

УДК 539.19

ПРЯМОЕ И ОБРАТНОЕ ВРАЩЕНИЯ В ТЕОРИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. К. Конюхов

Показано, что теорию вращательного движения молекул типа асимметричного волчка можно построить, если использовать конечномерные числовые матрицы. В этом случае существует единая ось квантования для внутреннего и внешнего угловых моментов. Обсуждается проблема коммутационных соотношений операторов углового момента и вращательная инвариантность задачи.

Настоящая публикация посвящена устранению противоречия между двумя точками зрения на операторы углового момента, которое существует в квантово-механической теории волчков. Это противоречие относится к операторам углового момента в двух системах координат и, в частности, к их коммутационным соотношениям. Показано, что противоречие снимается, если операторы не связывать с лабораторной или молекулярной системами координат, но четко указывать соглашение о том, какую систему координат считать начальной и какую конечной, и какая из двух возможных матриц вращения, прямая или обратная, используется при решении задачи о вращательном движении волчка.

Представление о двух системах координат всегда присутствует в задачах о вращении твердого тела независимо от того, описывается вращение классически или оно подчиняется законам квантовой механики. Одна система отсчета, лабораторная, обычно связывается с окружающими предметами, другая, молекулярная, – с вращающимся телом. Название молекулярная объясняется тем, что вращающееся тело в рамках настоящей публикации является многоатомной молекулой типа асимметричного волчка, например, молекулой воды. Отвлечемся от неинерциальности молекулярной системы, остановив в некоторый момент времени ее вращение и зафиксировав ориентацию молекулярной системы прямоугольных координат (e'_1, e'_2, e'_3) относительно лабораторной

системы координат (e_1, e_2, e_3) , с которой она совпадала в начальный момент времени. Скалярные произведения базисных векторов двух систем координат образуют матрицу вращения R , которую по соглашению будем называть прямой матрицей вращения

$$(e'_1, e'_2, e'_3) = (e_1, e_2, e_3)R, \quad (1)$$

В равенстве (1) использовано еще одно соглашение о том, что лабораторная система является начальной, а молекулярная система – конечной. Это соглашение можно изменить, и начальной системой отсчета считать молекулярную систему координат, а конечной – лабораторную систему координат, тогда

$$(e_1, e_2, e_3) = (e'_1, e'_2, e'_3)R^{-1}. \quad (2)$$

Положение вращающегося тела относительно окружающих его предметов не изменилось, взаимная ориентация координатных систем осталась также неизменной, но в математическом описании вместо матрицы R появилась обратная матрица R^{-1} . Соображения о том, какую выбрать матрицу вращения, прямую или обратную, какую систему координат считать начальной, а какую конечной, лежат за рамками описанной ситуации. Если однозначно выбор сделать невозможно, то следует использовать одновременно две матрицы. Именно такое положение дел имеется в квантово-механической теории волчков.

Первая точка зрения на операторы углового момента, о которой говорилось выше, имеется в [1, 2]. Операторы углового момента J_x, J_y, J_z представляются дифференциальными выражениями от углов Эйлера (α, β, γ) . Операторы действуют на функции $f(\alpha, \beta, \gamma)$ и, в частности, на $d_{mm}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ функции Вигнера. Результат действия операторов на $f(\alpha, \beta, \gamma)$ может быть вычислен в окрестности любого элемента $g(\alpha, \beta, \gamma)$ группы $SU(2)$. Операторы имеют обычные коммутационные соотношения со знаком плюс. Затем с помощью матрицы вращения $R(\alpha, \beta, \gamma)$ строятся еще три дифференциальных оператора J'_x, J'_y, J'_z , которые коммутируют с J_x, J_y, J_z . Эти операторы имеют коммутационные соотношения со знаком минус. Из процедуры построения J'_x, J'_y, J'_z , где существенно использовалась матрица вращения, делается вывод, что J'_x, J'_y, J'_z принадлежат молекулярной системе координат.

Вторая точка зрения на операторы углового момента базируется на теоретико-групповых представлениях [3, 4]. Операторы J_x, J_y, J_z суть базисные элементы алгебры $su(2)$, которые могут быть представлены матрицами, дифференциальными операторами и всегда имеют те же коммутационные соотношения в последовательности x, y, z ,

что и базисные элементы алгебры. Сдвиг из окрестности единичного элемента в окрестность точки $g(\alpha, \beta, \gamma)$ не изменяет коммутационных соотношений, что проверялось прямыми вычислениями [5]. Эти утверждения справедливы, если операторы принадлежат правому регулярному представлению. В случае левого регулярного представления операторы J'_x, J'_y, J'_z записываются в обратной последовательности z, y, x , и обладают при такой форме записи коммутационными соотношениями со знаком плюс. Если перейти к форме записи правого представления, то коммутационные соотношения для J'_x, J'_y, J'_z получают знак минус.

В задачах о квантовых волчках матричная техника возникает на стадии вычисления собственных значений вращательного гамильтониана, однако, матричные обозначения удобно ввести на ранней стадии решения задачи. Матричные обозначения удобны, если рассматриваются нижние вращательные состояния, когда размерность представляющих матриц небольшая. Применяемая здесь матричная техника основывается на определении d -функций как матричных элементов конечномерного неприводимого представления группы $SU(2)$ и операции поэлементного перемножения квадратных матриц одинаковой размерности. Волновая функция в виде конечной суммы d -функций с числовыми коэффициентами представляется как поэлементное произведение двух квадратных матриц, матрицы A числовых коэффициентов и матрицы D , состоящей из d -функций. Размерность матриц $(2J + 1)$, J – верхний индекс d -функции. Числовые коэффициенты стоят в матрице A на местах, которые занимают соответствующие им d -функции. Представление волновой функции в виде числовой матрицы A равносильно представлению ее в виде арифметического вектора длиной $(2J + 1) \cdot (2J + 1)$.

Далее многие положения иллюстрируются случаем молекулы воды, когда вращательное квантовое число $J = 2$. Например, волновая функция ψ уровня 2_{11} , проекция на ось Oz лабораторной системы координат $m = -1$, в традиционной записи и в матричном представлении

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(d^2_{-1,1} - d^2_{-1,-1}) \quad A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Матрицы A числовых коэффициентов пяти вращательных уровней $J = 2$ для всех возможных проекций $m = 2, 1, 0, -1, -2$ образуют ортогональный нормированный базис в линейном пространстве вещественных матриц размерности 5. Ортогональность и

нормировка матриц определены относительно операции поэлементного умножения с последующим суммированием элементов матрицы-произведения. Условия ортогональности и нормировка A -матриц равносильны таким же условиям в линейном пространстве арифметических векторов размерности 25.

Действие повышающего J_p и понижающего J_m операторов, образованных из дифференциальных операторов углового момента, на волновую функцию сводится к изменению нижних m, m' индексов d -функций и умножению d -функций на числовые множители [1]. Так как изменение индексов происходит на $\pm 1, 0$, то d -функции перемещаются на новые места в матрице представления, согласованно изменяя положение на одну строку или на один столбец, или оставаясь на прежнем месте. Взаимное расположение d -функций, которое характеризует исходную волновую функцию, остается неизменным. Вместе с d -функциями на новые места перемещаются числовые коэффициенты в A -матрице, сохраняя при этом перемещении взаимное расположение. Несложно показать, что матрицы $M(J_p), M(J_m)$, которые соответствуют операторам J_p, J_m , производят нужное преобразование A -матрицы, если перемножить A -матрицу и M -матрицы. Таким способом из рассмотрения можно вообще исключить d -функции, оставив операции только с A -матрицами. Покажем, что это утверждение справедливо, например, для ψ -функции уровня 2_{11} . Действие повышающего I^{+1} оператора на $d_{mm'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ в молекулярной системе координат [6]

$$I^{+1}d_{mm'}^j = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(j-m')(j+m'+1)}d_{mm'+1}^j$$

$$I^{+1}d_{-1,1}^2 = \sqrt{2}d_{-1,2}^2 I^{+1}d_{-1,-1}^2 = \sqrt{3}d_{-1,0}^2.$$

Матрица A , будучи умноженной справа на матрицу $M(I^{+1})$ повышающего оператора, дает тот же результат, что и вычисления с d -функциями.

$$M(I^{+1}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad A \cdot M(I^{+1}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Использование d -функций в качестве базисных векторов квантово-механической задачи придает векторам новое качество, которое не имеется в общем случае у базисных векторов линейного пространства. У векторов появляется место, которое они занимают в матрице конечномерного представления и два индекса как индикатор этого места.

Именно это свойство базисных векторов позволяет заменить вращательные волновые функции A -матрицами.

Покажем, что коммутационные соотношения операторов углового момента со знаком плюс или знаком минус зависят только от выбора матрицы вращения. Для этой цели удобно пользоваться антиэрмитовыми матрицами операторов J_x, J_y, J_z с тем, чтобы исключить дополнительную перемену знака, которая может возникнуть при переходе к эрмитовым матрицам [7]. Матрицы инфинитезимальных операторов J_x, J_y, J_z определяются как производные при $t = 0$ от матриц представления размерности $(2J + 1)$, $J = 2$, когда матрицы (прямое вращение) представляют однопараметрические подгруппы U_1, U_2, U_3 группы $SU(2)$. Этим подгруппам соответствуют подгруппы R_x, R_y, R_z группы $SO(3, R)$ вращений трехмерного пространства. Соответствие подгрупп объясняет название операторов и появление индексов x, y, z .

$$J_x = i \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & q & 0 & 0 \\ 0 & q & 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & q & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, J_y = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & q & 0 & 0 \\ 0 & -q & 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & -q & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, J_z = i \begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix},$$

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

Матрицы J_x, J_y, J_z удовлетворяют коммутационным соотношениям со знаком плюс в последовательности x, y, z . Обратная матрица представления группы $SU(2)$ получается из прямой транспонированием относительно второй диагонали с добавлением знака минус ко всем элементам, у которых сумма индексов равна нечетному числу. Такое же правило справедливо и для матриц инфинитезимальных операторов, матрицы J'_x, J'_y, J'_z обратного вращения отличаются от соответствующих матриц прямого вращения множителем (-1) . Матрицы J'_x, J'_y, J'_z обратного вращения удовлетворяют коммутационным соотношениям со знаком минус в последовательности x, y, z . Если пользоваться дифференциальными операторами, то матрица $R(\alpha, \beta, \gamma)$ перехода от операторов J_x, J_y, J_z к операторам J'_x, J'_y, J'_z в общем случае недиагональна и зависит от углов Эйлера. Упрощение матрицы перехода в рассматриваемом случае связано тем, что операторы полагаются в окрестности единичного элемента группы.

Операторы J_x, J_y, J_z коммутируют с операторами J'_x, J'_y, J'_z в том смысле, что результат действия операторов $J_a, J'_b, a, b = x, y, z$ на A -матрицу не зависит от того, в каком порядке эти действия выполняются. Объяснение основывается на том, что A -матрица

умножается слева на J_a и справа на J'_b так, что в общем случае имеется произведение $J_a \cdot A \cdot J'_b$. В силу ассоциативности умножения матриц $(J_a \cdot A) \cdot J'_b = J_a \cdot (A \cdot J'_b)$.

Группа $SO(3, R)$ и накрывающая ее группа $SU(2)$ имеют изоморфные алгебры Ли $so(3) \sim su(2)$ над полем действительных чисел. Эти алгебры суть линейные пространства, изоморфные трехмерному векторному пространству, поэтому имеется возможность наглядной интерпретации алгебраических построений с помощью векторов. Например, введение осей квантования в лабораторной и молекулярной системах координат. Оператору J_z , который является базисным вектором алгебры $so(3)$, сопоставляется единичный вектор e_z , направленный вдоль оси Oz , а оператору J'_z соответственно вектор e'_z вдоль оси O'_z . Если матрица, связывающая операторы двух систем координат, есть матрица вращения $R(\alpha, \beta, \gamma)$, то оси квантования имеют различные направления. В настоящем случае имеется единственное выделенное направление и общая ось квантования, так как $e'_z = -e_z$.

В квантовой теории углового момента используется алгебра $sl(2)$ над полем комплексных чисел. Три базисных элемента J_p, J_m, H этой алгебры строятся стандартным способом из операторов J_x, J_y, J_z и имеют коммутационные соотношения

$$J_p = \frac{1}{2}(J_y - iJ_x) \quad J_m = \frac{-1}{2}(J_y + iJ_x) \quad H = iJ_z$$

$$[H, J_p] = J_p \quad [H, J_m] = -J_m \quad [J_p, J_m] = \frac{1}{2}H. \quad (3)$$

Элементы алгебры действуют на A -матрицы слева. Например, для функции ψ примера (1), оператор J_p увеличивает на единицу квантовое число проекции на ось O'_z . Соответствующая ψ функции A -матрица является собственной функцией оператора H с собственным значением (-1) . Если строить алгебру из операторов J'_x, J'_y, J'_z , то получим изоморфную алгебру, элементы которой действуют на A -матрицы справа. Коммутационные соотношения для операторов J'_p, J'_m, H' совпадают с (3), если называть повышающим J'_p тот оператор, который коммутирует с H' со знаком плюс и стоит в третьем коммутаторе на первом месте. Соотношения между операторами имеют вид

$$J'_p = J_m \quad J'_m = J_p \quad H' = -H.$$

Действие операторов J_p, J'_p, J_m, J'_m на A -матрицу согласуется с тем, что первый индекс d -функции увеличивается снизу вверх, а второй индекс справа налево. Собственные значения оператора H' дают квантовые числа проекций на ось O'_z , которые множителем (-1) отличаются от значений второго индекса d -функции. Объясняется это тем, что ось

$O'z$ направлена противоположно оси Oz . Оператору I^{+1} из примера (1) соответствует оператор $M(I^{+1}) = \sqrt{2}J'_p$.

Две совокупности операторов углового момента, которые имеются в задачах о свободном вращении квантовых волчков, возникают из-за условия вращательной инвариантности. Вращательная инвариантность в задаче о движении, например, асимметричного волчка, проявляется, во-первых, в вырождении вращательных уровней по первому нижнему m индексу d -функции, во-вторых, в том, что движение волчка описывается одновременно операторами правого и левого сдвигов. Из левых операторов J'_x, J'_y, J'_z строится вращательный гамильтониан H , правые операторы J_x, J_y, J_z определяют проекции углового момента на оси лабораторной системы координат. Инвариантность гамильтониана H относительно вращений означает, что гамильтониан коммутирует с любым оператором вращений R лабораторной системы отсчета [8], в том числе и с инфинитезимальными

$$[J_a, h] = 0 \quad a = x, y, z.$$

В соответствии с положением настоящей работы о замене вращательных волновых функций A -матрицами, к каждому вращательному уровню энергии относится $2J + 1$ A -матриц. При вращении лабораторной системы координат эти A -матрицы преобразуются линейным образом по тому же закону, как это происходит с базисными векторами $|Jm\rangle$ пространства представления.

Следуя установившейся традиции, операторы J'_x, J'_y, J'_z были отнесены к молекулярной, операторы J_x, J_y, J_z – к лабораторной системам координат и матрица вращения R была выбрана прямой. При правой системе декартовых координат операторы J_x, J_y, J_z обладали коммутационными соотношениями со знаком плюс в последовательности x, y, z . Однако группы операторов можно поменять ролями, штрихованные операторы отнести к лабораторной, нештрихованные к молекулярной системам координат, матрицу вращения заменить на обратную R^{-1} , правую систему координат заменить на левую. Тогда штрихованные операторы будут иметь принятые для лабораторной системы коммутационные соотношения со знаком плюс в последовательности z, y, x . Такую возможность в перемене ролей операторов углового момента без изменения физической ситуации можно трактовать как двукратное вырождение свободного вращательного движения многоатомных молекул.

В заключение отметим, что операторы углового момента своим происхождением обязаны матрицам вращения, поэтому естественно операторы сопоставлять с матрицами вращения, а не с системами координат. Метод A -матриц, использованный в настоящей

работе, позволяет исключить операции на групповом пространстве, как то вращение на конечные углы и интегрирование на группе, оставив только бесконечно малые вращения в окрестности единичного элемента.

Автор выражает благодарность С. К. Борисову за многочисленные обсуждения предмета настоящей публикации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Биденхарн Л., Лаук Дж. Угловой момент в квантовой физике. М., Мир, 1984.
- [2] Van Vleck J. H. The coupling of angular momentum vectors in molecules. Rev. Mod. Phys., **23**, N 3, 213 (1951).
- [3] Барут А., Рончка Р. Теория представлений групп и ее приложения. М., Мир, 1980.
- [4] Лезнов А. Н., Савельев М. В. Групповые методы интегрирования нелинейных динамических уравнений. М., Наука, 1985.
- [5] