1958)]
9. Буренин А В *УФН* **172** 813 (2002) [Burenin A V *Phys. Usp.* **45** 753 (2002)]
10. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **107** 709 (2009) [Burenin A V *Opt. Spectrosc.* **107** 669 (2009)]
11. Eckart C *Phys. Rev.* **47** 552 (1935)
12. Макушкин Ю С, Тютюрев В Г *Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии* (Новосибирск: Наука, 1984)
13. Bunker P R, Jensen P *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Ottawa: NRC Res. Press, 1998) [Банкер Ф, Йенсен П *Симметрия молекул и спектроскопия* (М.: Мир, 2004)]
14. Грибов Л А, Баранов В И, Зеленцов Д Ю *Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета* (М.: Наука, 1997)
15. Polyansky O L et al. *Science* **299** 539 (2003)
16. Polyansky O L, Tennyson J J. *Chem. Phys.* **110** 5056 (2009)
17. Fábri C et al. *J. Chem. Phys.* **130** 134314 (1999)
18. Karr J Ph, Hilico L J. *Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **39** 2095 (2006)
19. Elliott J P, Dawber P G *Symmetry in Physics* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1979) [Эллиот Дж, Добер П *Симметрия в физике* Т. 2 (М.: Мир, 1983)]
20. Longuet-Higgins H C *Mol. Phys.* **6** 445 (1963)
21. Harmony M D et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** 619 (1979)
22. Orville-Thomas W J (Ed.) *Internal Rotation in Molecules* (London: Wiley-Intersci., 1974) [Орвилл-Томас В Дж (Ред.) *Внутреннее вращение молекул* (М.: Мир, 1977)]
23. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **100** 535 (2006) [Burenin A V *Opt. Spectrosc.* **100** 483 (2006)]
24. Свердлов Л М, Ковнер М А, Крайнов Е П *Колебательные спектры многоатомных молекул* (М.: Наука, 1970) [Sverdlov L M, Kovner M A, Krainov E P *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Wiley, 1974)]
25. Быков А Д, Сеница Л Н, Стариков В И *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999)
26. Берсукер И Б, Полингер В З *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах* (М.: Наука, 1983) [Bersuker I B, Polinger V Z *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals* (Berlin: Springer-Verlag, 1989)]
27. Берсукер И Б *Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии* (М.: Наука, 1987)
28. Jahn H A, Teller E *Proc. R. Soc. London A* **161** 220 (1937)
29. Gordy W, Cook R L *Microwave Molecular Spectra* 3rd ed. (New York: Wiley, 1984)
30. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **105** 190 (2008) [Burenin A V *Opt. Spectrosc.* **105** 171 (2008)]
31. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **105** 885 (2008) [Burenin A V *Opt. Spectrosc.* **105** 805 (2008)]
32. Partridge H, Schwenke D W *J. Chem. Phys.* **106** 4618 (1997)
33. Tyuterev V G et al. *C.R. Physique* **5** 189 (2004)

## On the importance of the Born–Oppenheimer approximation in intramolecular dynamics

A.V. Burenin

*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Ul'yanova 46, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation  
Tel. (7-831) 416-49 53  
Fax (7-831) 436-37 92  
E-mail: buran@appl.sci-nnov.ru*

The concept of molecular structure, fundamental for correctly configuring space in the problem of describing the discrete spectrum of intramolecular dynamics, can be introduced only in the Born–Oppenheimer approximation. Therefore, it is this approximation that allows formalizing the formulation of this problem. The symmetry properties of dynamics give rise to limitations in determining some types of internal motions, whose violation leads to incorrect physical conclusions.

PACS numbers: 31.15.xh, 33.15.Bh, **33.20. – t**

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201007e.0745

Bibliography — 33 references

Received 28 October 2009, revised 1 February 2010

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (7) 745–757 (2010)*Physics–Uspekhi* **53** (7) (2010)