

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ**КОНЦЕПЦИЯ ЦЕПОЧКИ ГРУПП СИММЕТРИИ В ТЕОРИИ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ***А.В. Буренин*

(Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород)

*(Статья поступила 24.09.92 г., после доработки 25.11.92 г.)***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение (87).
  2. Классификация стационарных состояний жестких молекул (88).
  3. Классификация стационарных состояний нежестких молекул (91).
  4. Качественное построение операторов физических величин (95).
  5. Заключение (97).
- Примечания (98).  
Список литературы (98).

**1. Введение.** Молекула является сложной многочастичной системой. Поэтому основным рабочим методом при поиске аналитического решения задачи о стационарных состояниях молекулы является метод теории возмущений. Переход к нулевому приближению осуществляется путем построения ряда вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Каждая модель обладает определенными свойствами симметрии, которые задаются ее группой симметрии. Например, в приближении Борна—Оппенгеймера симметрия внутримолекулярного движения при достаточно малых отклонениях от положения равновесия характеризуется геометрической группой симметрии равновесной конфигурации молекулы, а в нулевом приближении симметрия вращательного движения молекулы определяется симметрией жесткого волчка и т.д. До тех пор, пока мы работаем в рамках одной модели, особых проблем с анализом свойств симметрии не существует. Однако ситуация значительно усложняется при попытке рассмотреть эволюцию свойств симметрии внутримолекулярного движения (т.е. эволюцию свойств симметрии волновых функций и операторов физических величин) при переходе от одной модели к другой. Последнее, как будет видно в дальнейшем, совершенно необходимо для сколько-нибудь полного

анализа. Общепринятой концепции решения данной проблемы в настоящее время не существует.

Наиболее распространенным является подход, основанный на использовании полной ядерной перестановочно-инверсионной (CNPI) группы молекулы. Его детальное изложение имеется в монографии [1]. CNPI-группа определяется как прямое произведение группы перестановок тождественных ядер молекулы и группы инверсии пространственных координат всех частиц молекулы (т.е. всех ядер и электронов) относительно центра ее масс. В связи с ограниченной точностью экспериментальных данных, а также для упрощения рассмотрения обычно из CNPI-группы выделяются только так называемые «возможные» элементы (они соответствуют таким преобразованиям молекулы, которые отвечают нулевому или достаточно малому по сравнению с энергией диссоциации барьеру), образующие группу молекулярной симметрии, или MS-группу. Предполагается, что: 1) CNPI-группа (и в большинстве случаев MS-группа) включает все элементы симметрии, необходимые для характеристики задачи о стационарных состояниях молекулы в заданном электронном состоянии; 2) действие элементов CNPI- или MS-группы задано в конфигурационном пространстве любой приближенной модели и оставляет инвариантным любой модельный гамильтониан; 3) для определения соответствия между неприводимыми представлениями CNPI- или MS-группы и стационарными состояниями молекулы необходимо написать волновые функции нулевого приближения, вычислить действие элементов CNPI- или MS-группы на эти функции и разложить полученное таким образом представление на неприводимые представления.

Концепция цепочки групп симметрии фактически является обобщением подхода к анализу свойств

А.В. Буренин 1993

симметрии молекулярных состояний, изложенного в монографии [2]. Обобщение прежде всего касается распространения на случай нежестких молекул. Интересно, что основная причина для введения CNPI-концепции в пионерской работе [3] связывалась с невозможностью сделать такое распространение. Суть концепции цепочки групп заключается в следующем. Как мы уже отмечали, при аналитическом решении задачи о стационарных состояниях молекулы методами теории возмущений возникает цепочка вложенных друг в друга моделей. 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 могут быть различны, т.е. симметрия меняется скачком. Это связано с тем, что приближенная модель основывается на определенной физической идее и поэтому может иметь дополнительную качественную информацию о рассматриваемой молекуле. Эта информация содержится в группе симметрии приближенной модели, в связи с чем данная группа играет ярко выраженную самостоятельную роль по отношению к группам симметрии более строгих моделей. Все эти группы объединяются в цепочку условиями сшивки, а именно: в группах симметрии соседних моделей указываются эквивалентные элементы, по отношению к которым решения уравнения Шрёдингера должны преобразовываться одинаковым образом.

Идеологические различия между рассмотренными двумя концепциями анализа свойств симметрии в теории спектров молекул весьма значительны. Это обстоятельство приводит даже к появлению работ об ошибках в монографии [2] при рассмотрении соответствующих вопросов (см., например, [4] <sup>(1\*)</sup>). В настоящей статье: 1) проводится изложение современного состояния концепции цепочки групп симметрии; 2) рассматривается ряд ее преимуществ по сравнению с концепцией CNPI-группы при анализе как жестких, так и нежестких молекул.

**2. Классификация стационарных состояний жестких молекул.** При анализе свойств симметрии молекулы важное значение имеет число ее энергетически эквивалентных равновесных конфигураций, разделенных ненулевым энергетическим барьером. Такие конфигурации мы будем называть независимыми. Молекула является жесткой, если она имеет всего одну независимую конфигурацию. Для конкретности изложение в этом разделе будет идти на примере молекулы  $\text{BF}_3$ .

В случае достаточно строгой постановки задачи мы можем записать группу симметрии  $\pi_3 \times C_3^{(2*)}$ , которая совпадает с CNPI-группой (использование группы симметрии  $C_i$  связано с пренебрежением слабыми взаимодействиями [2]). Ядра фтора являются фермионами, и полная волновая функция при пренебрежении сверхтонким взаимодействием, связанным с ядерным спином, представляется в виде свертки координатной и спиновой частей, преобразующихся по взаимно дуальным схемам Юнга<sup>(3\*)</sup>. Так как спин ядра  $F$  равен  $1/2$ , размерность спинового пространства равна 2 и разрешены только следующие спиновые схемы Юнга:

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

$$3/2 \ 1/2$$

Цифры под спинowymi схемами дают значения полного спина ядер  $F$ , соответствующего этим схемам. В результате разрешенные координатные схемы Юнга имеют вид

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

Для решения задачи о стационарных состояниях молекулы мы делаем ряд дальнейших приближений. Прежде всего это приближение Борна—Оппенгеймера (БО). Только в этом приближении для заданного электронного состояния возникает понятие потенциала взаимодействия ядер и соответственно понятие равновесной конфигурации молекулы. Информация о симметрии силового поля при достаточно малых отклонениях от положения равновесия определяется геометрией равновесной конфигурации и содержится в точечной (геометрической) группе молекулы. Эта информация отсутствует в группе  $\pi_3$ . В результате те конфигурации ядер, которые получаются их малыми смещениями из положения равновесия и различаются по отношению к силовому полю, совпадают с точки зрения перестановок тождественных ядер. В общем случае точечная группа молекулы может быть гомоморфно отображена на подгруппу группы перестановок тождественных ядер [7, 8]. Гомоморфизм возникает и играет принципиальную роль для линейных и плоских молекул. В этом случае разрешены только такие представления точечной группы, которые ведут себя одинаково по отношению к ее элементам, гомоморфно отображаемым в один элемент группы перестановок. Подобные запреты мы называем геометрическими, так как в их основе лежит геометрия равновесной конфигурации молекулы.

Для молекулы  $\text{BF}_3$  равновесная конфигурация является плоской и соответствует точечной группе [9]

$$D_{3h} = C_{3v} \times C_s.$$

Сшивка групп  $\pi_3$  и  $D_{3h}$ , представлена в табл. I. Учи-

тая, что мультиплет  $A'$ , соответствует запрещенной координатной схеме Юнга, получаем следующие разрешенные мультиплеты:

$$4A'_2(\pm), 2E'(\pm). \quad (3)$$

Цифры перед обозначением мультиплета дают его ядерный статистический вес, а знаки  $(\pm)$  соответствуют поведению полной координатной волновой функции под действием преобразования инверсии  $i$  (группа  $D_{3h} \times C_i$ ).

Таблица I. Сшивка групп  $\pi_3$  и  $D_{3h} = C_{3v} \times C_s$  при нахождении разрешенных мультиплетов молекулы  $BF_3$

Классы $\pi_3$	$\{1^3\}$	$\{1^3\}$	$\{3\}$	$\{3\}$	$\{12\}$	$\{12\}$
Классы $D_{3h}$	E	$\sigma_h$	$2C_3$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$3U_2$

Неприводимые представления $\pi_3$	$[3]$	$[1^3]$	—	—	$[21]$	—
Неприводимые представления $D_{3h}$	$A'_1$	$A'_2$	$A''_1$	$A''_2$	E'	E''

В следующем приближении, которое является нулевым, движение ядер разбивается на независимые колебательное и вращательное, для описания которых 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. Она имеет только чисто вращательные элементы, действующие на углы Эйлера. В данном случае такой группой является  $D_\infty$ . Для построения классификации необходимо знать, из каких электронных, колебательных и вращательных функций, полученных в нулевом приближении, можно получить разрешенные мультиплеты. Сшивка группы симметрии в приближении БО с группами симметрии нулевого приближения имеет вид [8]

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{D_{3h} \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{D_{3h}} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{D_{3h}} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{D_{3h} \times C_i} \quad (4)$$

здесь  $\Gamma_{\text{эл}}$ ,  $\Gamma_{\text{кол}}$  — неприводимые представления группы  $D_{3h}$ , согласно которым преобразуются волновые функции электронного и колебательного движений;  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  — неприводимое вращательно-инверсионное представление. Корреляция между вращательными неприводимыми представлениями группы симметрии симметричного волчка  $D_\infty$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{3h} \times C_i$ , которая дана в табл. II, получена путем связи этих групп по их общей вращательной подгруппе  $D_6$ . При

этом представление  $D_{3h}$  относится к вращательной функции, а представление  $C_i$  — к мультиплету, что и показано стрелкой в выражении (4). В основе связи групп  $D_{3h} \times C_i$  и  $D_\infty$  лежат следующие обстоятельства: 1) поведение по отношению к электронно-ядерной операции  $i$  имеет физический смысл только для мультиплета, т.е. этот элемент симметрии характеризует полное координатное движение; 2) разница в использовании ядерных и электронно-ядерных операций симметрии учитывает, что только часть полного углового момента, характеризующего координатное движение в приближении БО, переходит в угловой момент жесткого волчка. Для линейных молекул это, в частности, приводит к автоматическому запрету состояний с  $J < l$  (см. [7]), где  $J$  и  $l$  — квантовые числа полного и колебательного моментов количества движения.

Таблица II. Корреляция между вращательными представлениями группы  $D_\infty$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{3h} \times C_i$

$D_\infty$	$D_6$	$D_{3h} \times C_i$
$A_1$	$A_1$	$A'_1(+), A''_2(-)$
$A_2$	$A_2$	$A'_2(+), A''_1(-)$
$E_1$	$E_1$	$E''_1(+), E'(-)$
$E_2$	$E_2$	$E'(+), E''_2(-)$
$E_3$	$B_1 + B_2$	$A''_2(+), A'_1(-) + A''_1(+), A'_2(-)$
$E_4$	$E_2$	$E'(+), E''_2(-)$
$E_5$	$E_1$	$E''_1(+), E'(-)$
$E_6$	$A_1 + A_2$	$A'_1(+), A'_2(-) + A''_2(+), A''_1(-)$
...	...	...

На рис. 1 приведена классификация вращательных уровней в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии молекулы  $BF_3$ . Здесь необходимо подчеркнуть следующее. Элемент пространственной инверсии  $i$  играет двоякую роль. С одной стороны он характеризует симметрию пространства, а с другой он может смешивать между собой независимые конфигурации молекулы. Наличие этого смешивания приводит в общем случае к так называемому инверсионному удвоению уровней. Хорошо известно, что для линейных и плоских молекул это удвоение отсутствует. В рассматриваемом нами подходе запрет удвоения для таких молекул возникает автоматически вследствие наличия гомоморфизма точечной группы на группу перестановок тождественных ядер. Тем не менее все состояния этих молекул имеют вполне определенное поведение относительно операции  $i$ , поскольку свойства симметрии пространства сохраняются.

Рассмотрим вопрос о правилах отбора на примере

J - четное				J - нечетное			
	$D_\infty$	$D_6$	$D_{3h} \times C_i$		$D_\infty$	$D_6$	$D_{3h} \times C_i$
$ k =0$	$A_1$	$A_1$	x	$A_2$	$A_2$	$4A_2'^{+}$	
1	$E_1$	$E_1$	$2E'^{-}$	$E_1$	$E_1$	$2E'^{-}$	
2	$E_2$	$E_2$	$2E'^{+}$	$E_2$	$E_2$	$2E'^{+}$	
3	$E_3$	$B_2$	$4A_2'^{-}$	$E_3$	$B_2$	$4A_2'^{-}$	
4	$E_4$	$E_2$	$2E'^{+}$	$E_4$	$E_2$	$2E'^{+}$	
5	$E_5$	$E_1$	$2E'^{-}$	$E_5$	$E_1$	$2E'^{-}$	
6	$E_6$	$A_2$	$4A_2'^{+}$	$E_6$	$A_2$	$4A_2'^{+}$	

Рис. 1. Классификация вращательных уровней молекулы  $BF_3$  в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии. Символ  $\times$  означает, что данное состояние запрещено. Заметим, что расщепление уровней с  $|k|=3l$  отсутствует вследствие запрета мультиплета  $A'_1$

электродипольных переходов. Для сильнейших переходов этого класса, идущих без изменения симметрии спинного состояния, дипольный момент преобразуется согласно полностью симметричной координатной схеме Юнга группы  $\pi_3$ . Из табл. I получаем, что в приближении БО для дипольного момента разрешено только представление  $A'_1$ . С учетом поведения относительно операции  $i$  имеем  $A'_1^{(-)}$ . В результате правила отбора записываются в виде

$$A'_2^{(+)} \leftrightarrow A'_2^{(-)}, E'^{(+)} \leftrightarrow E'^{-}. \quad (5)$$

В заключение этого раздела кратко рассмотрим основные моменты анализа свойств симметрии стационарных состояний молекулы  $BF_3$  при использовании CNPI-концепции. В этом случае необходимо прежде всего задать действие элементов группы  $\pi_3 \times C_i$  на переменные конфигурационного пространства нулевого приближения. Строго говоря, эта процедура некорректна, поскольку преобразования симметрии строгой задачи не определены в конфигурационном пространстве нулевого приближения, а их формальное определение неоднозначно. Последнее связано с тем, что это определение зависит от соглашения о поведении осей молекулярной системы координат (МСК) под действием элементов группы  $\pi_3 \times C_i$ , т.е. необходимо задать соотношения

$$\vartheta' = g_k \vartheta, g_k \in \pi_3 \times C_i, \quad (6)$$

где  $\vartheta, \vartheta'$  — совокупность трех углов Эйлера, определяющих ориентацию МСК относительно лаборатор-

ной системы координат (ЛСК) до и после преобразования  $g_k$ . Выбор операторов  $g_k$  ничем не ограничен кроме соображений удобства. В качестве примера рассмотрим преобразование инверсии  $i$ . В работе [10] предложено использовать соотношения <sup>(4\*)</sup>

$$\vartheta' = \vartheta \text{ и соответственно } i\Phi_{вр} = \Phi_{вр}. \quad (7)$$

Часто используется идея полной или частичной компенсации происходящих в результате преобразования инверсии изменений равновесных положений ядер в МСК с помощью поворота этой системы координат. Полную компенсацию можно осуществить только для молекул с линейной или плоской равновесной конфигурацией. Для линейных молекул в этом случае имеем хорошо известное соотношение [2]

$$i\Phi_{вр} = (-1)^J \Phi_{вр}. \quad (8)$$

Именно идея полной компенсации положена в основу соглашения (6) в монографии [1] при рассмотрении действия всех операций CNPI-группы для молекулы  $BF_3$ . Это позволяет представить все преобразования симметрии в МСК как преобразования малых смещений от равновесных положений. Результаты представлены в табл. III, где также указаны элементы точечной группы  $D_{3h}$  действующие только на малые смещения и представляющие действие элементов CNPI-группы на  $\Phi_{кол}$  и  $\Phi_{эл}$ . Подчеркнем, что для описания отражения в плоскости молекулы используется элемент  $E^*$  (аналог  $i$ ). Это не-

корректно, так как  $i$  является элементом симметрии пространства и не имеет отношения к симметрии равновесной конфигурации. Но при работе с CNPI-группой нет другого выхода, поскольку отражение в плоскости молекулы невозможно даже формально описать с помощью перестановки ядер, лежащих в этой плоскости <sup>(5\*)</sup>.

Таблица III. Вращения МСК, соответствующие выбранному в [1] действию элементов CNPI-группы на углы Эйлера; здесь  $\{...\}^* = \{...\} \times E^*$ , где  $E^*$  — аналог операции  $i$ ;  $R_n^\alpha$  — вращение на угол  $\alpha$  вокруг оси  $n$  (ось  $z$  совпадает с осью третьего порядка группы  $D_{3h}$ ); для каждого класса CNPI-группы приведено в качестве примера вращение всего для одного элемента; указаны также элементы точечной группы  $D_{3h}$ , представляющие при выбранных вращениях МСК действие элементов CNPI-группы на  $\Phi_{\text{кол}}$  и  $\Phi_{\text{эл}}$

CNPI	$\{1^3\}$	$\{3\}$	$\{12\}$	$\{1^3\}^*$	$\{3\}^*$	$\{12\}^*$
Вращение МСК	$R^0$	$R_z^{2\pi/3}$	$R_x^\pi$	$R_z^\pi$	$R_z^{-\pi/3}$	$R_y^\pi$
$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$

Табл. III позволяет однозначно задать действие элементов группы  $\pi_3 \times C_i$  на переменные конфигурационного пространства нулевого приближения. Теперь необходимо вычислить их действие на волновые функции нулевого приближения и разложить полученное таким образом представление на неприводимые представления. Результатом этой довольно громоздкой схемы построения является классификация стационарных состояний молекулы, которая в основном эквивалентна полученной нами с помощью концепции цепочки групп. Наиболее существенное отличие между ними связано с тем, что группа  $D_{3h} \times C_i$ , характеризующая симметрию в приближении БО, шире CNPI-группы и мы теряем часть информации при работе с последней (отсутствует в явном виде информация о поведении волновых функций по отношению к операции пространственной инверсии  $i$ ).

Резюмируя изложение в этом разделе, можно сделать следующий важный вывод. В концепции цепочки групп понятия симметрии являются «первичными» в том смысле, что информация о явном виде решений уравнения Шрёдингера не используется. В концепции CNPI-группы анализ явного вида решений входит как необходимая часть и поэтому понятия симметрии являются «вторичными».

**3. Классификация стационарных состояний нежестких молекул.** Классификация молекулярных состояний на основе CNPI-группы была впервые предложена в [3]. Причем основная причина для введения такой концепции связывалась с невозможностью распространить подход, использующий гео-

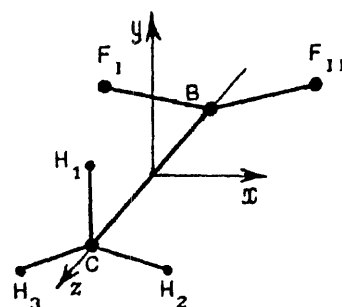


Рис. 2. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$

метрическую группу симметрии задачи в приближении БО, на нежесткие молекулы. В этом разделе излагается другая точка зрения, развитая в работах [8,11,12].

В качестве достаточно простого первого шага проведем анализ молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$ . В случае пренебрежения внутренним вращением имеем в цепочке следующие группы симметрии: 1) группа перестановок тождественных ядер  $\pi_3 \times \pi_2$ ; 2) точечная группа  $C_s$  (предполагаемая равновесная конфигурация изображена на рис. 2); 3) вращательная группа  $D_2$ . Так как спин ядер H и F равен  $1/2$ , размерность спинового пространства для обоих типов ядер равна 2. Определяя разрешенные координатные схемы Юнга группы  $\pi_3 \times \pi_2$  и сшивая ее с группой  $C_s$  (все необходимые для жесткой молекулы таблицы корреляции приведены в табл. IV) имеем следующие разрешенные мультиплеты:

$$(12 + 6 + 2)A', (6 + 4 + 2)A''. \quad (9)$$

Эти мультиплеты можно построить из волновых функций нулевого приближения согласно выражению (4) с учетом замены группы  $D_{3h}$  на  $C_s$ . Корреляция между неприводимыми представлениями группы симметрии асимметричного волчка  $D_2$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $C_s \times C_i$  получается путем связи этих групп по их общей вращательной подгруппе  $C_2$ . На рис. 3 приведена классификация вращательных уровней молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии. Электродипольные правила отбора в приближении БО имеют вид

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{C_s}^{(+)} \leftrightarrow (\Gamma_{\text{мульти}})_{C_s}^{(-)}.$$

В табл. V показано, как меняется класс вращательных электродипольных переходов для основного колебательного состояния в зависимости от модели. Символом b обозначены «запрещенные» переходы (запрещены в нулевом приближении), возникающие для жесткой молекулы в приближении БО [13].

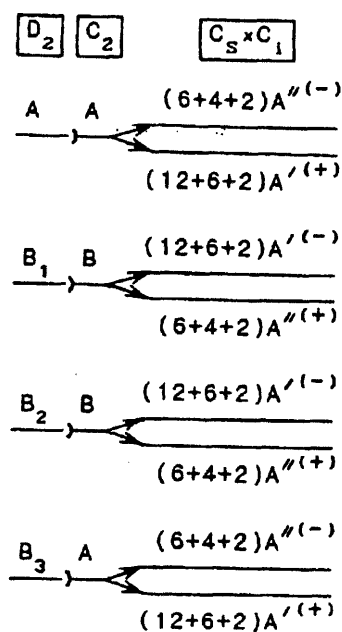


Рис. 3. Классификация вращательных уровней жесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии

Таблица IV. Таблицы корреляции, используемые при классификации стационарных состояний жесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$

$\pi_3 \times \pi_2$	$C_s$	$D_2$	$C_2$	$C_s \times C_i$
$[1^3] \times [1^2]$	$A'$	A	A	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$
$[21] \times [1^2]$	$A' + A''$	$B_1$	B	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$
$[1^3] \times [2]$	$A''$	$B_2$	B	$A'^{(-)}, A''^{(+)}$
$[21] \times [2]$	$A' + A''$	$B_3$	A	$A'^{(+)}, A''^{(-)}$

Таблица V. Правила отбора для вращательных электродипольных переходов молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$ . а — переходы между вращательными уровнями в приближении жесткого волчка, а, б — переходы в приближении БО без учета внутреннего вращения, а, б, с — переходы в приближении БО при учете внутреннего вращения

	A	$B_1$	$B_2$	$B_3$
A	с	а	б	с
$B_1$	а	с	с	б
$B_2$	б	с	с	а
$B_3$	с	б	а	с

Учтем теперь, что в молекуле  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  имеется внутреннее вращение относительно химической связи атомов углерода и бора. Ясно, что это обстоятельство не отразится на группе симметрии строгой задачи. Иное дело геометрическая симметрия силового поля в приближении БО: теперь точечной группы для характеристики этой симметрии недостаточно. Необходимо построить более широкую геометрическую группу, чтобы учесть симметрию движения ядер при переходах из одной конфигурации в другую. Расширенная группа должна содержать точеч-

ную группу молекулы в качестве подгруппы и дополнительно мы потребуем, чтобы все ее элементы по-прежнему оставляли одну геометрическую точку (точку центра масс) инвариантной. Последнее связано с тем, что при любых внутримолекулярных движениях положение центра масс не изменяется. Следуя [8], где впервые было введено понятие расширенной геометрической группы, будем называть ее расширенной точечной группой. Таким образом, появляется еще одна группа симметрии, которую мы должны сшить с одной стороны с группой перестановок тождественных ядер, а с другой — с точечной группой.

Конкретно для молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  расширенная точечная группа имеет вид  $G_{24} = C_{3v} \times C_{2v}$ , где элементы групп  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$  действуют на пространственные координаты ядерных структур  $\text{CH}_3$  и  $\text{BF}_2$  соответственно. При определении разрешенных мультиплетов расширенной точечной группы можно сшивку групп  $\pi_3 \times \pi_2$  и  $G_{24}$  разбить на сшивку  $\pi_3$  с  $C_{3v}$  и  $\pi_2$  с  $C_{2v}$ . В результате имеем следующие разрешенные мультиплеты для нежесткой молекулы:

$$4(A_2 \times A_1), 2(E \times A_1), 12(A_2 \times B_1), 6(E \times B_1). \quad (10)$$

Наконец, сшивая группы  $G_{24}$  и  $C_s$  (все дополнительные таблицы корреляции для нежесткой молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  приведены в табл. VI), получаем полную картину расщеплений при учете внутреннего вращения, приведенную для полностью симметричного электронно-колебательного состояния на рис. 4. Дополнительно на этом рисунке дано разделение расщеплений по порядку величины. Для этого учтено, что наиболее сильно расщепляются уровни, соответствующие различным представлениям чисто вращательных подгрупп группы симметрии, используемых при построении классификации. Поэтому была рассмотрена ядерная вращательная подгруппа группы  $G_{24} \times C_i^{(6*)}$ . Эта подгруппа, которая обозначается как  $G_{12}$ , изоморфна группе  $D_6$ . В результате мы выделяем те расщепления уровней, в которые дает вклад внутреннее вращение. Кроме того на рис. 4 нанесены квантовые числа  $m$ , соответствующие кривому моменту для случая свободного внутреннего вращения жесткого ротатора. Эти числа легко получаются из сшивки группы  $G_{12}$  группой симметрии  $C_\infty$  свободного жесткого ротатора.

Рассмотрение электродипольных правил отбора приводит к новому классу «запрещенных» вращательных переходов (см. табл. V). Эти переходы обусловлены смешиванием различных равновесных конфигураций молекулы из-за внутреннего вращения. Поэтому в [8] их предложено называть конфигурационными «запрещенными» переходами.

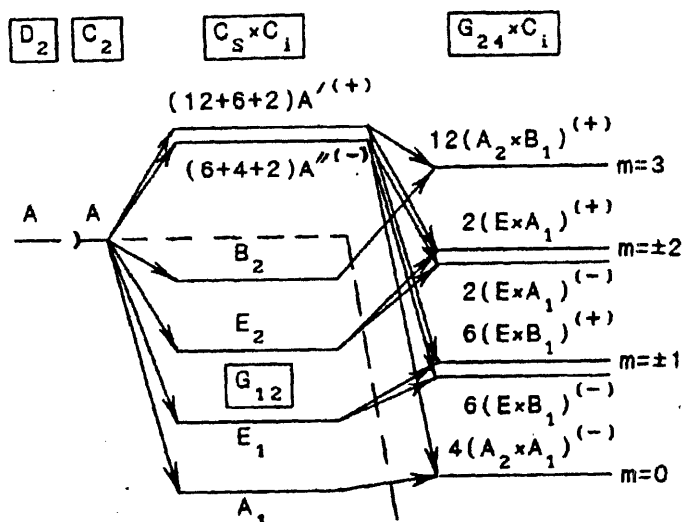


Рис. 4. Классификация вращательных уровней молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии при учете внутреннего вращения

Таблица VI. Дополнительные таблицы корреляции, используемые при учете внутреннего вращения в молекуле  $\text{CH}_3\text{BF}_2$

$C_s$	$G_{24} = C_{3v} \times C_{2v}$	$G_{12}$	$G_{24} \times C_i$
$A'$	$A_2 \times B_1, E \times A_1, E \times B_1$	$A_1$	$(A_2 \times A_1)^{(-)}$
$A''$	$A_2 \times A_1, E \times A_1, E \times B_1$	$A_2$	$(A_2 \times A_1)^{(+)}$
		$B_1$	$(A_2 \times B_1)^{(-)}$
		$B_2$	$(A_2 \times B_1)^{(+)}$
		$E_1$	$(E \times B_1)^{(\pm)}$
		$E_2$	$(E \times A_1)^{(\pm)}$

$C_2$	$G_{12}$
$A$	$A_1, B_2, E_1, E_2$
$B$	$A_2, B_1, E_1, E_2$

Значительно более интересно в техническом плане рассмотрение молекулы этана  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ , выполненное в [8]. В этом случае точечная группа  $D_{3d} = C_{3v} \times C_i$  имеет элемент инверсии  $I$ , который смешивает две структуры  $\text{CH}_3$ . Этот факт приводит к расширенной точечной группе  $G_{72} = (C_{3v} \times C_{3v}) \wedge C_i$  где  $C_{3v}$  — точечная группа структуры  $\text{CH}_3$ , а знак  $\wedge$  означает полупрямое произведение [14]. Последнее возникает в связи с тем, что элемент  $I$  не коммутирует с элементами группы  $C_{3v} \times C_{3v}$ . Объединяющим для этих двух молекул является то обстоятельство, что расширенная точечная группа включает элементы, действующие только на пространственные ядерные координаты. В общем случае переходы между энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями молекулы можно разделить на два типа:

1) Переходы, при которых пространственное изменение положения ядер является обменом тождественных ядер местами друг с другом (обменные переходы). Соответствующие преобразования симметрии являются чисто ядерными. 2) Переходы, при которых пространственное изменение положения ядер возможно только при пространственном изменении электронной конфигурации (необменные пе-

реходы). Соответствующие преобразования симметрии являются электронно-ядерными.

Таким образом, для нежесткой молекулы группа перестановок тождественных ядер (да и то совместно с точечной группой молекулы) определяет только число независимых энергетически эквивалентных конфигураций <sup>(7\*)</sup>. Классификация же стационарных состояний нежесткой молекулы существенно зависит от геометрии перехода между этими равновесными конфигурациями, которая задается расширенной точечной группой. Естественно, что элементы этой геометрической группы далеко не всегда имеют даже формальные аналоги среди элементов CNPI-группы вследствие возможности переходов второго типа. Именно с этим связана основная слабость CNPI концепции при анализе нежестких молекул.

В качестве примера анализа нежестких молекул с переходами второго типа между эквивалентными энергетическими конфигурациями рассмотрим семейство молекул типа  $\text{HAAH}$  ( $A = \text{O}$  — перекись водорода,  $A = \text{S}$  — дисульфид). В случае пренебрежения нежестким движением имеем в цепочке следующие группы симметрии: 1) группа перестановок тождественных ядер  $\pi_2 \times \pi_2$ ; 2) точечная группа —  $C_2 = (E, C_2^{(x)})$  [9] (равновесная конфигурация изображена на рис. 5); 3) вращательная группа  $D_2 = D_2^{(1)} = (E, C_2^{(3)}, C_2^{(2)}, C_2^{(x)})$ , причем оси (3) и (2) не совпадают с осями (z) и (y). В том случае, если спин ядра  $A$  равен нулю ( $A = ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, ^{34}\text{S}$ ), группа перестановок заменяется на  $\pi_2$  без всякого ущерба для общности дальнейшего изложения. Определяя разрешенные координатные схемы Юнга группы  $\pi_2$  и сшивая ее с группой  $C_2$ , получаем для разрешенных мультиплетов  $1A^{(\pm)}, 3B^{(\pm)}$ . Эти мультиплеты можно построить из функций нулевого приближения со-

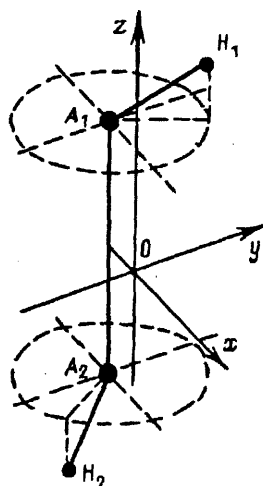


Рис. 5. Равновесная конфигурация молекулы НААН

гласно выражению (4) с учетом замены группы  $D_{3h}$  на  $C_2$ . Корреляция между неприводимыми представлениями группы симметрии асимметричного волчка  $D_2$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $C_2 \times C_i$  получается путем связи этих групп по их общей ядерной подгруппе  $C_2$  (все необходимые таблицы корреляции приведены в табл. VII).

Таблица VII. Корреляция групп симметрии для молекулы НААН

$D_2^{(1)}$	$C_2 \times C_i$	$D_2^{(2)}$	$G_4 \times C_i$
A, B <sub>3</sub>	A <sup>(±)</sup>	A	(A × A') <sup>(+)</sup> , (A × A'') <sup>(-)</sup>
B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	B <sup>(±)</sup>	B <sub>1</sub>	(B × A') <sup>(-)</sup> , (B × A'') <sup>(+)</sup>
		B <sub>2</sub>	(B × A') <sup>(+)</sup> , (B × A'') <sup>(-)</sup>
		B <sub>3</sub>	(A × A') <sup>(-)</sup> , (A × A'') <sup>(+)</sup>

Учтем теперь, что в молекуле НААН имеется нежесткое движение, связанное с туннелированием структур АН между энергетически эквивалентными положениями. Так как точка центра масс молекулы не лежит на химической связи АА, возможно только синхронное движение структур АН вокруг оси на-

встречу друг другу или друг от друга. Подчеркнем, что при таком движении ядра местами друг с другом в пространстве не обмениваются. Расширенную точечную группу можно представить в виде  $G_4 = C_2 \times C_s$ , где  $C_s = (E, \sigma^{(x,y)})$ , причем: 1) операции группы  $C_s$  действуют как на координаты ядер, так и на силовое поле, т.е. на электронную конфигурацию (в этом смысле эта группа подобна группе  $C_i$ ; 2) группа  $G_4$  содержит элементы, не имеющие аналогов в  $\pi_2$ . Оба указанных момента связаны с тем, что нежесткое движение относится к необменному типу <sup>(8\*)</sup>. Сшивая группы  $\pi_2$  и  $G_4$  получаем следующие разрешенные мультиплеты нежесткой молекулы:

$$1(A \times A'), 1(A \times A''), 3(B \times A'), 3(B \times A''). \quad (11)$$

Симметрия чисто вращательного движения нежесткой молекулы НААН как целого характеризуется вращательной подгруппой группы  $G_4 \times C_i$ . Эта вращательная подгруппа совпадает с группой  $D_2 = D_2^{(2)} = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)})$ . Интересно, что вращательная группа  $D_2^{(1)}$  не сохраняется в случае учета нежесткого движения, так как эллипсоид инерции жесткого волчка меняет при этом движение свою ориентацию. Точнее, из группы  $D_2^{(1)}$  остается только один элемент  $C_2^{(x)}$ , который входит теперь в группу  $D_2^{(2)}$ .

Учитывая, что поведение волновой функции по отношению к операциям группы  $C_s$  имеет физический смысл только для мультиплета, имеем следующую схему построения:

$$(\Gamma_{\text{мульти}})C_2 \times C_s \times C_i = (\Gamma_{\text{эл}})C_2 \times (\Gamma_{\text{кол}})C_2 \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})C_2 \times C_s \times C_i \quad (12)$$

Корреляция между вращательными представлениями группы  $D_2^{(2)}$  и вращательно-конфигурационными представлениями группы  $G_4 \times C_i$  получается путем связи этих групп по их общей ядерной вращательной подгруппе  $D_2^{(2)}$ . На рис. 6 приведена классификация

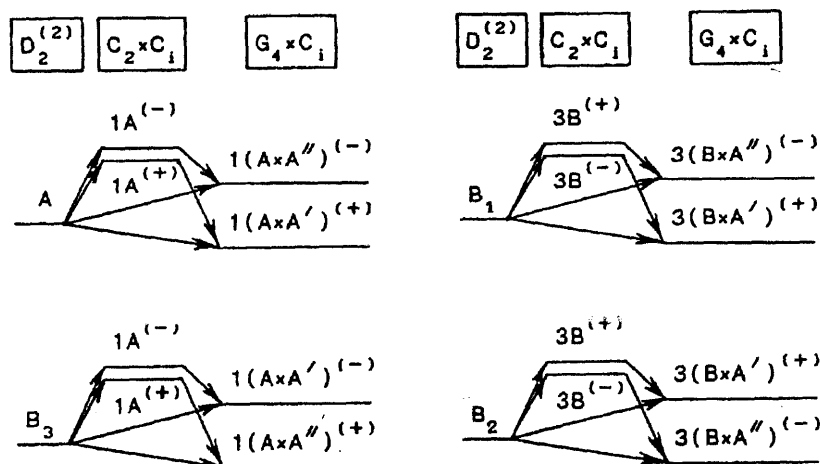
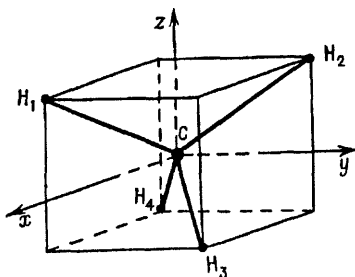


Рис. 6. Классификация вращательных уровней нежесткой молекулы НААН в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии

Рис. 7. Равновесная конфигурация молекулы  $^{12}\text{CH}_4$ 

вращательных уровней нежесткой молекулы НААН в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии. Заметим здесь следующее. Конфигурации, получающиеся из исходной с помощью электронно-ядерных операций  $i$  и  $\sigma^{(xy)}$  являются зависимыми. Однако это не приводит к ошибкам при использовании группы  $G_4 \times C_i$  так как ее сшивка с группами нулевого приближения учитывает такую возможность. На рис. 6 хорошо видна достаточно нетривиальная корреляция между индексами  $+$ ,  $-$  и  $'$ ,  $''$ .

Для сохранения CNPI-концепции при анализе нежесткой молекулы НААН искусственно вводится расширенная MS-группа [1]. Как и в случае линейной молекулы, это делается с целью получить хотя бы формальные аналоги всех необходимых геометрических элементов симметрии в приближении БО. Данный рецепт не является единственным. Для нежесткой молекулы  $\text{NH}_3$  в операция симметрии, соответствующая туннелированию ядра N через плоскость ядер H, описывается с помощью элемента  $E^*$  (аналог  $i$ ) [1]. Имеются попытки описать элемент симметрии, соответствующий нежесткому движению второго типа как некоторую перестановку тождественных ядер с помощью дополнительного вращения молекулы как целого [5]. Это вращение совмещает в пространстве равновесные конфигурации, связанные нежестким движением. Однако, как было указано в [11], такая процедура приводит к неправильному дополнительному требованию на поведение волновой функции при нежестком движении, связанному с требованием определенного преобразования волновой функции при используемой для описания этого движения перестановке тождественных ядер.

**4. Качественное построение операторов физических величин.** Концепция цепочки групп симметрии позволяет легко построить в требуемой модели оператор любой физической величины, характеризующей молекулу. Построение чисто вращательных операторов физических величин (т.е. операторов, характеризующих координатное движение жесткой

молекулы в невырожденном электронно-колебательном состоянии) рассмотрено в [16]. В частности, в этой работе получены поправки во вращательный гамильтониан, связанные с наличием в молекуле взаимодействий, неинвариантных относительно операции пространственной инверсии  $i$ . Здесь случай жестких молекул мы рассмотрим на примере построения для молекулы метана  $^{12}\text{CH}_4$  спин-вращательного гамильтониана сверхтонкого взаимодействия, связанного с ядерным спином.

Для молекулы  $^{12}\text{CH}_4$  цепочка имеет следующие группы симметрии: 1) группа перестановок тождественных ядер  $\pi_4$ ; 2) точечная группа  $T_d$  [9] (равновесная конфигурация изображена на рис. 7); 3) вращательная группа  $R_3$ . Динамические переменные в гамильтониане — координатный угловой момент (координатная часть) и спины ядер H (спиновая часть). Из требования инвариантности спин-вращательного гамильтониана к преобразованиям группы  $\pi_4$  следует, что его координатная и спиновая части должны преобразовываться по одному неприводимому представлению  $[\lambda]$  группы  $\pi_4$ . Тогда для каждого такого представления в случае спин-вращательного взаимодействия наиболее низкого порядка (мнемоническое обозначение  $Jl$ ) можно записать следующее общее выражение

$$H^{(Jl)} = P_{rik}^{[\lambda]} J_i l_{ka} P_{ra}^{[\lambda]} I_{aa}; \quad (13)$$

здесь  $J_i$  — компонента координатного углового момента в МСК,  $l_{ka}$  — направляющие косинусы, определяющие ориентацию МСК относительно ЛСК (величины  $l_{ka}$  позволяют представить в МСК компоненты ядерного спина, определенные в ЛСК),  $I_{aa}$  — компонента спина ядра водорода  $a$  в ЛСК,  $P^{[\lambda]} p^{[\lambda]}$  — постоянные коэффициенты,  $r$  — индекс базисного орта неприводимого представления  $[\lambda]$ .

Спиновая часть, зависящая от переменных  $\mathbf{I}_a$  ( $a = 1-4$ ) в ЛСК, образует представление размерности 4, которое раскладывается на прямую сумму неприводимых представлений [4] и [31]. Естественно, что только эти два представления возможны в выражении (13). Взаимодействие, соответствующее полностью симметричной спиновой схеме Юнга, мы будем называть скалярным, а соответствующее остальным возможным спиновым схемам — тензорным. Сшивая группы  $\pi_4$  и  $T_d$ , получаем для полной координатной части гамильтониана в приближении БО следующие разрешенные представления:  $A_1^{(+)}$  и  $F_2^{(+)}$ . Здесь дополнительно учтено, что координатная часть должна быть инвариантна относительно операции  $i$  (группа  $T_d \times C_i$ ). Таким образом, задача сводится к построению координатной части нужного типа симметрии из чисто вращательных элементов. Ее

решение представляется в виде

$$(\Gamma_{\text{коорд}})_{T_d} \times C_i = (A_{1\text{эл}})_{T_d} \times (A_{1\text{кол}})_{T_d} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{T_d} \times C_i \quad (14)$$

Электронная и колебательная части гамильтониана в данном случае отсутствуют и мы используем для них представление  $A_1$ . Корреляция между вращательными представлениями группы симметрии  $R$ , сферического волчка и вращательно-инверсионными представлениями группы  $T_d \times C_i$  получается путем связи этих групп по их общей вращательной подгруппе  $O$ . Итак, необходимо найти такие чисто вращательные комбинации в выражении (13), которые при переходе к приближению БО эволюционируют в решения с симметрией  $A_1^{(+)}$  и  $F_2^{(+)}$ . Легко получить, что эти комбинации должны преобразовываться, соответственно, по представлениям  $A_1$  и  $F_2$  вращательной подгруппы  $O$  (10\*).

Комбинации  $J_l I_{k\alpha}$  преобразуются согласно тензорному представлению  $U_3 \times U_3$ , где  $U_3$  — трехмерное представление группы унитарных преобразований [6]. Проводя редукцию на группу  $R_3$  получаем  $U_3 \times U_3 = D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}$ . Здесь нас интересуют представления  $D^{(2)}$  и  $D^{(0)}$ , так как только они содержат требуемые комбинации. Построенные координатная и спиновая части представлены в табл. VIII. Базисные орты спиновой части тензорного взаимодействия выбраны таким образом, чтобы матрицы неприводимого представления совпали с матрицами преобразования полярного вектора для группы  $T_d$ . Такой базис был впервые введен в [17]. Окончательно имеем следующие выражения для скалярного

$$H_s^{(IJ)} \sim J_l I_{\alpha} I_{\alpha} \equiv J_l I_i \quad (15)$$

и тензорного

$$H_t^{(IJ)} \sim T_{\alpha}^{(i)} I_{\alpha}^i \equiv \sum_{ikl=xyz,yzx,zxy} J_l (I_k^{(l)} + I_l^{(k)}) \quad (16)$$

членов спин-вращательного гамильтониана. Нестроено построить члены спин-вращательного гамильтониана и следующих порядков [18].

Таблица VIII. Координатная и спиновая части гамильтониана спин-вращательного взаимодействия типа  $Jl$  для молекулы  $^{12}\text{CH}_4$  в основном состоянии. Векторы даны для ЛСК

Координатная часть	Спиновая часть
$A_1^{(4)}: T = J I_l$	[4]: $I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4$
$F_2^{(3)}: T^{(x)} = J_y I_z + J_z I_y$	[31]: $I^{(x)} = I_1 - I_2 + I_3 - I_4$
$T^{(y)} = J_z I_x + J_x I_z$	$I^{(y)} = -I_1 + I_2 + I_3 - I_4$
$T^{(z)} = J_x I_y + J_y I_x$	$I^{(z)} = I_1 + I_2 - I_3 - I_4$

До сих пор мы рассматривали построение для невырожденного полностью симметричного электронно-колебательного состояния. Обобщение на случай несимметричного невырожденного состояния явля-

ется достаточно тривиальным. Более серьезной проблемой является учет вырождения. Рассмотрим в качестве примера колебательное вырождение типа  $E$  для жесткой молекулы с точечной группой симметрии  $C_{3v}$ . Для характеристики вырождения необходимо ввести дополнительно динамическую переменную колебательного «спина»  $1$ . В рассматриваемом случае три компоненты  $1$  должны представляться операторами, матричные элементы которых описывают систему из двух вырожденных подуровней (11\*). Однако нельзя представлять оператор  $1$  с помощью оператора спинора с  $l = 1/2$  ( $2l + 1 = 2$ ) в связи с тем, что этот спинор обладает неприемлемыми свойствами симметрии для описания координатного движения. В частности, его компоненты меняют знак при пространственном повороте на  $2\pi$  [2]. Поэтому необходимо использовать оператор момента  $1$  с  $l = 1$ , но дополнительно потребовать запрет состояния с равным нулю собственным значением оператора  $l_z$  (ось  $z$  совпадает с осью симметрии третьего порядка группы  $C_{3v}$ ). В результате в операторах физических величин возможны только следующие комбинации оператора колебательного «спина»:  $l_+^2$ ,  $l_-^2$  и  $l_z$  где  $l_{\pm} = l_x \pm i l_y$  — повышающий и понижающий операторы. Из этого чисто качественного рассмотрения сразу видно, что квантовое число оператора  $l_z$  может меняться только на 2. Таким образом, при построении операторов физических величин в координатной части возникают колебательные члены, образующие представление размерности 3 группы симметрии колебательной задачи  $C_{3v}$ . Легко показать, что это представление раскладывается на прямую сумму неприводимых представлений  $A_2$  и  $E$ . Конечные результаты построения для эффективного гамильтониана можно найти в [19].

В случае нежестких молекул появляется вырождение, связанное с наличием нескольких равновесных конфигураций (конфигурационное вырождение). Описание такого вырождения представляет очень важную проблему в теории спектров молекул. Именно ее мы и рассмотрим в заключение этого раздела на примере молекулы  $\text{NH}_3$  в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии. Нежестким движением здесь является туннелирование ядра  $N$  через плоскость ядер  $H$  (так называемое «инверсионное» движение, принадлежащее к необменному типу). В результате цепочка содержит следующие группы симметрии: 1) группа перестановок тождественных ядер  $\pi_3$ , 2) точечная группа  $C_{3v}$  [9]; 3) вращательная группа  $D_{\infty}$ ; 4) расширенная точечная группа  $C_{3v} \times C_s = D_{3h}$ , где  $C_s$  — группа отражения в плоскости, ортогональной оси третьего порядка группы  $C_{3v}$ . Заметим, что классификация стацио-

нарных состояний молекулы  $\text{NH}_3$  на основе концепции цепочки групп симметрии построена в [5].

Эффективный гамильтониан, описывающий вращательное движение с учетом переходов между равновесными конфигурациями, зависит только от пространственных координат молекулы. Поэтому он должен преобразовываться согласно координатной схеме Юнга [3] группы  $\pi_3$ . Из шивки групп  $\pi_3$  и  $C_{3v} \times C_s$  следует, что для гамильтониана в приближении БО возможны представления  $A_{1s}$  и  $A_{1a}$  расширенной точечной группы. Индексы  $s$  и  $a$  указывают на симметрию и антисимметрию представления относительно отражения в плоскости  $\sigma_h$  группы  $C_s$ . Возможность несимметричного представления  $A_{1a}$  связана с тем [12], что мы определяем вклады в гамильтониан с точностью до множителя, независимого от рассматриваемых динамических переменных. Для вкладов типа  $A_{1a}$  этот множитель меняет свой знак при отражении в плоскости  $\sigma_h$ . Подобная ситуация невозможна для жестких молекул, так как для них множители перед разрешенными вкладами всегда преобразуются по единичному представлению геометрической группы. Как будет видно ниже, именно наличие в гамильтониане двух возможных типов симметрии автоматически приводит к возникновению в нем членов, ответственных за описание имеющегося двукратного конфигурационного вырождения. Другими словами, мы не вводим заранее соответствующей динамической переменной, поскольку нет независимой “инверсионной” степени свободы.

Для построения эффективного гамильтониана необходимо найти такие комбинации компонент углового момента, которые при переходе к приближению БО эволюционируют в решения с симметрией  $(A_{1s}, A_{1a})^{(+)}$  относительно группы  $D_{3h} \times C_i$ . Решение этой задачи имеем в виде

$$(\Gamma_{\text{коорд}})_{C_{3v} \times C_s \times C_i} = (A_{1\pi})_{C_{3v}} \times (A_{1\text{кол}})_{C_{3v}} \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})_{C_{3v} \times C_s \times C_i} \quad (17)$$

Корреляция между вращательными представлениями группы  $D_\infty$  и вращательно-конфигурационными представлениями группы  $C_{3v} \times C_s \times C_i$  аналогична представленной в табл. 2 с точностью до замены  $' \rightarrow s$  и  $'' \rightarrow a$ . Из (17) следует, что искомые вращательные комбинации должны преобразовываться по представлениям  $A_1$  и  $B_2$  вращательной подгруппы  $D_6$ .

Согласно [6] полный набор независимых комбинаций — компонент углового момента суммарной степени  $2n$  преобразуется по симметризованному тензорному представлению  $U_3^{[2n](12*)}$ . При редукции группы унитарных преобразований на группу

трехмерных вращений  $R_3$  имеем:  $U_3^{[2n]} = D^{(2n)} + D^{(2n-2)} + \dots + D^{(0)}$ . Выбирая ориентацию декартовых осей молекулярной системы координат так, что ось  $z$  совпадает с осью симметрии третьего порядка, а плоскость  $x, z$  совпадает с одной из трех плоскостей отражения группы  $C_{3v}$ , получаем для членов эффективного конфигурационно-вращательного гамильтониана с вращательными комбинациями суммарной четной степени следующее общее выражение:

$$H^{(s)} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{2n}^{(s)} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{r,s,t \\ (r+s+3t=n)}} c_{2r,2s,6t} J_z^{2r} J_z^{2s} (J_+^{6t} + J_-^{6t}), \quad (18)$$

$$H_I^{(a)} = \sum_{n=2}^{\infty} H_{2n}^{(a)} = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\substack{r,s,t \\ (r+s+3t=n-2)}} d_{2r,3s+1,6t+3} \times J_z^{2r} J_z^{2s+1} (J_+^{6t+3} + J_-^{6t+3}). \quad (19)$$

Коэффициенты  $c$  и  $d$  являются операторами в пространстве состояний  $|s\rangle, |a\rangle$ , и для них отличны от нуля соответственно только диагональные и только недиагональные матричные элементы. Далее необходимо учесть, что члены типа  $A_{1a}^{(+)}$  в эффективном гамильтониане (недиагональные в пространстве состояний  $|s\rangle$  и  $|a\rangle$ ) могут содержать вращательные комбинации и суммарной нечетной степени. Поэтому мы дополнительно имеем

$$H_{II}^{(a)} = \sum_{n=1}^{\infty} H_{2n+1}^{(a)} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{r,s,t \\ (r+s+3t=n-1)}} id_{2r,2s,6t+3} J_z^{2r} \times J_z^{2s} (J_+^{6t+3} - J_-^{6t+3}). \quad (20)$$

При количественном построении гамильтониана (18)–(20) необходимо решать довольно сложную задачу об учете нежесткого движения уже в нулевом приближении [20].

**5. Заключение.** В настоящей работе мы продемонстрировали достаточно богатые возможности концепции цепочки групп симметрии в теории спектров жестких и нежестких молекул. Основные ее преимущества по сравнению с более распространенной концепцией на основе CNPI-группы можно сформулировать следующим образом: 1) “первичность” понятий симметрии в том смысле, что не используется информация о явном виде решений уравнения Шрёдингера; 2) отсутствие идеологических трудностей при анализе молекул, существенные элементы симметрии которых нельзя представить в виде эле-

ментов CNPI-группы; 3) однозначность анализа свойств симметрии; 4) отсутствие формальных расширений области применимости физических понятий. В то же время необходимо подчеркнуть, что построение расширенной геометрической группы может быть весьма нетривиальной проблемой. В качестве интересного примера можно указать на молекулу  $\text{PF}_5$  [21, 22]. Геометрия этой молекулы такова, что только с помощью нежесткого движения (псевдовращения Бэрри) можно, по-видимому, повернуть ее в пространстве на произвольный угол. В этом случае расширенная точечная группа будет иметь бесконечное число элементов.

## ПРИМЕЧАНИЯ

<sup>(1)</sup> Конкретные причины ошибочности выводов работы [4] проанализированы в [5].

<sup>(2)</sup> Обозначения всех используемых в статье групп симметрии, их классов и неприводимых представлений соответствуют [2, 6]. В данном случае  $\pi_3$  — группа перестановок тождественных ядер фтора, а  $C_i$  — группа инверсии пространственных координат всех частиц молекулы. Заметим также, что полная группа симметрии строгой задачи имеет и другие преобразования, которые сейчас для нас несущественны.

<sup>(3)</sup> При работе с группой перестановок мы будем использовать технику, изложенную в [6]. С точки зрения результатов она полностью эквивалентна технике, применяющейся в [2], но является более эффективной.

<sup>(4)</sup> Мы используем одно и то же обозначение для оператора преобразования, действующего в конфигурационном пространстве и в функциональном пространстве состояний системы.

<sup>(5)</sup> Более драматическая ситуация возникает при рассмотрении линейных молекул. Для молекулы без тождественных ядер CNPI-группа есть  $\pi_1 \times C_s$ . Естественно, что эта группа не в состоянии даже формально описать богатую симметрию равновесной конфигурации (точечная группа  $C_{\infty v}$ ). Поэтому вводится чрезвычайно искусственная группа перестановок  $\pi_1^\epsilon$ , непрерывная по параметру  $\epsilon$  [23, 1]. Заметим, что при таком подходе запрет состояний с  $J < l$  привносится извне, исходя из конкретного решения уравнения Шрёдингера.

<sup>(6)</sup> Элемент симметрии  $i$  связан со свойствами пространства и он коммутирует со всеми элементами симметрии, определяемыми геометрией молекулы. Заметим также, что вращательная группа эквивалентна  $M_S$ -группе молекулы  $\text{CH}_3\text{BF}_2$ .

<sup>(7)</sup> Например, молекулы  $\text{MH}_3$  и  $\text{BF}_3$  имеют одну и ту же группу перестановок тождественных ядер. Но для молекулы  $\text{NH}_3$  (точечная группа  $C_{3v}$ ) имеются две независимые конфигурации, в то время как для молекулы  $\text{BF}_3$  (точечная группа  $D_{3h}$ ) всего одна.

<sup>(8)</sup> Можно построить и более широкую геометрическую группу  $G_8 = G_4 \times C_8$  где  $C_8 = (E, \sigma^{(yz)})$ . Однако такое расширение группы не приводит в рассматриваемом случае к существенным новым качественным результатам.

<sup>(9)</sup> Из требования инвариантности гамильтониана относительно операции обращения времени следует, что он должен быть суммарной четной степени по рассматриваемым динамическим переменным.

<sup>(10)</sup> Как и в [2], мы считаем, что операция  $i$  не определена в спиновом пространстве. Это противоположно CNPI-идеологии, где постулируется и используется при анализе свойств симметрии инвариантность вектора спина относительно этой операции [24—26]. Кроме того при CNPI-подходе используется инвариантность вращательных комбинаций относительно преобразований группы  $T_d$ , которая изоморфна группе  $O$ . Однако при этом приходится определять поведение вращательных комбинаций относительно несобственных преобразований группы  $T_d$ .

<sup>(11)</sup> Такая идея ранее использовалась в [2] для определения главных вкладов в энергию кориолисового взаимодействия в трехкратно вырожденном колебательном состоянии молекулы типа сферического волчка. Основное ее достоинство в том, что рассмотрение сразу ограничивается только требуемым колебательным состоянием.

<sup>(12)</sup> Динамическая переменная координатного углового момента имеет классический аналог. Поэтому следуя [16, 27], мы можем для упрощения рассмотрения перейти к классическому аналогу гамильтониана по этой переменной. По сравнению с последовательным квантово-механическим рассмотрением форма гамильтониана при этом не изменится.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Банкер Ф. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: Мир, 1981.
- [2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- [3] Longuet-Higgins H. C. // Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 445.
- [4] Jonas D. M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5563.
- [5] Буренин А. В. // ЖСК. 1992. Т. 33, № 2. С. 15.
- [6] Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. — М.: Наука, 1969.
- [7] Буренин А. В., Марков В. Н. // Изв. вузов. Радиофизика. 1980. Т. 23. С. 287.
- [8] Буренин А. В., Полянский О. Л. // Изв. вузов. Радиофизика. 1982. Т. 25. С. 169.
- [9] Harmony M. D., Laurie V. W., Kuczkowski R. L., Schwedeman R. H., Ramsay D. A., Lovas F. J., Lafferty W. J., Maki A. G. // J. Phys. Ref. Data. 1979. V. 8, No. 3. P. 619.
- [10] Hougen J. T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1433.
- [11] Буренин А. В. // ЖСК. 1985. Т. 26, № 4. С. 155.
- [12] Буренин А. В. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. С. 738.
- [13] Алиев М. Р. // УФН. 1976. Т. 119. С. 557.
- [14] Кэртис Ч., Райнер И. Теория представлений конечных групп и ассоциативных алгебр. М.: Наука, 1968.
- [15] Dalton B. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 4745.
- [16] Буренин А. В., Вакс В. Л., Марков В. Н. // Изв. вузов. Радиофизика. 1980. Т. 23. С. 1406.
- [17] Anderson C. H., Ramsey N. F. // Phys. Rev. 1966. V. 149. P. 14.
- [18] Буренин А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1991. Т. 34. С. 646.
- [19] Буренин А. В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. С. 97.
- [20] Стариков В. И., Тютерев В. Г. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. С. 268.
- [21] Russeger P., Brickmann J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1086.
- [22] Russeger P., Brickmann J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1.
- [23] Bunker P. R., Papoušek D. // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 32. P. 419.
- [24] Hougen J. T. // MTP International Review of Science. Physical Chemistry. Ser. 2. V. 3. Spectroscopy/Ed. D. A. Ramsay. 1976.
- [25] Iano W. M. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 193.
- [26] Michelot F., Bobin B., Moret-Bailly J. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 76. P. 374.
- [27] Buenin A. V. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 142. P. 117.