

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Качественная внутримолекулярная квантовая динамика

А.В. Буренин

Рассматривается современное состояние методов симметрии для построения последовательного квантового описания внутримолекулярных движений. Показывается, что для решения широкого класса актуальных задач эти методы являются не только самодостаточными, но и на данный момент единственно возможными. В частности, они позволяют существенно облегчить анализ нежестких молекул, для которых традиционные аналитические методы, связанные с решением уравнений движения, сталкиваются с очень серьезными математическими трудностями уже при малых энергиях возбуждения.

PACS numbers: 02.70.Ns, 34.30.+h, 35.20.-i, 36.20.-r

Содержание

1. Введение (673).
 2. Цепочка групп симметрии (674).
 3. Динамические инвариантные группы симметрии (675).
 4. Расширенная точечная группа и нестабильные конфигурации (676).
 5. Описание торсионных движений обменного типа в молекулах (677).
 6. Описание торсионных движений обменного типа в комплексах (681).
 7. Описание нежестких движений обменного типа (683).
 8. Заключение (684).
- Список литературы (685).

1. Введение

В настоящее время очень актуальной проблемой является развитие методов симметрии для построения последовательного квантового описания внутримолекулярных движений. Дело в том, что для широкого круга важных современных задач эти методы представляют весьма эффективную альтернативу сталкивающимся с серьезными математическими трудностями традиционным аналитическим методам, связанным с решением уравнений движения. При этом вполне естественное требование к качественным методам заключается в их самодостаточности. Другими словами, описание должно целиком строиться исходя лишь из принципов симметрии без какой-либо апелляции к уравнениям движения. К сожалению, наиболее распространенный качественный подход, использующий концепцию так называемой полной ядерной перестановочно-инверсионной (или CNPI) группы [1], не удовлетворяет этому требованию.

На данный момент единственным замкнутым в этом смысле является развиваемый автором подход, основанный на концепции цепочки групп симметрии [2, 3] и являющийся нетривиальным обобщением решения данного вопроса в отечественной научной школе [4]. В частности, обобщение касается распространения анализа на нежесткие молекулы. Интересно, что одна из основных причин для введения CNPI концепции в пионерской работе [5] связывалась с невозможностью такого распространения. Идеологические различия между двумя подходами очень значительны и это обстоятельство приводит даже к выводам о фундаментальных ошибках в монографии [4] (см., например, [6]). С учетом современного состояния концепции цепочки групп симметрии, которое значительно изменилось по сравнению с изложенным в обзорах [2, 3], подчеркнем также следующее.

1. Основным рабочим приближением при описании внутримолекулярных движений является приближение Борна–Оппенгеймера (БО) [7]. Именно для этого приближения вводится понятие силового поля ядер и, как следствие, понятие набора равновесных конфигураций, соответствующих разделенным барьерами минимумам этого поля. С качественной точки зрения молекула, или в более общем случае молекулярная система (например, димер), считается нежесткой, если необходимо принимать во внимание переходы между этими конфигурациями. Наиболее актуален сейчас анализ систем с переходами между энергетически эквивалентными конфигурациями. В концепции цепочки групп геометрия внутреннего движения такой системы характеризуется расширенной точечной группой, дополнительно включающей в себя (по сравнению с точечной группой) элементы, определяющие нежесткие переходы. Здесь важно, что при определенном типе переходов расширенная группа становится так называемой неинвариантной динамической группой [8], т.е. более широкой группой, чем это следует из симметрии гамильтониана. Фактически именно игнорирование этого факта и привело в [5] к выводу о невозможности распространить существующие

А.В. Буренин. Институт прикладной физики РАН,
603600 Нижний Новгород, ул. Ульянова 46, Российская Федерация
Факс (7-8-312) 36-37-92
E-mail: buran @ appl. sci-nnov. ru

Статья поступила 6 ноября 1998 г.

ранее методы на нежесткие молекулы. Создание очень формальной и поэтому в ряде аспектов физически некорректной CNPI концепции является в том числе попыткой ограничить анализ в приближении БО группой симметрии гамильтониана.

2. В CNPI концепции анализ начинается с выписывания явного вида хотя бы приближенных решений для стационарных состояний интересующих нас типов движений, что для нежестких молекул становится весьма нетривиальной проблемой. Понятия симметрии "вторичны", так как их применение опирается на знание приближенных решений и служит в основном для упрощения расчетов. В концепции цепочки групп понятия симметрии "первичны", так как описание целиком строится исходя лишь из свойств симметрии. При таком подходе именно последние целиком определяют гамильтониан интересующих нас движений, что противоположно обычной постановке задачи.

3. Адекватное описание внутренней динамики при наличии нежестких переходов относится к наиболее актуальным и сложным современным проблемам в теории молекулярных спектров высокого разрешения. Например, в молекуле гидразина N_2H_4 (всего шесть атомов!) необходимо учитывать четыре таких перехода, делокализующих ее по восьми эквивалентным конфигурациям, а в одном из простейших димеров $(HF)_2$ возможны два перехода, связывающие две эквивалентные конфигурации. Аналитическое решение задачи о спектре квантовых систем подобной сложности практически невозможно без применения методов симметрии. Однако формальность и внутренняя незамкнутость методов CNPI группы приводят к чрезвычайно громоздкой процедуре описания и то лишь в предположении независимости нежестких движений (указанные выше примеры имеются в [9, 10]). В то же время излагаемые здесь методы применяются в подобных случаях без особых затруднений.

Можно сказать, что речь идет о развитии замкнутой формулировки качественной внутримолекулярной квантовой динамики, в рамках которой становится возможным существенный прогресс в решении широкого класса актуальных задач теории молекулярных спектров высокого разрешения.

2. Цепочка групп симметрии

Основным рабочим методом при традиционном аналитическом решении 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.

Свойства симметрии любой модели в этой цепочке задаются ее группой симметрии. Например, в приближении БО симметрия внутреннего движения жесткой молекулы характеризуется точечной группой единственной равновесной конфигурации, а в нулевом приближении симметрия вращательного движения определяется симметрией жесткого волчка и т.д. Пока мы работаем в рамках только одной модели, особых проблем с качественным анализом не существует. Однако ситуация радикально усложняется при попытке рассмотреть эволюцию свойств симметрии внутримолекулярного движения (т.е.

эволюцию свойств симметрии волновых функций и операторов физических величин) при переходе между соседними моделями. Общепринятого решения этой проблемы сейчас не существует. В излагаемой концепции она решается следующим образом. 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 этих моделей могут быть различны, т.е. симметрия меняется скачком. Это связано с тем, что приближенная модель основывается на определенной физической идее и, как следствие, может иметь дополнительную качественную информацию о внутреннем движении. Последняя содержится в группе симметрии данной модели, которая поэтому играет ярко выраженную самостоятельную роль по отношению к группам более строгих моделей. Все группы объединяются в цепочку условиями сшивки, а именно, в группах соседних моделей указываются эквивалентные элементы, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаковым образом. Другими словами, переходы между соседними моделями сопровождаются определенными нетривиальными ограничениями на соответствия по типам симметрии. Конкретные формулировки сшивок для цепочки основных молекулярных моделей приведены в [2].

В излагаемую концепцию очень естественно вводится [3] важное понятие координатного спина молекулы¹, на основе которого легко формируется полный набор самосопряженных операторов для функциональных пространств конечной размерности. Такие пространства соответствуют принципиально квантовым типам движения и возникают, например, в описании: а) конфигурационного вырождения в нежестких молекулах; б) колебательного и орбитального электронного вырождения и квазивырождений, имеющихся уже в жестких молекулах. Компоненты оператора координатного спина \mathbf{e} в декартовой лабораторной системе координат (ЛСК) формируют хорошо известную трехмерную алгебру Ли вида:

$$[e_\alpha, e_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}e_\gamma, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — абсолютно антисимметричный тензор третьего ранга. Поскольку спин является координатной физической величиной, то в ЛСК для коммутационных соотношений между компонентами полного координатного углового момента \mathbf{J} и компонентами \mathbf{e} получаем [4]

$$[J_\alpha, e_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}e_\gamma. \quad (2)$$

Для ортов λ_i декартовой молекулярной системы координат (МСК) имеем

$$[J_\alpha, \lambda_{i\beta}] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\lambda_{i\gamma}, \quad [e_\alpha, \lambda_{i\beta}] = 0. \quad (3)$$

Последнее из соотношений (3) означает, что операторы координатного спина не вращают МСК. Тогда из (1)–(3) следует

$$[e_i, e_j] = i\varepsilon_{ijk}e_k, \quad [J_i, e_j] = 0. \quad (4)$$

Таким образом, коммутационные соотношения для компонент \mathbf{e} инвариантны по отношению к переходу от

¹ Спин является координатным в том смысле, что с его помощью описываются обычные координатные степени свободы.

ЛСК к МСК. Заметим, что для компонент **J** такой инвариантности нет [4]. Также существенно, что соотношения (4) удовлетворяются в двух вариантах поведения спиновых компонент при обращении знака времени²: все три компоненты t -нечетны или любые две компоненты t -четны, а третья компонента t -нечетна. При анализе внутримолекулярных движений реализуются оба эти варианта.

3. Динамические неинвариантные группы симметрии

В качестве первого шага в понимании причины появления динамических неинвариантных групп при описании внутримолекулярных движений рассмотрим систему с двумя эквивалентными положениями равновесия, разделенными конечным потенциальным барьером. Предположим, что описание эффекта туннелирования можно свести к одномерной задаче по неограниченной переменной x . Имеется два различных варианта реализации такой ситуации. В первом варианте непосредственно потенциал системы, изображенный в верхней части рис. 1, обладает двумя эквивалентными минимумами. Для группы преобразований³, задающей туннельное движение, имеем $C_S = (E, \sigma)$, где σ — отражение относительно точки $x = 0$. Как следствие, полный набор базисных функций функционального пространства данной задачи состоит из ортов $|s\rangle$ и $|a\rangle$, принадлежащих симметричному и антисимметричному представлениям группы C_S . Теперь в функциональном пространстве необходимо построить полный набор самосопряженных операторов. Двумерное представление алгебры Ли для операторов координатного спина в пространстве функций $|s\rangle$, $|a\rangle$ записывается через хорошо известные матрицы Паули [4]:

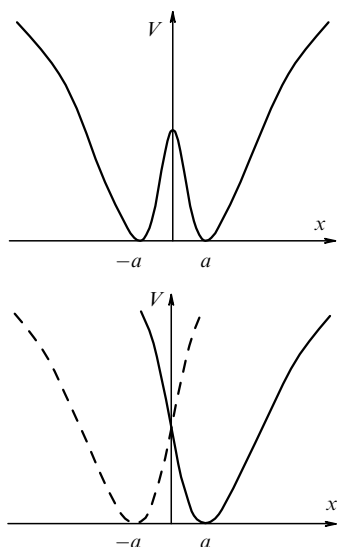


Рис. 1. Два варианта туннелирования в одномерной системе с двумя положениями равновесия.

² В нерелятивистской квантовой механике оператор обращения времени является антиунитарным и антилинейным. В результате поведение по отношению к этой операции имеет физический смысл для операторов, но не для волновых функций [8].

³ Стандартные обозначения симметрии соответствуют [4, 11].

$$e_3 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad e_2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad e_1 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Легко видеть, что оператор e_3 относится к представлению s группы C_S , а операторы e_2 , e_1 — к представлению a . Учитывая невырожденность и вещественность этих представлений, получаем также, что операторы e_3 , e_1 — t -четны, а оператор e_2 — t -нечетен. В двумерном пространстве полный набор самосопряженных операторов состоит из трех компонент e_i и полносимметричного единичного оператора I . Ясно, что туннельный гамильтониан должен являться t -четным и в данном случае инвариантным относительно преобразований группы C_S . В результате получаем для него следующее выражение:

$$H = c_0 I + c_3 e_3, \quad (6)$$

где c_0 , c_3 — действительные феноменологические константы. Гамильтониан (6) описывает связанное с туннелированием расщепление уровней системы на два подуровня s и a симметрии.

Во втором варианте потенциал системы, приведенный в нижней части рис. 1, обладает только одним минимумом, но может происходить туннельное движение с перестройкой пространственного положения потенциала симметрично относительно точки $x = 0$. Группой, задающей преобразование при таком движении, по-прежнему является C_S . Однако теперь снимается условие инвариантности гамильтониана для этого преобразования (потенциал не переходит сам в себя) и C_S становится динамической неинвариантной группой. В результате вместо (6) имеем

$$H = c_0 I + c_3 e_3 + c_1 e_1. \quad (7)$$

Гамильтониан (7) также описывает расщепление уровней системы на два подуровня, но наличие последнего члена не позволяет сопоставить им s и a типы симметрии. Тем не менее в данном простом случае отличные от нуля матричные элементы гамильтониана инвариантны по отношению к C_S и, как следствие, инвариантны и его собственные значения. Последнее вполне очевидно из простых геометрических соображений.

Перейдем теперь к внутримолекулярным движениям. Следуя [2], разделенные потенциальным барьером энергетически эквивалентные равновесные конфигурации жесткой молекулы будем называть независимыми, а переходы между ними разделим на обменный и необменный типы. Геометрическая симметрия внутреннего движения в приближении БО с учетом переходов между независимыми конфигурациями задается с помощью расширенной точечной группы симметрии G , дополнительно включающей в себя (по сравнению с точечной группой молекулы G_0) элементы, определяющие жесткие переходы. При переходах обменного типа пространственное положение силового поля ядер (т.е. пространственное положение электронной конфигурации) и, соответственно, пространственное положение равновесной конфигурации не меняются, а ядерное движение сводится к обмену местами тождественных ядер в этом силовом поле. Поэтому все преобразования группы G имеют аналоги в группе перестановок тождественных ядер π . Фундаментальные свойства симметрии требуют, чтобы гамильтониан чисто координатного движения преобразовывался согласно полносимметричной координатной схеме Юнга группы π . Из сшивки групп π и G

следует, что для гамильтониана возможно лишь единичное представление группы G . В результате расширенная точечная группа совпадает с группой симметрии гамильтониана в приближении БО. Очевидным примером нежестких движений обменного типа являются торсионные движения волчков CH_3 .

Переходы необменного типа характеризуются прежде всего изменением положения силового поля ядер. Как следствие, меняется пространственное положение равновесной молекулярной конфигурации. Естественно, что задающие такие переходы электронно-ядерные преобразования группы G не имеют аналогов в группе π . Поэтому фундаментальные свойства симметрии для перестановок тождественных ядер приводят к требованию инвариантности гамильтониана в приближении БО только по отношению к операциям обменного типа группы G , которые формируют ее некоторую подгруппу G_H . Заметим, что G_H включает в себя G_0 как подгруппу. В результате группа G становится динамической неинвариантной группой. Простым примером нежесткого движения необменного типа является инверсионное движение в молекуле аммиака NH_3 .

4. Расширенная точечная группа и нестабильные конфигурации

В приближении БО симметрия внутреннего движения жесткой молекулы определяется точечной группой единственной равновесной конфигурации, которая по определению является стабильной. Однако для некоторого класса нежестких молекулярных систем симметрия внутреннего движения может определяться геометрией нестабильной конфигурации. В качестве примера рассмотрим один из простейших димеров $(\text{HF})_2$, равновесная конфигурация которого [12] показана в верхней части рис. 2. Характерной особенностью последней является бедность ее точечной группы C_S , что связано с энергетически неэквивалентным положением тождественных мономеров HF. Подобные равновесные конфигурации мы будем называть искаженными⁴. В данном случае димер делокализуется по двум независимым искаженным конфигурациям, отличающимся перестановкой мономеров и симметрично расположенным в окрестности нестабильной промежуточной конфигурации с эквивалентным положением мономеров. Поэтому именно симметрия промежуточной конфигурации и определяет симметрию движения при учете проходящего через нее нежесткого перехода.

Анализ показывает [10], что наиболее вероятны транс- и цис-переходы, промежуточные конфигурации которых имеют группы симметрии C_{2h} и C_{2v} (см. рис. 2). При этом основным является транс-переход из-за меньшей величины барьера. Естественно, что одновременный учет обоих переходов требует решения проблемы совмещения в едином описании двух геометрических групп симметрии задачи в приближении БО. Заметим также, что анализ систем с искаженными равновесными конфигурациями приводит к вопросу о возможности априорного отнесения нежесткого движения к обменному или необменному типу. В случае димера $(\text{HF})_2$, наблюдающийся спектр которого однозначно указывает на обмен-

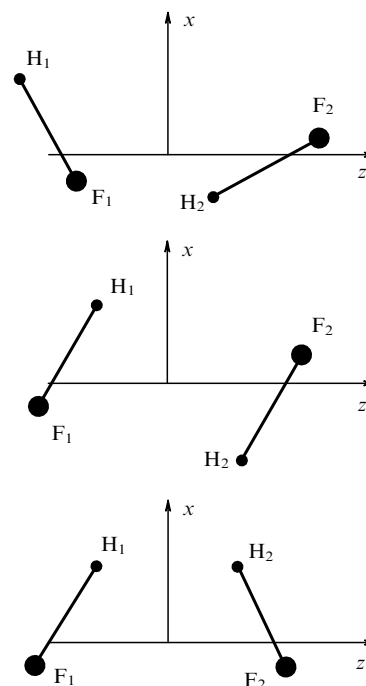


Рис. 2. Равновесная и промежуточные конфигурации для транс- и цис-переходов (сверху вниз) для димера $(\text{HF})_2$ (ядра во всех конфигурациях лежат в плоскости xz , а ось z совпадает с прямой, соединяющей центры масс мономеров).

ный тип переходов, более высокая симметрия промежуточной конфигурации связана с устранением искажения в положении тождественных ядер. По-видимому, это достаточный признак нежесткого движения обменного типа.

Интерес к комплексам возник относительно недавно. Классическим примером системы рассматриваемого класса является молекула метанола CH_3OH , в которой имеется ярко выраженное торсионное движение метильной группы CH_3 между тремя энергетически эквивалентными минимумами. Наличие этого движения целиком обусловлено искажением равновесной конфигурации молекулы, изображенной на рис. 3 [12]. Искражение ведет к понижению точечной группы от максимально возможной C_{3v} до реально наблюдаемой $C_S = (E, \sigma^{(yz)})$. В итоге три ядра H метильной группы не занимают энергетически эквивалентных положений. Точнее, положение ядра H в плоскости yz не эквивалентно положению ядер H вне этой плоскости, что указывает на небольшое искажение правильной пирамидальной структуры группы CH_3 . Поэтому симметрию внутреннего движения характеризует нестабильная конфигурация, в окрестности которой симметрично расположены три независимых конфигурации.

Для энергетически наиболее выгодных переходов (барьер $1,07 \text{ ккал моль}^{-1}$ [13]) симметрия определяется конфигурацией, близкой к равновесной, но с неискаженной структурой метильной группы⁵. Расширенная точечная группа имеет вид $G_{12} = c_{3v} \times c_S$, где группы c_{3v} и c_S определяются геометрией структур CH_3 и CON . Анали-

⁴ Единая точка зрения на механизмы подобного искажения, как проявления псевдоэффекта Яна – Теллера, изложена в [7].

⁵ Подчеркнем, что промежуточная конфигурация вводится для описания симметрии внутреннего движения и не обязана соответствовать вершине барьера. Такое соответствие имеет место, если барьер аналогично случаю димера $(\text{HF})_2$ целиком обусловлен искажением равновесной конфигурации по сравнению с промежуточной.

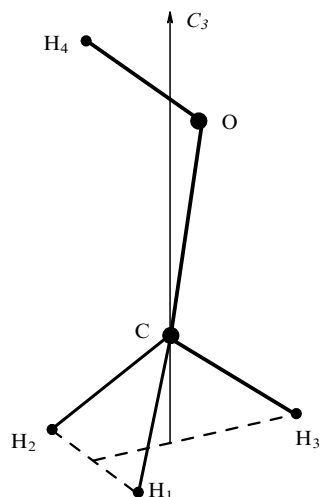


Рис. 3. Равновесная конфигурация молекулы CH_3OH (ядра H_3 , C , O , H_4 и ось C_3 метильной группы для промежуточной конфигурации низкоэнергетического канала торсионного движения лежат в плоскости симметрии группы C_S).

тическое решение уравнения Шрёдингера в заданном электронно-колебательном состоянии здесь существенно облегчается возможностью простой одномерной параметризации для нежесткого движения. Тем не менее необходимость построения ряда теории возмущений с учетом этого движения уже в нулевом приближении приводит к значительным трудностям, и проблема описания дискутируется и сейчас [14]. Однако существует еще одна промежуточная конфигурация, соответствующая максимально возможной точечной группе C_{3v} , играющей теперь роль расширенной точечной группы. Данный канал обмена с барьером, обусловленным только искажением равновесной конфигурации, будет приводить к качественно новым вкладам в описании внутреннего движения. Количественная оценка этих вкладов требует привлечения методов квантовой химии. Но можно заметить, что химически подобный барьер для конфигурации с максимально возможной группой симметрии $C_{\infty v}$ молекулы воды H_2O (30 ккал моль $^{-1}$ [15]) необходимо учитывать в анализе микроволновых данных⁶. Для нас здесь важно, что для нежесткой молекулы метанола аналитическое решение уравнения Шрёдингера в случае двух каналов обмена представляется весьма проблематичным.

Далее на конкретных примерах рассмотрены основные закономерности использования излагаемых качественных методов для описания внутреннего движения в молекулярных системах. При этом чисто технические моменты будут по возможности заменяться ссылками на оригинальные работы. Однако изложение здесь по сравнению с этими работами может быть более последовательным и строгим.

5. Описание торсионных движений обменного типа в молекулах

Торсионные движения обменного типа, пожалуй, самые распространенные нежесткие движения в молекулах и их комплексах. Для первого шага в изложении удобно выбрать молекулу метанола CH_3OH . Ее группу перестановок тождественных ядер H достаточно записать в виде $\pi_3 \times \pi_1$, где π_3 определяет перестановочную симметрию метильной группы. Пренебрегая сверхтонкими взаимодействиями, связанными с ядерными спинами, полную волновую функцию можно представить в виде свертки координатной и спиновой частей [11], преобразующихся по взаимно дуальным схемам Юнга. Определяя допустимые схемы Юнга и сшивая группу $\pi_3 \times \pi_1$ с точечной группой C_S (технические детали имеются в [17] и в приведенных там ссылках), получаем в приближении БО для жесткой молекулы следующие разрешенные мультиплеты:

$$4A', (8+4)A''.$$

Цифры перед обозначением мультиплета дают его ядерный статистический вес. Интересующие нас взаимодействия также инвариантны относительно операции пространственной инверсии i всех частиц молекулы. Так как эта операция связана со свойствами пространства, она должна коммутировать с операциями, определяемыми геометрией молекулы, что позволяет в приближении БО записать группу симметрии $C_S \times C_i$. То есть мультиплеты характеризуются и поведением относительно i , которое будет задаваться в их обозначении справа сверху знаками (\pm). Далее необходимо найти связь между мультиплетами и решениями нулевого приближения. В последнем движение ядер разбивается на независимые колебательное и вращательное и для их описания используются модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора. Связь задается сшивкой группы симметрии в приближении БО с группами симметрии нулевого приближения:

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{C_S \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_S} \times (\Gamma_{\text{вр-ин}})_{C_S \times C_i}.$$

Здесь $\Gamma_{\text{эл}}$, $\Gamma_{\text{кол}}$ — неприводимые представления группы C_S для волновых функций нулевого приближения электронного и колебательного движений; $\Gamma_{\text{вр-ин}}$ — неприводимые вращательно-инверсионные представления группы $C_S \times C_i$. Корреляция последних с вращательными представлениями группы D_2 жесткого асимметричного волчка следует из связи данных групп по их общей подгруппе $C_2 = (E, C_2^{(x)})$. Стрелка в (9) означает, что поведение относительно операции i имеет физический смысл только для мультиплета. В итоге имеем эволюцию вращательных уровней в произвольном электронно-колебательном состоянии при переходе от нулевого приближения к приближению БО. Эта эволюция для $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ показана в первых двух колонках рис. 4.

Для учета низкоэнергетического канала торсионного движения необходимо ввести в цепочку между группами $\pi_3 \times \pi_1$ и C_S расширенную точечную группу $G_{12} = c_{3v} \times c_S$. Из сшивки групп $\pi_3 \times \pi_1$ и G_{12} получаем следующие разрешенные мультиплеты для нежесткой

⁶ Разумеется, нежесткое движение в молекуле воды не дает качественно новых вкладов в описание, и речь идет о поправках при интерпретации спектроскопических констант [16].

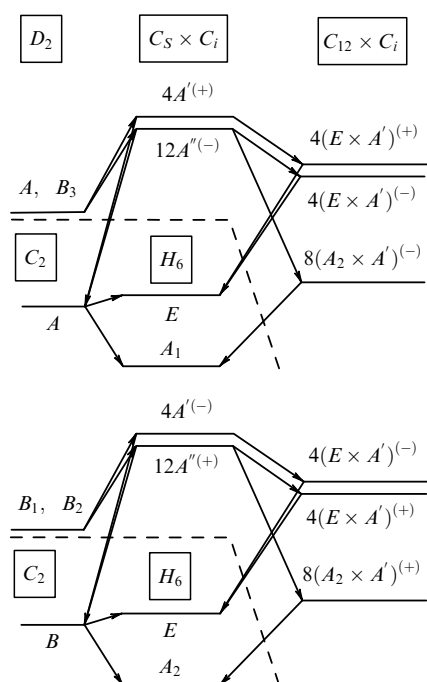


Рис. 4. Классификация стационарных состояний молекулы CH_3OH с учетом низкоэнергетического канала торсионного движения (обозначения неприводимых представлений группы H_6 соответствует обозначениям изоморфной ей группы D_3).

молекулы:

$$8(A_2 \times A'), \quad 4(E \times A'). \quad (10)$$

Заметим, что мультиплет $A_1 \times A'$ имеет нулевой ядерный статистический вес, а представления $\Gamma \times A''$ не реализуются в виде мультиплетов из-за плоскостности структуры СОН. Операция i по-прежнему коммутирует со всеми геометрическими элементами симметрии молекулы и каждый мультиплет в (10) характеризуется знаками (\pm) . Сшивая теперь группы G_{12} и C_S , получаем детальную классификацию стационарных состояний нежесткой молекулы, показанную для $\Gamma_{\text{эл}} \times \Gamma_{\text{кол}} = A'$ на рис. 4. Уровни жесткой и нежесткой молекулы являются нерасщепленными инверсионными дублетами, но для одномерных состояний нежесткой молекулы один из подуровней такого дублета отсутствует из-за запрета мультиплета $A_1 \times A'$. Как следует из классификации для построения описания торсионно-вращательных уровней в заданном электронно-колебательном состоянии вместо группы $G_{12} \times C_i$ достаточно ее вращательной подгруппы $H_6 = H_3 \wedge C_2$. Символ \wedge означает полупрямое произведение [8], возникающее вследствие некоммутативности операций группы торсионного движения $H_3 = (E \times E, C_3 \times E, C_3^2 \times E)$ с операциями группы C_2 вращений молекулы как целого. Полный базисный набор торсионных ортов $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$ определяется тремя неприводимыми представлениями группы H_3 , изоморфной C_3 . Из-за свойств полупрямого произведения действие элементов фактор-группы C_2 задано и в базисе инвариантной подгруппы H_3 . С учетом классификации для полносимметричного электронно-колебательного состояния можно записать

$$C_2^{(x)}|0\rangle = |0\rangle, \quad C_2^{(x)}|\pm 1\rangle = |\mp 1\rangle. \quad (11)$$

Учитывая также поведение вращательных функций при преобразованиях группы C_2 [4], легко получить разбиение полного базисного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы H_6 .

Рассмотрим физические величины, определяющие торсионно-вращательное движение молекулы. Их эффективные операторы должны преобразовываться по координатной схеме Юнга [3] \times [1] группы $\pi_3 \times \pi_1$. Из сшивки последней с G_{12} имеем для таких операторов в приближении БО одно разрешенное представление $A_1 \times A'$. Далее сшивка групп $G_{12} \times C_i$ и H_6 дает в рамках последней представления A_1 и A_2 , соответственно, для физических величин, инвариантных относительно инверсии i и меняющих знак при ее действии.

Эффективные операторы физических величин строятся из элементарных операторов, к которым, в частности, относятся компоненты в МСК полного углового момента \mathbf{J} и координатного спина \mathbf{e} . Компоненты \mathbf{e} реализуют трехмерное представление алгебры Ли (4) в базисе функций $|0\rangle, |\pm 1\rangle$. При стандартном определении e_3 является диагональным оператором с собственными значениями $0, \pm 1$, а $e_{\pm} = e_1 \pm ie_2$ — повышающим и понижающим операторами. Из трансформационных свойств торсионного базиса следует, что оператор e_3 t -нечетен и реализует представление A_2 группы H_6 , а операторы e_1, e_2 t -четны и реализуют представление E . При этом для трехмерного пространства допустимы произведения спиновых компонент суммарной степени не выше второй. Что касается комбинаций компонент \mathbf{J} , то в группе H_6 они реализуют только представления A_1 и A_2 , к которым относятся соответственно комбинации типов A, B_3 и B_1, B_2 группы D_2 . Поэтому в торсионно-вращательные операторы физических величин могут входить лишь следующие три независимых спиновых оператора:

$$I, e_3^2 \rightarrow A_1, \quad e_3 \rightarrow A_2. \quad (12)$$

Например, эффективный гамильтониан инвариантен относительно операции i и поэтому преобразуется по представлению A_1 группы H_6 , которое может быть реализовано двумя торсионно-вращательными (или спин-вращательными) структурами:

$$(A_1)_{\text{сп}} \times (A_1)_{\text{вр}}, \quad (A_2)_{\text{сп}} \times (A_2)_{\text{вр}}. \quad (13)$$

Учитывая также t -четность гамильтониана, нетрудно написать для него полное выражение в виде ряда Тейлора по компонентам углового момента с коэффициентами, зависящими от спиновых операторов (12). Подобное представление для гамильтониана не содержит в явном виде операторов по углу внутреннего вращения метильной группы, что радикально упрощает его структуру. Фактически основу упрощения определяет тот факт, что в отличие от обычных элементарных торсионных операторов элементарные операторы координатного спина вводятся с учетом требуемого числа независимых равновесных конфигураций. То есть элементарные спиновые операторы являются интегральными в том смысле, что сразу учитывают движение большой амплитуды во всей его области.

Отличия в анализе высокоэнергетического канала торсионного движения связаны с заменой расширенной точечной группы G_{12} на C_{3v} . Для мультиплетов нежест-

кой молекулы представление $\Gamma \times A'$ группы $c_{3v} \times c_s$ меняется на представление Γ группы C_{3v} . Минимальной группой симметрии, адекватно учитывающей все типы торсионно-вращательных уровней, является теперь группа $D_3 = C_3 \wedge C_2$, и базисный набор торсионных ортов $|0_\tau\rangle$ и $|\pm 1_\tau\rangle$ определяется тремя неприводимыми представлениями группы C_3 . Действие фактор-группы C_2 в этом базисе аналогично (11). Однако операции C_3 являются и операциями вращения молекулы как целого. Это, естественно, влияет на разбиение полного базисного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы D_3 .

Для данного канала торсионного движения введем оператор координатного спина τ . Свойства компонент τ_i аналогичны свойствам e_i с точностью до замены группы H_6 на D_3 . Но, поскольку комбинации компонент J_i реализуют все три неприводимых представления группы D_3 , то в построении торсионно-вращательных операторов участвуют все девять независимых спиновых операторов. Эффективный гамильтониан преобразуется по представлению A_1 группы D_3 и вклады в него дают уже три спин-вращательные структуры. Дополнительно к (13) появляется структура $E_{\text{сп}} \times E_{\text{вр}}$ с наиболее многочисленными вкладами.

Итак, есть две картины внутреннего движения, различающиеся геометрической симметрией в приближении БО, и их необходимо совместить в едином описании. При этом базисные орты должны представляться в виде произведения двух спиновых функций для двух вариантов нежесткого движения на вращательную функцию и принадлежать одновременно определенным представлениям групп H_6 и D_3 . Здесь важны следующие два момента: 1) указанные группы пересекаются по подгруппе C_2 ; 2) реализуются лишь такие состояния, для которых представления групп H_6 и D_3 совпадают. Последнее определяется тем, что обоим нежестким движениям соответствуют в группе симметрии строгой задачи одинаковые элементы группы π_3 или, другими словами, эти движения связывают один и тот же набор из трех независимых конфигураций. Нетрудно также видеть, что элементы H_3 действуют на функции $|0\rangle, |\pm 1\rangle$, элементы C_3 — на функции $|0_\tau\rangle, |\pm 1_\tau\rangle, |J, k\rangle$, а элементы C_2 — на все эти функции. В итоге получаем разбиение полного базисного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям групп H_6 и D_3 . Аналогично строятся и эффективные торсионно-вращательные операторы физических величин, которые теперь содержат произведения операторов трех типов. Учитывая, что эффективный гамильтониан преобразуется по представлению A_1 групп H_6 и D_3 и является t -четным, можно выписать для него полное выражение. В частности, для главного вклада от торсионного движения имеем

$$H_{\text{тор}} = (c^{(1)}I + c^{(2)}e_3^2)I_\tau + (c^{(3)}I + c^{(4)}e_3^2)\tau_3^2 + c^{(5)}e_3\tau_3, \quad (14)$$

где $c^{(k)}$ — действительные спектроскопические константы. Достоинства такого описания, связанные с отсутствием явной зависимости от координат торсионных движений, здесь существенно важнее, чем в одноканальном варианте. Более того, само решение подобной задачи другими аналитическими методами в настоящее время представляется весьма проблематичным.

В качестве следующего шага рассмотрим анализ торсионного движения обменного типа в молекулах с

центром инверсии. Такая ситуация представляет значительный интерес, так как в случае ее реализации: 1) имеется не менее двух тождественных торсионных волчков, причем в анализе существенны операции симметрии, как задающие внутреннее вращение, так и определяющие тождественность волчков, и эти два типа операций не коммутируют; 2) имеются две операции инверсии, характеризующие соответственно симметрию пространства и равновесных конфигураций, что требует четкой физической трактовки их использования.

