

УДК 539.19

ПРОБЛЕМА ЧЕТНОСТИ ВО ВРАЩЕНИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ДИПОЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В. К. Колюхов

Анализируется операция пространственной инверсии применительно к вращению многоатомной молекулы с использованием конечномерных числовых матриц. Показано, что операция инверсии равносильна операции замены прямой матрицы вращения на обратную и что собственные матрицы вращательного гамильтониана не обладают четностью. Сравниваются матричные элементы вращательных дипольных переходов, вычисленных методом A -матриц, с табличными данными.

Проблема дипольных переходов во вращательном спектре многоатомных молекул впервые анализируется в [1] методом волновых функций с введением параметра асимметрии молекулы, там же имеются таблицы, с помощью которых рассчитываются вероятности вращательных переходов. Метод A -матриц [2], который позволяет получить алгебраические выражения матричных элементов для операторов дипольного момента, открывает возможность сравнить расчеты, выполненные этим более точным методом, с табличными данными.

В теории вращательного движения многоатомных молекул оператор H_d взаимодействия постоянного дипольного момента молекулы с внешним электрическим полем строится на основе следующих соображений. Вектор d дипольного момента молекулы определен в молекулярной системе координат, вектор E электрического поля в лабораторной системе, поэтому в $H_d = (E, d)$ обязательно входит матрица преобразования от одной системы координат к другой. Она носит название матрицы направляющих косинусов или матрицы вращений $SO(3, R)$ трехмерного пространства. Чтобы выделить матрицу $SO(3, R)$, скалярное произведение векторов (E, d) удобно записать в виде

поэлементного произведения двух матриц с последующим суммированием элементов (символ * означает эти две операции).

$$(E, d) = \begin{bmatrix} E_x d_x & E_y d_x & E_z d_x \\ E_x d_y & E_y d_y & E_z d_y \\ E_x d_z & E_y d_z & E_z d_z \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}.$$

Число слагаемых в (E, d) обычно меньше девяти. Например, у молекулы воды вектор дипольного момента направлен вдоль оси O'_y , так что сумма содержит не более трех членов.

Обычно матрицу $SO(3, R)$ получают как произведение матриц R_z, R_y, R_x , которые представляют вращения относительно осей O_z, O_y или O_x . Вид матриц R_z, R_y, R_x (прямые или обратные) и последовательность выполнения вращений приводят к различным матрицам $SO(3, R)$ [3, 4]. Здесь принят метод отображения группы $SU(2)$ на группу $SO(3, R)$. Известно, что матрицы Паули $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ могут служить базисными векторами трехмерного вещественного пространства [5]. Элемент $g \in SU(2)$, который является произвольным вращением, преобразует матрицы Паули $\sigma'_a = g\sigma_a g^{-1}$, $a = x, y, z$. Коэффициенты разложения σ'_a по базисным векторам являются элементами матрицы $SO(3, R)$.

Матрицу $SO(3, R)$ можно записать с помощью функций $d_{mm'}^1(\alpha, \beta, \gamma)$. Такая форма записи возможна, так как существует преобразование подобия, которое связывает матрицу $SO(3, R)$ с матрицей $D_{mm'}^1$ представления веса $J = 1$ группы $SU(2)$.

В настоящей работе используется метод A -матриц [2], когда линейная комбинация функций $d_{mm'}^J$ записывается как сумма матричных элементов некоторой матрицы M . Матрица M есть поэлементное произведение двух матриц A и D одинаковой размерности $(2J + 1)$. В матрицу D собраны d -функции из линейной комбинации, в матрицу A числовые множители при d -функциях. Функции $d_{mm'}^J$ находятся на тех местах, которые они занимают в матрице представления веса J группы $SU(2)$, числовые множители располагаются на местах соответствующих им d -функций.

Здесь матрица $SO(3, R)$ записывается в блочной форме, где каждый матричный элемент a_{mn} представляется матрицей b_{mn} . Матричными элементами субматриц b_{mn} являются числовые коэффициенты, с которыми функции $d_{mm'}^1(\alpha, \beta, \gamma)$ входят в матричный элемент $SO(3, R)$.

$$b_{11} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad b_{22} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad b_{33} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

$$b_{12} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad b_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad b_{23} = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

Матрицы b_{21} , b_{31} , b_{32} получаются транспонированием и комплексным сопряжением матриц b_{12} , b_{13} , b_{23} .

Представление матрицы $SO(3, R)$ с помощью матриц b_{mn} позволяет установить симметрию ее матричных элементов относительно вращений на угол π , которая используется при классификации волновых функций асимметричного волчка и установлении правил отбора для дипольных переходов [4].

Матрицы вращения на угол π являются диагональными матрицами в представлении любого целого веса J группы $SU(2)$. В матрице $R_{z\pi}$ элементы располагаются на главной диагонали, $+1$ для четного значения m , -1 для нечетного m . В матрице $R_{x\pi}$ элементы располагаются на побочной или второй диагонали, для четного J все элементы равны $+1$, для нечетного J равны -1 . Третья матрица $R_{y\pi}$ получается перемножением матриц $R_{y\pi} = R_{z\pi} * R_{x\pi}$. Группа D_2 вращений на угол π коммутативна и имеет 4 элемента $E, R_{x\pi}, R_{y\pi}, R_{z\pi}$.

Четыре неэквивалентных представления группы D_2 одномерны и реализуются числами ± 1 . Представления и их общепринятые обозначения приводятся в табл. 1. Действие элемента группы D_2 на матрицу состоит в умножении ее на этот элемент.

Субматрицы b_{mn} оказываются базисными элементами представлений группы D_2 . Три элемента первой строки b_{11} , b_{12} , b_{13} при умножении справа на $R_{x\pi}$, $R_{y\pi}$, $R_{z\pi}$ преобразуются по представлению B_3 , элементы второй строки по B_2 , третьей строки по B_1 . Если субматрицы b_{mn} умножать слева на элементы группы D_2 , то три элемента первого столбца преобразуются по представлению B_3 , элементы второго столбца по B_2 , элементы третьего столбца по B_1 .

Действие оператора H_d на вращательную волновую функцию состоит в умножении волновой функции на направляющий косинус с последующим приведением прямого произведения представлений к диагональному виду [1]. В нашем случае прямое произведение образовано из представления веса J , из d -функций которого построена волновая функция, и представления веса $J = 1$. Далее задача приведения к диагональному виду рассматривается на примере волновых функций $J = 2$. Рассмотрение направлено на получение формулы, по которой преобразуются A -матрицы под действием оператора H_d , и обоснование метода A -матриц применительно к задаче вычисления матричного элемента оператора H_d .

Матрицу прямого произведения представлений весов 2 и 1 в базисе $e_m^2 \otimes e_n^1$, $-2 \leq m \leq 2$, $-1 \leq n \leq 1$ удобно представить в блочном виде. Каждый блок $D_{nn'}$ есть матрица представления веса 2, умноженная на функцию $d_{nn'}^1$. Преобразование матрицы прямого произведения к диагональному виду производится матрицами $C \cdot C^T = 1$, составленными из коэффициентов Клебша–Гордана [6].

$$\begin{bmatrix} D_{33} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} C_{31} & C_{30} & C_{3-1} \\ C_{21} & C_{20} & C_{2-1} \\ C_{11} & C_{10} & C_{1-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} D_{11} & D_{10} & D_{1-1} \\ D_{01} & D_{00} & D_{0-1} \\ D_{-11} & D_{-10} & D_{-1-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_{13} & C_{12} & C_{11} \\ C_{03} & C_{02} & C_{01} \\ C_{-13} & C_{-12} & C_{-11} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Блоки C_{31} , C_{30} , C_{3-1} размером 7×5 имеют первый индекс 3, равный старшему весу представления, которое входит в разложение прямого произведения. Вторым индексом пробегает значения нижних индексов функции $d_{nn'}^1$. Блоки C_{21} , C_{20} , C_{2-1} размером 5×5 и блоки C_{11} , C_{10} , C_{1-1} размером 3×5 имеют номенклатуру индексов, аналогичную первым трем блокам. Блочная матрица, стоящая справа в (1), является транспонированной матрицей с соответствующим изменением обозначений. Блоки D_{33} , D_{22} , D_{11} квадратные размером 7×7 , 5×5 , 3×3 .

Индексы матричных элементов субматриц матрицы C расставлены следующим образом [6]. Индекс m строки субматриц принимает значения, разрешенные для представлений $J = 3, 2, 1$ соответственно в блоках первой, второй и третьей строк матрицы C . Индекс m_1 столбца всех субматриц пробегает значения, разрешенные для представления $J_1 = 2$. Матричные элементы субматриц равны коэффициентам $(J_1 m_1, J_2 m_2 | J m)$ Клебша–Гордана, где $J_2 = 1$ и m_2 есть индекс столбца матрицы C .

Диагональные матричные элементы возможно записать в виде суммы, состоящей из произведений трех матриц с коэффициентами $d_{nn'}^1$. Матрица D есть матрица представления $J = 2$.

$$D_{KK} = \sum_{nn'} d_{nn'}^1 (C_{Kn} D C_{n'K}) \quad K = 3, 2, 1 \quad n, n' = -1, 0, +1. \quad (2)$$

Преобразование A -матриц при диагонализации прямого произведения двух представлений (в данном случае $J = 2$ и $J = 1$) происходит аналогично преобразованию матрицы D . Преобразованные A -матрицы получаются из правой части равенства (2), если

на место матрицы D подставить исходную A -матрицу и заменить функцию d_{nn}^1 , числовым множителем k_{nn} . Например, результат действия направляющего косинуса a_{mn} на A -матрицу

$$(a_{mn}A)_K = b_{mn} * \begin{bmatrix} C_{K1}AC_{1K} & C_{K1}AC_{0K} & C_{K1}AC_{-1K} \\ C_{K0}AC_{1K} & C_{K0}AC_{0K} & C_{K0}AC_{-1K} \\ C_{K-1}AC_{1K} & C_{K-1}AC_{0K} & C_{K-1}AC_{-1K} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$K = 3, 2, 1.$$

Матричный элемент оператора a_{mn} дается формулой (4), где $(2K + 1)$ есть порядок матрицы A_{fin} .

$$A_{fin} * (a_{mn}A)_K. \quad (4)$$

Классификация собственных функций (в нашем случае собственных A -матриц) вращательного гамильтониана H по представлениям группы D_2 справедлива, если гамильтониан коммутирует с операторами группы D_2 . Гамильтониан асимметричного волчка записывается с помощью эрмитовых операторов углового момента $I'_a = -I_a$ $a = x, y, z$ и вращательных постоянных χ_1, χ_2, χ_3 .

$$H = \chi_1 I_x'^2 + \chi_2 I_y'^2 + \chi_3 I_z'^2. \quad (5)$$

Операторы I_x, I_y, I_z представлены инфинитезимальными матрицами прямого вращения [2]. Операторы $R_{x\pi}, R_{y\pi}, R_{z\pi}$ представляются матрицами порядка $(2J + 1)$.

$$I_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & q & 0 & 0 \\ 0 & q & 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & q & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_y = i \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -q & 0 & 0 \\ 0 & q & 0 & -q & 0 \\ 0 & 0 & q & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_z = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$q = \sqrt{6}/2.$$

Можно убедиться, что гамильтониан H коммутирует с тремя операторами $R_{x\pi}, R_{y\pi}, R_{z\pi}$.

Собственные значения и собственные A -матрицы гамильтониана (5) находятся теми же методами, которые применяются в случае, когда используются d -функции и дифференциальные операторы углового момента. Примеры собственных значений и собственных матриц приводятся в таблицах 2-4. Каждому собственному значению (уровню

энергии) соответствует $(2J + 1)$ собственных A -матриц, так как имеется вырождение по квантовому числу m , проекции на ось O_z лабораторной системы координат. Отличные от нуля матричные элементы располагаются в A -матрице на одной какой-либо строке с индексом $-J \leq m \leq J$. Индексы m' столбцов, где находятся эти элементы, и значения матричных элементов (в скобке) указываются в третьей колонке таблиц 2–4. Матрицы операторов $I_x'^2, I_y'^2, I_z'^2$ действуют на A -матрицы умножением справа, так что индекс строки m остается неизменным. Нормировка собственных A -матриц (табл. 2, 3) на единицу относительно операции $*$ имеет место, если матрицы умножить на $1/\sqrt{2}$.

Т а б л и ц а 1

Неприводимые представления группы D_2

	$R_{x\pi}$	$R_{y\pi}$	$R_{z\pi}$	E
A	1	1	1	1
B_1	-1	-1	1	1
B_2	-1	1	-1	1
B_3	1	-1	-1	1

Т а б л и ц а 2

Собственные A -матрицы, асимметричный волчок

Уровни	Энергия	Столбцы m'	Представление
2 ₂₁	$4\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$	1,(1) -1,(1)	B_3
2 ₁₁	$\chi_1 + 4\chi_2 + \chi_3$	1,(1) -1,(-1)	B_2
1 ₁₀	$\chi_1 + \chi_2$	0,(1)	B_1
1 ₀₁	$\chi_2 + \chi_3$	1,(1) -1,(-1)	B_3
3 ₂₂	$4(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$	2,(1) -2,(-1)	A

Т а б л и ц а 3

Собственные A -матрицы, симметричный $\chi_1 = \chi_2$ волчок

Уровни	Энергия	Столбцы m'	Представление
3 ₁	$11\chi_1 + \chi_3$	1,(1) -1,(-1)	B_3
3 ₃	$3\chi_1 + 9\chi_3$	3,(1) -3,(-1)	B_3
2 ₂	$2\chi_1 + 4\chi_3$	2,(1) -2,(-1)	B_1

Т а б л и ц а 4

Собственные A -матрицы, молекула воды, вращательные постоянные

$$\chi_1 = 27.876 \text{ cm}^{-1}, \chi_2 = 14.507 \text{ cm}^{-1}, \chi_3 = 9.287 \text{ cm}^{-1}$$

Уровни	Энергия	Столбцы m'	Представление
3_{21}	212.2 cm^{-1}	$3, (v_1) 1, (v_0) - 1, (v_0) - 3, (v_1)$	B_3
3_{03}	136.7 cm^{-1}	$3, (v_0) 1, (-v_1) - 1, (-v_1) - 3, (v_0)$	B_3
2_{12}	79.5 cm^{-1}	$2, (1/\sqrt{2}) - 2, (-1/\sqrt{2})$	B_1

$$v_0 = 0.92976/\sqrt{2} \quad v_1 = 0.36816/\sqrt{2}$$

Т а б л и ц а 5

Сравнение метода A -матриц с табличными данными, асимметричный волчок

Переход	Метод A -матриц	Метод [1, 7]
$2_{12} - 2_{21}$	15/18	0.8333
$1_{01} - 2_{12}$	3/2	1.5000
$1_{10} - 2_{21}$	3/2	1.5000
$2_{11} - 3_{22}$	5/3	1.6667

Т а б л и ц а 6

Сравнение метода A -матриц с табличными данными, симметричный волчок

Переход	Метод A -матриц	Метод [1, 7]
$2_2 - 3_3$	5/2	2.50000
$2_2 - 3_1$	1/6	0.16667

Т а б л и ц а 7

Сравнение метода A -матриц с табличными данными, молекула воды

Переход	Метод A -матриц	Метод [7]
$2_{12} - 3_{03}$	1.742	1.741
$2_{12} - 3_{21}$	0.925	0.926

Правила отбора дипольных переходов устанавливаются с помощью представлений группы D_2 . Например, операторы дипольных переходов молекулы воды, представленные субматрицами b_{21} , b_{22} , b_{23} , преобразуются по представлению B_2 , по этой причине

дипольные переходы разделяют вращательные уровни молекулы на две совокупности A, B_2 и B_1, B_3 . В пределах каждой совокупности переходы разрешены, между совокупностями переходы запрещены.

Проведем сравнение матричных элементов дипольных переходов, полученных методом A -матриц с табличными значениями [1, 7]. Для сравнения используем переходы между нижними вращательными уровнями асимметричного волчка (табл. 5), симметричного волчка (табл. 6) и молекулы воды (табл. 7). Метод A -матриц позволяет получить матричные элементы для всех переходов между вырожденными магнитными подуровнями $(J_1 m_1, J_2 m_2)$ нижнего и верхнего вращательных уровней и для любой проекции дипольного момента на оси молекулярной системы координат.

В таблицах [1, 7] каждой из осей молекулярной системы координат $n = O'_x, O'_y, O'_z$ и каждой паре вращательных уровней (n, J_1, J_2) указывается некоторое положительное число $q \sim 1$. Указание координатной оси означает выбор трех элементов матрицы $SO(3, R)$, расположенных на одной строке, которые играют роль операторов дипольного момента. Таблицы содержат только те пары вращательных уровней, для которых матричные элементы отличны от нуля. Величина q есть сумма квадратов модулей для всех пар магнитных подуровней (m_1, m_2) и всех выбранных операторов.

Сопоставлять метод A -матриц с табличными значениями возможно только по значению параметра q . Для сравнения отобраны несколько характерных случаев дипольных переходов в многоатомных молекулах. В случае асимметричного и симметричного волчков (табл. 5, 6) выбраны переходы между теми уровнями, собственные A -матрицы которых имеют простую структуру и не зависят от χ_1, χ_2, χ_3 . Совпадение параметров q , рассчитанных двумя методами, хорошее и находится в пределах точности таблиц [1, 7].

В случае молекулы воды (табл. 7) выбраны два перехода, у которых нижний уровень имеет A -матрицу простой структуры, но собственные A -матрицы верхних уровней зависят от χ_1, χ_2, χ_3 . Здесь совпадение величин q хуже, всего две-три значащих цифры, что ниже точности интерполяции в таблицах [7]. Причина расхождения кроется, по-видимому, в том, что расчеты таблиц производились с использованием параметра асимметрии $\chi = (2\chi_2 - \chi_1 - \chi_3)/(\chi_1 - \chi_3)$. Такой метод расчета менее точен, чем прямая диагонализация матрицы гамильтониана с вращательными постоянными молекулы воды, которая применялась в настоящей работе. Предположение о меньшей точности таблиц при $\chi \sim -0.5 - -0.4$ подтверждается тем, что у симметричного волчка (табл. 6), который является предельным для молекулы воды при $\chi_1 = \chi_2$, на тех же переходах

имеется хорошее совпадение рассчитанного значения q с табличным.

При вычислении таблиц 5 – 7 нормировка на единицу собственных A -матриц изменялась в тех случаях, когда $J' = J \pm 1$ и порядок A -матриц исходного и конечного уровней различный. Новая нормировка основывается на определении A -матрицы как набора коэффициентов при d -функциях в разложении волновой функции. Общим множителем для всех коэффициентов является нормирующий множитель $\sqrt{2J+1}/\sqrt{8\pi}$ волновой функции. Можно указать правило, по которому следует строить поправочный множитель k , учитывающий новую нормировку A -матриц. Если начальная и конечная A -матрицы имеют порядки соответственно $(2J+1)$ и $(2J'+1)$, то $k = \sqrt{2J+1}/\sqrt{2J'+1}$.

Обсуждение проблемы четности в теории вращения многоатомных молекул начнем с замечания о том, что правила отбора для дипольных переходов разрешают переход между вращательными уровнями энергии с одинаковым значением квантового числа J . Например, между уровнями $2_{12} - 2_{21}$ (см. табл. 5). Это противоречит правилу дипольных переходов в атомных спектрах, когда комбинируют уровни энергии различной четности, у которых J отличается на единицу. Из этого противоречия можно сделать два вывода: либо вращательные переходы в многоатомных молекулах, например, воды не есть дипольные переходы, либо вращательные уровни не обладают четностью. Покажем, что второе утверждение правильно.

Проблема четности вращательных волновых функций обсуждалась ранее [8], где было показано, что вращательный гамильтониан, составленный из дифференциальных операторов углового момента, не инвариантен относительно операции инверсии. Его собственные функции, составленные из d -функции Вигнера, не преобразуются должным образом при этой операции. Здесь эта проблема анализируется снова с помощью метода A -матриц.

Результат инверсии векторов трехмерного пространства применительно к задачам вращения молекул состоит в том, что прямая g и обратная g^{-1} матрицы вращения превращаются друг в друга $g, g^{-1} \in SU(2)$ [8]. При замене g на g^{-1} операторы I_x, I_y, I_z и I'_x, I'_y, I'_z меняются ролями [2], так что после инверсии гамильтониан (5) образуется из операторов I_x, I_y, I_z . Матричная форма гамильтониана остается неизменной, так как она содержит матрицы операторов в квадрате.

Инвариантность вращательного гамильтониана H относительно операции инверсии есть одно из условий, которое разрешает классификацию собственных A -матриц по четности. Однако, одного этого условия недостаточно. Должно выполняться условие теоремы Вигнера [9], что результат действия оператора инверсии Inv на A -матрицу

можно представить линейной комбинацией A_m -матриц $-J \leq m \leq J$, принадлежащих тому же собственному значению (уровню энергии), что исходная A -матрица.

$$\text{Inv}(A) = \sum_m a_m A_m \quad -J \leq m \leq J.$$

Матрицы вращательного гамильтониана с операторами I'_x, I'_y, I'_z действуют на A' -матрицы умножением справа, так что индекс строки m , где находятся отличные от нуля матричные элементы $c_{mm'}$ собственной A' -матрицы, сохраняется (см. табл. 2-4). Собственные A' -матрицы однострочной структуры, общим числом $(2J+1)$ для каждого собственного значения (уровня энергии), являются базисными векторами линейного пространства. С их помощью выражается фундаментальное свойство свободного вращательного движения молекулы: быть инвариантным относительно вращения лабораторной системы координат [2].

Собственные A -матрицы гамильтониана с операторами I_x, I_y, I_z получаются из A' -матриц тем же способом, что матрица представления $D(g^{-1})$ из матрицы $D(g)$, именно, транспонированием матрицы $D(g)$ относительно побочной диагонали и умножением на (-1) матричных элементов с нечетной суммой $(m+m')$ индексов [2]. Транспонирование превращает однострочные A' -матрицы в A -матрицы с одним столбцом. Такие A -матрицы невозможно получить, комбинируя A' -матрицы, принадлежащие только одному уровню, так как матричные элементы $c_{mm'}$ в A' -матрицах располагаются в двух и более столбцах. Например, A -матрицу 2_{11} можно получить, если комбинировать A' -матрицы уровней 2_{11} и 2_{21} , так что условие теоремы Вигнера в общем случае оказывается не выполненным.

Две публикации, настоящая и [2], объединены общей идеей развития такого математического аппарата для квантово-механических задач о вращении многоатомных молекул, в котором исключились бы вращения на конечные углы. Предложенный в этих двух работах метод A -матриц позволяет проводить расчеты без использования матрицы конечных вращений, сохранив вращения на бесконечно малые углы, которые ассоциируются с определением операторов углового момента.

Исключение волновых функций из аппарата вращательного движения молекулы означает отказ от рассмотрения ориентации молекулы в пространстве угловых переменных, и переход к описанию вращения средствами, аналогичными матрице плотности. Способ определения A -матриц отличается от способа определения матрицы плотности, но роль и тех и других одинакова.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cross P. C., Hainer R. M., King G. W. Journ. Chem. Phys., **12**, 222 (1944).
- [2] Конюхов В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 18 (2001).
- [3] Виленкин Н. Я. Специальные функции и теория представлений групп. М., Наука, 1965.
- [4] Зар Р. Теория углового момента. М., Мир, 1993.
- [5] Кострикин А. И., Манин Ю. И. Линейная алгебра и геометрия. М., Наука, 1986.
- [6] Биденхарн Л., Лаук Дж. Угловой момент в квантовой физике. М., Мир, 1984.
- [7] Schwendeman R. H., Laurie L. W. Tables of line strengths, Pergamon Press, 1956.
- [8] Конюхов В. К. Теоретико-групповой аспект квантовой теории вращательного движения многоатомных молекул. Труды ИОФАН, **12**, 110, 1988.
- [9] Вигнер Е. Теория групп. М., ИЛ, 1961.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 29 марта 2001 г.