

СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРАВИЛА ОТБОРА ВО ВРАЩАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ ДЛИ МОЛЕКУЛ ТИПА НЕСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

В. К. Коников

УДК 533.7

Построена классификация уровней энергии и волновых функций жесткого несимметричного волчка на основе неприводимых представлений группы  $D_{2h}$ . Установлены столкновительные правила отбора.

Известна классификация уровней энергии и волновых функций несимметричного волчка по неприводимым представлениям группы  $D_2 / I$ . Оказывается, что эту группу можно расширить до группы  $D_{2h}$ , включая операцию пространственной четности, по отношению к которой инвариантен гамильтониан несимметричного волчка и перестановочные соотношения для компонент углового момента.

Главное положение состоит в том, что инфинитезимальный оператор  $(\hat{c}, \hat{J})$  представления группы  $G(3)$  трехмерных вращений преобразуется по полносимметричному представлению группы  $D_{2h}$ . Здесь  $\hat{c}$  - псевдовектор бесконечно малого поворота, определение которого следует из векторной параметризации группы  $G(3) / I$ . В табл. I перечислены некоторые величины и типы представлений, по которым они преобразуются. Представления группы  $D_{2h}$  обозначаются так же, как представления группы  $D_2 / I$  с добавлением

Таблица I.

$\hat{e}_3, \hat{e}_3'$	$\hat{e}_2, \hat{e}_2'$	$\hat{e}_1, \hat{e}_1'$	$\hat{J}_3, \hat{J}_3'$	$\hat{J}_2, \hat{J}_2'$	$\hat{J}_1, \hat{J}_1'$	$\hat{J}, \hat{c}$
$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$\tilde{A}$

значка  $\sim$  для выделения нечетного представления подгруппы пространственной четности. Из табл. I нетрудно установить справед-

дивность утверждения относительно инвариантности гамильтониана и перестановочных соотношений

$$\hat{H} = A(\hat{J}_1^a)^2 + B(\hat{J}_2^a)^2 + C(\hat{J}_3^a)^2; \quad \{\hat{J}_a^a, \hat{J}_b^a\} = i\hbar \epsilon_{abc} \hat{J}_c^a.$$

Здесь  $A, B, C$  - вращательные постоянные.

Базисные функции, в которых решается задача на собственные значения для оператора  $\hat{H}$ , записываются как

$$Y'_{1,m}(\vec{n}) \pm Y'_{1,-m}(\vec{n}) = Y_{1,a}(\vec{n}) (D_{a,m}^1(\vec{c}) \pm D_{a,-m}^1(\vec{c})),$$

где  $Y'_{1,m}(\vec{n})$ ,  $Y_{1,m}(\vec{n})$  - сферические функции, заданные в трехмерном векторном пространстве. Они обладают нужными трансформационными свойствами. Использование в качестве базисных функций  $D$ -функций Ватнера оказывается недостаточным, поскольку последние всегда четны.

Волновые функции  $\psi(V, J, n)$  несимметричного волчка характеризуются типом представления  $V$ , квантовым числом  $J$  и числом  $n$ , которое нумерует уровни энергии с данными  $V, J$ . Между  $V$  и  $J$  имеется связь: четным  $J$  соответствуют  $V = A, B_1, B_2, B_3$ , для  $J$  нечетных  $v = \tilde{A}, \tilde{B}_1, \tilde{B}_2, \tilde{B}_3$ . Для данного уровня энергии тип волновой функции и конкретное ее выражение через базисные функции зависят от того, в каком соответствии находятся главные оси эллипсоида инерции и базисные вектора молекулярной системы координат. Уровни энергии с волновой функцией типов  $A, \tilde{A}$  сохраняют тип волновой функции при трех взаимных расположениях базисного репера и тройки главных осей. Уровни с волновыми функциями типов  $B_1, B_2, B_3$  и  $\tilde{B}_1, \tilde{B}_2, \tilde{B}_3$  изменяют свои типы в соответствии с круговой перестановкой  $B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_3 \rightarrow B_1$ ,  $\tilde{B}_1 \rightarrow \tilde{B}_2 \rightarrow \tilde{B}_3 \rightarrow \tilde{B}_1$ .

Потенциал взаимодействия  $V(\omega)$  молекулы с атомом, с другой молекулой, с поверхностью твердого тела содержит совокупность угловых переменных  $\omega$ , которые описывают ориентацию молекулы в пространстве /3,4/. Предполагается, что потенциал по пере-

инным  $\omega$  допускает определение операций группы  $D_{2h}$ . Подбором линейных комбинаций можно добиться, чтобы потенциал преобразовывался по неприводимому представлению группы  $D_{2h}$ .

Пусть группа  $G$  симметрии формы молекулы (точечная группа симметрии ядерного остова) является подгруппой группы  $D_{2h}$ , тогда возможные типы представлений потенциала  $V(\omega)$  находятся с помощью следующего рассуждения. По физическому смыслу, потенциал должен оставаться неизменным при всех операциях группы  $G$ , переводящих молекулу саму в себя. Это означает, что потенциал  $V$  преобразуется по полностью симметричному представлению группы  $G$ , и что для элементов группы  $G$  характер  $\chi = 1$ , а для прочих элементов группы  $D_{2h}$  остается произвольным  $\chi = \pm 1$ . Это условие определяет типы потенциалов, разрешенные пространственной формой молекулы.

Разрешенные типы потенциалов для молекул различной симметрии приводятся в табл. 2. Здесь отнесение векторов молекулярного репера в случае  $D_{2h}$  произвольно, в случае  $C_{2v}$  вектор  $\tilde{e}_1^o$  перпендикулярен плоскости симметрии,  $\tilde{e}_2^o$  направлен вдоль оси симметрии второго порядка, в случае  $C_s$  вектор  $\tilde{e}_1^o$  перпендикулярен плоскости симметрии. При другом отнесении типы представлений потенциала изменяются по тому же правилу, что и волновые функции.

Таблица 2.

Подгруппа	$D_{2h}$	$C_{2v}$	$C_s$
Потенциал	A	A, $\tilde{B}_1$	A, $\tilde{B}_1, \tilde{B}_2, \tilde{B}_3$
Подсистемы	(A), ( $\tilde{A}$ ), ( $B_1$ ), ( $\tilde{B}_1$ ) ( $B_2$ ), ( $\tilde{B}_2$ ) ( $B_3$ ), ( $\tilde{B}_3$ )	(A, $\tilde{B}_1$ ), ( $\tilde{A}$ , $B_1$ ) ( $B_2$ , $\tilde{B}_3$ ) ( $\tilde{B}_2$ , $B_3$ )	(A, $\tilde{B}_1, \tilde{B}_2, \tilde{B}_3$ ) ( $\tilde{A}, B_1, B_2, \tilde{B}_3$ )

Правила отбора с разрешенным переходом устанавливаются условием, что матричный элемент потенциала  $\langle \psi^o | V | \psi \rangle$  имеет тип A. Разделение совокупности вращательных уровней на подсистемы, между которыми переходы запрещены, приводится в табл. 2.

Столкновительные правила отбора основываются на симметрии пространственной формы молекулы (отражение в плоскостях симметрии) и остаются справедливыми до тех пор, пока в столкновениях форма молекулы остается неизменной.

Существуют эксперименты, которые подтверждают запрет на столкновительные переходы между подсистемами вращательных уровней. Это опыты по двойному резонансу во вращательном спектре несимметричных волчков /5/. Впервые эффект был обнаружен во вращательном спектре молекулы окиси этилена в 1966 году и получил название селективного переноса вращательного возбуждения за счет столкновений.

Поступила в редакцию  
26 апреля 1982 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963 г.
2. В. Д. Борман и др., ЖЭТФ, 72, вып. 6, 2100 (1977).
3. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, УФН, 126, вып. 3, 403 (1978).
4. T. Oka, in Advances in Atomic and Molecular Physics, Acad. Press, New-York, London, vol. 9, 1973, p. 127.