Классическим примером является молекула этана C_2H_6 (опущенные далее моменты анализа имеются в [18] и приведенных там ссылках). В ее равновесной конфигурации [12] группы CH_3 имеют общую ось третьего порядка, совпадающую с химической связью CC , и повернуты друг относительно друга на угол $\pi/6$. При этом все тождественные ядра занимают эквивалентные положения. Соответствующая точечная группа D_{3d} обладает элементом инверсии I . Учитывая инвариантность рассматриваемых взаимодействий относительно операции пространственной инверсии i , можем записать в приближении БО для жесткой молекулы этана группу симметрии $D_{3d} \times C_i = C_{3v} \times C_I \times C_i$. Несмотря на разный физический смысл, две операции инверсии входят здесь симметрично. Однако ситуация радикально меняется для нежесткой молекулы этана. Наблюдающееся экспериментально внутреннее вращение двух тождественных волчков CH_3 относительно химической связи CC происходит через низкий потенциальный барьер [13] и относится к обменному типу. Расширенная точечная группа симметрии записывается в виде

$$G_{72} = (c_{3v} \times c_{3v}) \wedge C_I. \quad (15)$$

Прямое произведение двух групп c_{3v} описывает геометрическую симметрию двух волчков, а группа C_I учитывает их тождественность. При этом элемент I не коммутирует с элементами группы $c_{3v} \times c_{3v}$, являющейся инвариантной подгруппой группы G_{72} . Но по-прежнему элемент инверсии i , характеризующий свойствами симметрии пространства, коммутирует со всеми элементами симметрии, определяемыми геометрией молекулы, и можно написать группу симметрии $G_{72} \times C_i$. Наличие здесь прямого произведения имеет глубокий физический смысл, ибо в противном случае не все стационарные состояния такой изолированной системы, как молекула, будут иметь определенное поведение относительно операции i , что нарушает один из основных принципов нерелятивистской квантовой механики [4].

В невырожденном электронно-колебательном состоянии вращательные уровни, классифицируемые согласно группе D_∞ жесткого симметричного волчка, расщепляются вследствие эффектов k -удвоения и торсионного движения. Для построения полного описания таких расщеплений достаточно из группы $G_{72} \times C_i$ использовать ее вращательную подгруппу. Последняя представляется в виде

$$H_{36} = H_6 \times D_3. \quad (16)$$

Здесь D_3 — вращательная подгруппа группы D_{3d} , включающая в себя только вращение молекулы как целого, а изоморфная группе D_3 группа H_6 есть $H_3 \wedge H_2$, где $H_3 = (E \times E, C_3 \times C_3^2, C_3^2 \times C_3)$ — подгруппа группы

$c_{3v} \times c_{3v}$ и $H_2 = (E, Ii)$. В молекуле этана, как и вообще в молекулах с линейным остовом и двумя тождественными волчками, возникает проблема разложения на торсионное и вращательное движение. Трудность в том, что с помощью только торсионных движений можно осуществить поворот молекулы как целого вокруг линейного остова. Выражение (16) позволяет реализовать очень простой вариант разложения, в котором группы H_6 и D_3 описывают соответственно торсионное движение и вращение молекулы как целого. При этом чисто торсионным полагается движение, задаваемое элементами группы H_3 , а остальные движения однозначно раскладываются на данное торсионное и вращательное. Полный базисный набор торсионных ортов $|0\rangle, |\pm 1\rangle$ определяется тремя неприводимыми представлениями группы H_3 , изоморфной C_3 . Используя свойства полупрямого произведения и результаты классификации, получаем, что в полносимметричном электронно-колебательном состоянии орты $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$ принадлежат соответственно представлениям A_1 и E группы H_6 . В итоге имеем разбиение полного набора базисных торсионно-вращательных ортов по представлениям группы H_{36} ⁷. Далее, в торсионном пространстве вводится полный набор операторов координатного спина и определяются их свойства симметрии относительно преобразований группы H_6 . Учитывая также хорошо известное поведение операторов компонент углового момента для преобразований группы D_3 можно построить эффективный торсионно-вращательный оператор любой интересующей нас физической величины.

Указанный вариант разделения торсионного и вращательного движений в молекулах с линейным остовом и двумя тождественными волчками фактически означает возможность независимого анализа этих движений, что реализуется только при жестких требованиях на симметрию задачи. Возникающие в более общем случае весьма серьезные особенности такого разделения удобно рассмотреть на примере молекулы этилена C_2H_4 , равновесная конфигурация которой в основном электронном состоянии [12] является плоской и соответствует точечной группе $D_{2h} = C_{2v} \times C_i$. МСК выберем так, что для группы C_{2v} ось второго порядка совпадает с осью z , а плоскость $\sigma^{(yz)}$ — с плоскостью молекулы. Относящиеся к нежестким движениям обменного типа внутреннее вращение двух тождественных волчков CH_2 вокруг двойной химической связи CC является сильно заторможенным [13], но его анализ представляет большой методологический интерес. Расширенная точечная группа в данном случае есть [19]

$$G_{32} = (c_{2v} \times c_{2v}) \wedge C_i. \quad (17)$$

⁷ Интересно заметить, что H_{36} изоморфна так называемой MS группе нежесткой молекулы этана, учитывающей по определению всю необходимую информацию для анализа в рамках CNPI концепции (запись MS группы в виде прямого произведения двух групп не рассматривалась). Но формальность построения и использования MS группы приводит для молекул с линейным остовом и двумя тождественными волчками к возникновению при описании отдельных чисто координатных внутренних движений двучленных волновых функций, меняющих свой знак при повороте на 2π , что физически совершенно некорректно. Как следствие, MS группа заменяется ее двойной группой. Последние были введены для описания физических систем с полуцелым спином [4].

Для построения полного описания торсионных расщеплений вращательных уровней, классифицируемых по группе D_2 жесткого асимметричного волчка, выделим из группы $G_{72} \times C_i$ ее вращательную подгруппу:

$$H_{16} = U_2 \times H_8. \quad (18)$$

Здесь $U_2 = (E, \sigma^{(yz)}i)$ и $H_8 = (c_2 \times c_2) \wedge C_2$, где $c_2 \times c_2$ и $C_2 = (E, C_2^{(x)})$ являются соответственно подгруппами групп $c_{2v} \times c_{2v}$ и D_{2h} . Структура H_8 такова, что она не представляется как прямое произведение двух групп, элементы которых действуют только во вращательном и торсионном пространствах. Поэтому в качестве группы, задающей торсионное движение, приходится выбирать $c_2 \times c_2$. При этом: 1) полный набор базисных ортов формируется из торсионных ортов $|p_1\rangle, |q_1\rangle$ и $|p_2\rangle, |q_2\rangle$, соответствующих симметричному и антисимметричному представлениям групп $c_2 \times E$ и $E \times c_2$, и вращательных ортов, преобразующихся по представлениям группы D_2 , включающей в себя вращения молекулы как целого из группы H_{16} ; 2) операции группы U_2 определены только во вращательном пространстве, причем элемент $\sigma^{(yz)}i$ задает тот же поворот, что и элемент $C_2^{(x)}$. Как следствие, их действие на вращательные орты должно совпадать (элемент Ii во вращательном пространстве эквивалентен тождественному элементу); 3) группа торсионных движений содержит элемент $C_2^{(z)}$ вращения молекулы как целого и поэтому часть комбинаций торсионных ортов будет давать вклад в это вращение; 4) четыре торсионных орта предназначены для описания всего двух независимых конфигураций молекулы этилена, но требования симметрии не допускают лишних базисных торсионно-вращательных ортов.

Полученные в [19] торсионно-вращательные орты не содержат вращательных частей типа B_2 и B_3 группы D_2 , соответствующих проекции углового момента на ось z с нечетным квантовым числом. Это значит, что такая проекция полного углового момента формируется за счет торсионной составляющей, причем вклад во вращение молекулы дают спиновые части $|p_1\rangle|q_2\rangle, |q_1\rangle|p_2\rangle$ с асимметричным возбуждением волчков. Однако угловой момент J , относящийся в нулевом приближении к вращению жесткого волчка, эволюционирует в приближении БО в полный угловой момент. Поэтому в торсионно-вращательных ортах необходимо перенести торсионный вклад во вращение на вращательные части⁸. Для этого делается следующая замена вращательных частей при асимметрично возбужденных спиновых состояниях:

$$A \rightarrow B_2, \quad B_1 \rightarrow B_3. \quad (19)$$

С учетом (19) в торсионно-вращательные орты входят все четыре вращательных типа. Далее вводится полный набор операторов координатного спина и строятся эффективные торсионно-вращательные операторы

⁸ Более последовательно при построении торсионно-вращательных величин сразу учесть, что соответствующее элементу $c_2^{(z)} \times c_2^{(z)}$ реальное движение является обычным вращением молекулы как целого. Поэтому данный элемент должен определяться только во вращательном подпространстве. Это автоматически приводит к полному разделению торсионного движения и вращения молекулы как целого.

любых интересующих нас физических величин. В частности, для главного вклада торсионного движения в гамильтониан имеем

$$H_{\text{тор}} = c^{(1)} I_1 I_2 + c^{(2)} e_{3,1} e_{3,2} + c^{(3)} (I_1 e_{3,2} + e_{3,1} I_2), \quad (20)$$

где спинные операторы аналогичны (5). Нижние индексы 1 и 2 означают номер спинного подпространства (или номер волчка).

Следует подчеркнуть, что важное значение имеет полнота рассматриваемых геометрических групп симметрии в приближении БО. Например, попытка упростить расширенную точечную группу путем исключения операций, прямо не относящихся к торсионному движению (плоскостей симметрии волчков), приводит к существенному искажению результатов сшивок. Это вполне понятно, так как искажается информация о симметрии внутреннего движения. Конечно, возможна коррекция подобных ошибок в случаях, когда заранее известен правильный ответ. Но тогда пропадает главное достоинство предлагаемой концепции качественного анализа, заключающееся в ее внутренней замкнутости.

6. Описание торсионных движений обменного типа в комплексах

Перейдем теперь к рассмотрению особенностей анализа торсионного движения обменного типа в весьма актуальном в последнее время случае комплексов молекул. Прежде всего заметим, что типичной чертой комплексов является искаженность равновесной конфигурации. Повидимому, это связано с небольшой глубиной потенциальной ямы, что также ведет к быстрому увеличению числа возможных нежестких движений с усложнением структуры комплекса. В результате даже для таких простых комплексов, как димер $(\text{HF})_2$, с использованием методов CNPI группы удалось получить описание нежестких движений лишь в предположении их независимости с помощью весьма формальной и громоздкой процедуры [10].

Как уже отмечалось, в димере $(\text{HF})_2$ возможны транс- и цис-переходы, промежуточные конфигурации для которых отвечают группам симметрии C_{2h} и C_{2v} . Классификация стационарных состояний $(\text{HF})_2$ в основном электронно-колебательном состоянии при учете преобладающего из-за меньшей величины барьера транс-перехода представлена на рис. 5. Заметим, что вследствие плоскостности равновесной конфигурации в спектре отсутствуют инверсионные дублеты. В группе C_{2h} смешивание двух независимых конфигураций задается подгруппой $C_2 = (E, C_2^{(y)})$, а барьер связан лишь с искажением равновесной конфигурации по сравнению с промежуточной.

Вращательный тип операции смешивания позволяет назвать транс-переход торсионным движением. Для описания вызванных им расщеплений вращательных уровней, классифицируемых по группе D_2 жесткого асимметричного волчка, достаточно выделить из группы $C_{2h} \times C_i$ ее вращательную подгруппу $U_2 \times C_2$, где $U_2 = (E, \sigma^{(xz)} i)$. Полный базисный набор торсионных ортов $|A\rangle, |B\rangle$ определяется неприводимыми представлениями группы C_2 . Но операции последней являются и вращениями димера как целого, действующими на вращательные орты. Операции группы U_2

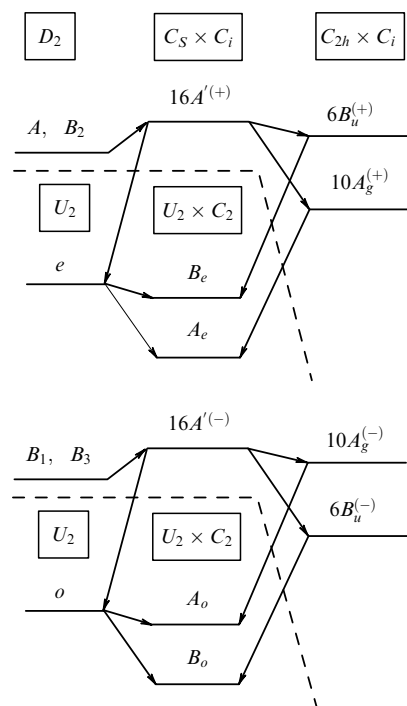


Рис. 5. Классификация стационарных состояний димера $(\text{HF})_2$ с учетом транс-перехода (e, o — симметричное и антисимметричное представления группы U_2).

действуют только на вращательные орты. При этом элементы $\sigma^{(xz)} i$ и $C_2^{(y)}$ с точки зрения вращения димера как целого определяют один и тот же поворот и поэтому их действие на вращательные орты совпадает. В итоге имеем разбиение полного базисного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы $U_2 \times C_2$, причем вращательная часть ортов учитывает торсионный вклад во вращение димера как целого.

Далее в торсионном пространстве вводится оператор координатного спина ϵ с компонентами вида (5), определение свойств симметрии которых относительно группы $U_2 \times C_2$ тривиально:

$$e_3 \rightarrow A_e, \quad (e_2, e_1) \rightarrow B_e, \quad (21)$$

причем компоненты e_3, e_1 — t -четны, а компонента e_2 — t -нечетна. Что касается комбинаций компонент углового момента, то они относятся к представлениям A_e и B_o . Торсионно-вращательные операторы физических величин принадлежат координатной схеме Юнга $[2] \times [2]$ группы $\pi_2^F \times \pi_2^H$. Сшивка последней с C_{2h} дает для них в приближении БО единственное представление A_g . При переходе к группе $U_2 \times C_2$ имеем представления A_e и A_o соответственно для физических величин, инвариантных относительно инверсии i и меняющих знак при ее действии. Например, эффективный гамильтониан преобразуется по представлению A_e , реализуемому с помощью единственной спин-вращательной структуры $(A_e)_{\text{сп}} \times (A_e)_{\text{вр}}$.

Отличия в анализе цис-перехода связаны с заменой C_{2h} на C_{2v} и, как следствие, C_2 на $C_2' = (E, C_2^{(x)})$. Классификация стационарных состояний следует из таковой для транс-перехода при использовании следую-

щей корреляции между представлениями заменяемых групп:

$$A_g \leftrightarrow A_1, \quad B_u \leftrightarrow B_1, \quad A \leftrightarrow a, \quad B \leftrightarrow b, \quad (22)$$

где a, b — симметричное и антисимметричное представления группы C'_2 , задающие набор торсионных ортов $|a\rangle, |b\rangle$ для цис-перехода. Учитывая действие операций группы C'_2 и на вращательные функции, получаем разбиение торсионно-вращательных ортов по представлениям группы $U_2 \times C'_2$. Далее в пространстве $|a\rangle, |b\rangle$ вводится координатный спин σ с компонентами вида (5), свойства симметрии которых аналогичны e_i с точностью до замены представлений A, B согласно (22). Так как комбинации компонент углового момента реализуют все четыре неприводимых представления группы $U_2 \times C'_2$, то для эффективного торсионно-вращательного гамильтониана, принадлежащего представлению a_e группы $U_2 \times C'_2$, возможны две спин-вращательные структуры: $(a_e)_{\text{сп}} \times (a_e)_{\text{вр}}$ и $(b_e)_{\text{сп}} \times (b_e)_{\text{вр}}$.

Также легко проводится совмещение транс- и цис-картины внутреннего движения в едином описании. В этом случае торсионно-вращательные орты записываются в виде произведения двух спиновых ортов для двух вариантов нежесткого движения на вращательный орт и принадлежат одновременно определенным представлениям групп $U_2 \times C_2$ и $U_2 \times C'_2$. Здесь необходимо учесть, что: 1) указанные группы пересекаются по подгруппе U_2 ; 2) размерность функционального пространства не должна возрастать, так как обоим переходам в группе симметрии строгой задачи соответствуют одинаковые элементы группы $\pi_2^F \times \pi_2^H$. То есть эти переходы смешивают одни и те же независимые конфигурации, что ведет для допустимых торсионно-вращательных ортов к корреляции (22) между представлениями групп C_2 и C'_2 . Аналогично строятся и торсионно-вращательные операторы физических величин. Например, для эффективного гамильтониана, преобразующегося по представлению (A_e, a_e) , имеем следующее полное выражение [20]:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \left(H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+1}^{(B_2)} \right), \quad (23)$$

где верхний индекс задает тип неприводимого представления вращательной группы $D_2 = C_2 \times C'_2$, по которому преобразуются допустимые комбинации компонент углового момента, а нижний индекс есть суммарная степень по этим компонентам. Коэффициенты перед вращательными комбинациями в первом, втором и третьем вкладах в (23) зависят соответственно от спиновых операторов \hat{c} , \hat{d} и \hat{g} :

$$\begin{aligned} \hat{c} &= (c^{(1)}I + c^{(2)}e_3)I_{\sigma} + (c^{(3)}I + c^{(4)}e_3)\sigma_3, \\ \hat{d} &= (d^{(1)}I + d^{(2)}e_3)\sigma_1, \\ \hat{g} &= (g^{(1)}I + g^{(2)}e_3)\sigma_2, \end{aligned} \quad (24)$$

где $c^{(k)}, d^{(k)}$ и $g^{(k)}$ — действительные спектроскопические константы. Характерной чертой совместного описания является наличие в (24) нетривиальных перекрестных членов по двум типам нежесткого движения.

Однако при анализе комплексов возникают проблемы, связанные не только с необходимостью учета сравнительно большого числа нежестких движений. Для иллюстрации рассмотрим димер воды $(\text{H}_2\text{O})_2$. Начиная с

пионерской работы [21] в результате интенсивных исследований с помощью методов спектроскопии высокого разрешения накоплен богатый экспериментальный материал, указывающий на делокализацию этого димера по всем его восьми независимым конфигурациям, основной вклад в которую дают нежесткие движения через промежуточную транс-конфигурацию. Только торсионных движений обменного типа среди них три.

Аналитическое решение задачи такой сложности невозможно без применения теории симметрии. Наиболее развитым методом решения с использованием концепции CNPI группы является обобщенный метод внутренних осей [22, 23]. Но, как уже отмечалось, CNPI концепция требует знания полного набора базисных волновых функций, что для димера воды является очень серьезной проблемой. Как следствие, с помощью весьма громоздкой и формальной процедуры⁹ получен только главный вклад в решение в предположении, что барьеры между независимыми конфигурациями много больше наблюдаемых расщеплений из-за туннельных переходов и вклады от нежестких движений можно просто суммировать. Такое предположение выглядит достаточно нереальным, что подтверждает и эксперимент [24].

Полное описание торсионных движений обменного типа через промежуточную транс-конфигурацию, полученное на основе концепции цепочки групп симметрии, можно найти в [25]. Здесь мы только подчеркнем новую особенность этого описания. На рисунке 6 показаны равновесная конфигурация димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ [26] с точечной группой $C_S = (E, \sigma^{(xz)})$ и промежуточная транс-конфигурация. При ограничении анализа переходами

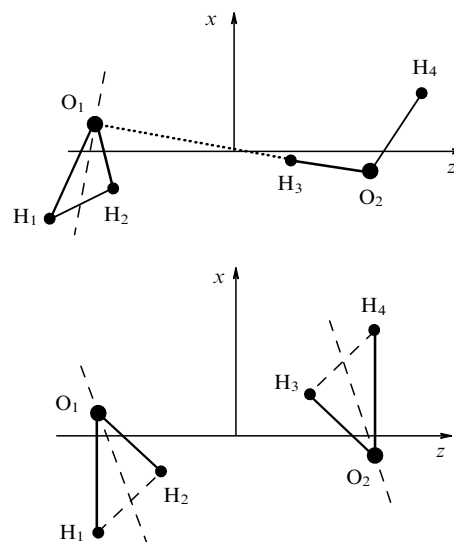


Рис. 6. Равновесная (вверху) и промежуточная (внизу) конфигурации для димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ (ось z совпадает с прямой, соединяющей центры масс мономеров. В равновесной конфигурации плоскость мономера $\text{H}_1\text{H}_2\text{O}_1$ ортогональна плоскости xz , а плоскость мономера $\text{H}_3\text{H}_4\text{O}_2$ совпадает с этой плоскостью. Линией из точек показана водородная связь между мономерами. В промежуточной конфигурации плоскости обоих мономеров ортогональны плоскости xz).

⁹ В частности, как и для молекулы этана, при описании отдельных чисто координатных движений используются двузначные волновые функции и, как следствие, MS группа димера воды заменяется ее двойной группой.

обменного типа расширенная точечная группа имеет вид, аналогичный (17), где прямое произведение групп c_{2v} описывает симметрию двух мономеров. При сшивке групп C_S и G_{32} операция $\sigma^{(xz)}$ переходит в $\sigma_1 \times \sigma_2$, где σ_1 — элемент отражения левого мономера, меняющий местами ядра Н (плоскость xz), а σ_2 — элемент отражения правого мономера, оставляющий ядра Н на месте (плоскость мономера). Особенность связана с тем, что операция $\sigma_1 \times \sigma_2$ уже не является преобразованием димера как целого. Это ранее не встречавшееся обстоятельство приводит к ряду достаточно серьезных последствий.

7. Описание нежестких движений необменного типа

Нежесткие движения необменного типа весьма часто встречаются в молекулярных системах. Простым примером является так называемое инверсионное движение в молекуле аммиака NH_3 [4]. В этом случае $G_H = G_0 \equiv C_{3v}$, а более широкая по сравнению с G_H расширенная точечная группа имеет вид $G_{12} = C_{3v} \times C_S$, где определяющий инверсионное движение нетривиальный элемент группы C_S есть отражение в плоскости, проходящей через центр масс молекулы ортогонально оси третьего порядка точечной группы. Оператор любой координатной физической величины (в том числе гамильтониан) должен принадлежать координатной схеме Юнга [3] группы перестановок π_3 трех ядер Н. Из сшивки групп π_3 и G_{12} следует, что для такого оператора в приближении БО возможны представления

$$A_{1s}, A_{1a}, \quad (25)$$

где s, a — симметричное и антисимметричное представления группы C_S , задающие полный набор базисных ортов $|s\rangle, |a\rangle$ для инверсионного движения. Рассмотрим инверсионно-вращательное движение в основном электронно-колебательном состоянии. Соотношение $C_{3v} \times C_S \times C_i = D_6 \times C_S$ позволяет легко получить разбиение базисных инверсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы $G_{12} \times C_i$. Вводя в инверсионном пространстве оператор координатного спина \mathbf{e} с компонентами типа (5), нетрудно построить для интересующей нас физической величины эффективный инверсионно-вращательный оператор. Результаты такого построения для эффективного гамильтониана эквивалентны [2]. Из-за наличия в гамильтониане неинвариантных членов индексы s, a не являются индексами симметрии для стационарных волновых функций. Тем не менее следствия, связанные с динамической неинвариантной группой G_{12} , здесь достаточно тривиальны, что определяется простой структурой этой группы. А именно, ее подгруппа G_H совпадает с G_0 , а элементы последней инвариантны по отношению к преобразованиям необменного типа. В результате отличные от нуля матричные элементы гамильтониана инвариантны по отношению к динамической группе и, следовательно, инвариантны его собственные значения.

Гораздо более интересным является рассмотренное в [27] описание нежестких движений необменного типа в молекуле гидразина N_2H_4 . Очень существенной особенностью этой молекулы является близость ее равновесной конфигурации [12] с группой симметрии $G_0 \equiv C_2 =$

$(E, C_2^{(y)})$ к промежуточной конфигурации, изображенной на рис. 7. В последней две эквивалентные структуры NH_2 являются равнобедренными треугольниками, а двугранный угол между ними равен $\pi/2$. В результате каждая структура NH_2 может быть переведена через низкий потенциальный барьер [28, 29] в энергетически эквивалентное положение как с помощью отражения σ_2 в плоскости, проходящей через ось z параллельно отрезку NH (инверсионное движение), так и с помощью поворота на угол π вокруг оси z (внутреннее вращение). Эти, относящиеся к необменному типу, четыре перехода делокализуют молекулу по восьми независимым положениям равновесия, лежащим в окрестности неустойчивой промежуточной конфигурации, геометрия которой и задает симметрию внутримолекулярного движения в приближении БО. Динамическая группа имеет достаточно сложную структуру:

$$D_{32} = (c_{2v} \times c_{2v}) \wedge C_2, \quad (26)$$

где прямое произведение двух групп $c_{2v} = (E, C_2^{(z)}, \sigma_1, \sigma_2)$ описывает симметрию нежестких движений двух структур NH_2 . Соответственно группа симметрии гамильтониана G_H имеет вид

$$G_H = (c_S \times c_S) \wedge C_2, \quad (27)$$

где $c_S = (E, \sigma_1)$. Относящийся к обменному типу элемент σ_1 описывает результат последовательной реализации двух имеющихся для структуры NH_2 движений необменного типа. По этой причине группа G_H значительно шире G_0 . Кроме того, часть элементов G_H неинвариантна по отношению к преобразованиям необменного типа, так как последние меняют расположение оси симметрии точечной группы с y на x и наоборот. В итоге наличие динамической неинвариантной группы симметрии в приближении БО ведет к весьма серьезным выводам. Подчеркнем из них следующее. Группа D_{32} имеет 14 неприводимых представлений: 8 одномерных A_i и 6

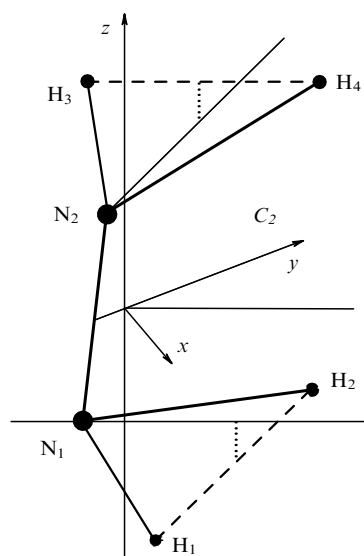


Рис. 7. Промежуточная конфигурация молекулы N_2H_4 (ось z совпадает с прямой, соединяющей центры масс структур NH_2).

двумерных E_i ¹⁰. Вращательная симметрия при учете нежестких движений задается подгруппой $D_2 = C_2 \times O_2$ вращений молекулы как целого в группе $D_{32} \times C_i$. Наличие $O_2 = (E, C_2^{(z)})$ связано с возможностью поворота молекулы вокруг оси z с помощью элемента $c_2^{(z)} \times c_2^{(z)}$. Полная картина расщеплений вращательных уровней из-за нежестких движений для основного полносимметричного электронно-колебательного состояния представлена на рис. 8. Так как группа D_{32} не содержит несобственных преобразований молекулы как целого, то имеет место стереоизометрия [4] и все уровни являются нерасщепленными дублетами $\Gamma^{(\pm)}$. Для эффективных операторов чисто координатных физических величин и в том числе для гамильтониана разрешены представления

$$A_1, A_5, E_3, \quad (28)$$

причем вследствие стереоизометрии поведение оператора физической величины относительно операции i на его построение не влияет. В группе G_H , имеющей 5 неприводимых представлений (4 одномерных a_i и 1 двумерное e), гамильтониан принадлежит представлению a_1 . При редукции G на G_H представления E_3 и E_4 распадаются соответственно на представления a_1, a_2 и a_3, a_4 , а представления E_1, E_2, E_5, E_6 переходят в представ-

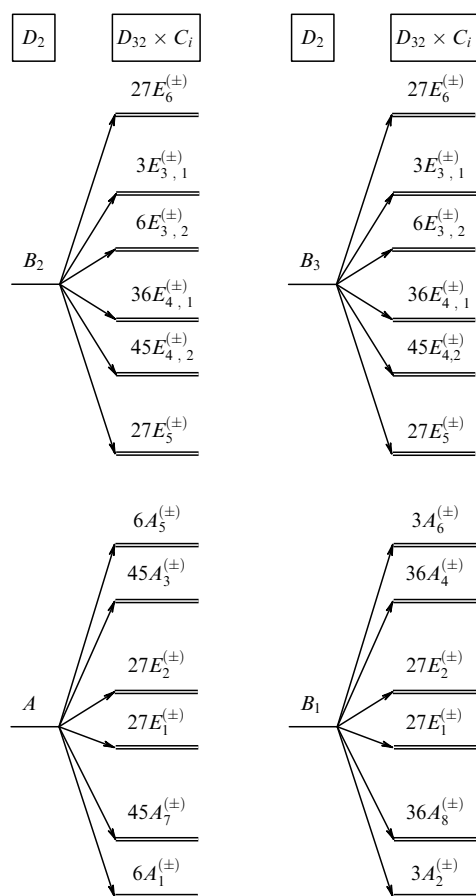


Рис. 8. Картина расщеплений вращательных уровней молекулы N_2H_4 при учете нежестких движений ($E_{n,1}, E_{n,2}$ — две компоненты представлений E_n с $n = 3; 4$).

ление e . То есть для гамильтониана допустима лишь одна компонента E_3 . Тем не менее здесь нет противоречия, так как при операциях необменного типа, переводящих друг в друга компоненты E_3 , происходит изменение положения части элементов группы G_H . Весьма существенно, что наличие в гамильтониане неинвариантных членов ведет к расщеплению состояний типа E_3 и E_4 на дублеты. Этот эффект является частным случаем общего положения [8], что наблюдаемые в энергетическом спектре вырождения и ядерные статистические веса состояний определяются группой симметрии гамильтониана. Заметим также, что по отношению к преобразованиям группы D_{32} здесь отсутствует инвариантность и для собственных значений гамильтониана. Такая инвариантность несовместима, например, с расщеплением состояний E_3 и E_4 .

Применение динамических неинвариантных групп является принципиальным для описания внутримолекулярной динамики при наличии нежестких движений необменного типа, так как геометрическая группа симметрии гамильтониана в этом случае не "видит" одновременно все необходимые независимые равновесные конфигурации нежесткой молекулярной системы. В оправдание использования выражения "группа симметрии" применительно к неинвариантной группе заметим, что последняя определяет именно симметрию движения в приближении БО. Но при этом термин симметрия следует понимать в более широком смысле, чем инвариантность.

8. Заключение

Предлагаемые методы качественной внутримолекулярной квантовой динамики имеют значительные перспективы и в целом ряде других, практически не затронутых здесь, областей приложения. Из них мы хотели бы выделить следующие: 1) существует широкий класс молекулярных систем, для которых анализ наблюдаемых нежестких движений требует учета энергетически неэквивалентных равновесных конфигураций. Описание подобных движений обычно не проводится качественными методами. Причина проста и связана с тем, что элементы симметрии не могут связывать неэквивалентные конфигурации. В результате группа симметрии в приближении БО не "видит" их одновременно.

Идея анализа подобных систем заключается в введении в цепочку так называемой виртуальной группы симметрии в приближении БО, которая полагает все необходимые равновесные конфигурации эквивалентными и, соответственно, имеет информацию о переходах между ними. Хотя в дальнейшем виртуальная симметрия понижается до реальной, данная информация уже не теряется. Первые шаги в этом направлении сделаны в [30, 31]; 2) в приведенных примерах анализ ограничивается физическими величинами, характеризующими внутреннее движение молекулярной системы. Однако легко строятся и операторы, описывающие переходы в этой системе под действием электромагнитного поля. Наибольший интерес в этом плане представляет построение оператора электродипольного момента [32, 33], включая его члены, ответственные за так называемые запрещенные переходы [34]; 3) интересен и многообразен круг явлений в жестких молекулах, связанных с координатным вырождением или квазивырожде-

¹⁰ Нумерация по индексу i начинается с 1. Для одномерных представлений $i = 1$ соответствует единичному представлению.

нием электронных состояний. В частности, для нелинейных молекул речь идет о следствиях эффекта Яна – Теллера, проблемы описания которых весьма серьезны [7]. Естественно, что излагаемые качественные методы могут быть здесь очень полезными. Пока они использовались только для относительно простого случая линейной молекулы [35]. Однако вполне очевидно, что роль этих методов становится особенно значительной при распространении описания на нежесткие молекулы.

Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта 96-02-16020).

Список литературы

1. Банкер Ф. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия* (М.: Мир, 1981)
2. Буренин А В *УФН* **163** (3) 87 (1993)
3. Буренин А В *ЖФХ* **70** 1736 (1996)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
5. Longuet-Higgins Н С *Mol. Phys.* **6** 445 (1963)
6. Jonas D M *J. Chem. Phys.* **90** 5563 (1989)
7. Берсукер И Б *Эффект Яна – Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии* (М.: Наука, 1987)
8. Эллиот Дж, Добер П *Симметрия в физике* Т. 2 (М.: Мир, 1983)
9. Hougen J T *J. Mol. Spectrosc.* **89** 296 (1981)
10. Hougen J T, Ohaschi N *J. Mol. Spectrosc.* **109** 134 (1985)
11. Каплан И Г *Симметрия многоэлектронных систем* (М.: Наука, 1969)
12. Harmony M D et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** 619 (1979)
13. *Внутреннее вращение молекул* (Ред. В. Дж. Орвилл-Томас) (М.: Мир, 1977)
14. Baskakov O I, Pashaev M A *J. Mol. Spectrosc.* **151** 282 (1992)
15. Hougen J T, Bunker P R, Johns J W C *J. Mol. Spectrosc.* **34** 136 (1970)
16. Макушкин Ю С, Тютюрев В Г *Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии* (Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1984)
17. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **85** 942 (1998)
18. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **84** 222 (1998)
19. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **84** 228 (1998)
20. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **84** 753 (1998)
21. Dyke T R, Mack K M, Muentner J S *J. Chem. Phys.* **66** 498 (1977)
22. Hougen J T *J. Mol. Spectrosc.* **114** 395 (1985)
23. Coudert L H, Hougen J T *J. Mol. Spectrosc.* **130** 86 (1988)
24. Pugliano N et al. *J. Chem. Phys.* **98** 6600 (1993)
25. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **85** 735 (1998)
26. Odutola J A, Dyke T R *J. Chem. Phys.* **72** 5062 (1980)
27. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **86** 42 (1999)
28. Kasuya T, Kojima T *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** 364 (1963)
29. Tsunekawa S, Kojima T *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** 1957 (1980)
30. Буренин А В *ЖСХ* **37** 432 (1996)
31. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **83** 921 (1997)
32. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **81** 579 (1996)
33. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **83** 43 (1997)
34. Алиев М Р *УФН* **119** 557 (1976)
35. Буренин А В *Оптика и спектроскопия* **78** 926 (1995)

Qualitative intramolecular quantum dynamics

A.V. Burenin

*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Ul'yanova 46, 603600 Nizhniy Novgorod, Russian Federation
Fax (7-8-312) 36-3792
E-mail: buran@appl.sci-nnov.ru*

The state-of-the art of the symmetry methods for the consistent quantum mechanical treatment of intramolecular motions is reviewed. It is shown that for a broad class of topical problems, there methods are not only self-sufficient but, at present, the only possible ones. In particular, they greatly simplify the analysis of nonrigid motions, for which conventional, analytical equation-of-motion methods run into serious mathematical difficulties even at low excitation energies.

PASC numbers: 02.70.Ns, **34.30. + h**, **35.20.-i**, **36.20.-r**

Bibliography — 35 references

Received 6 November 1998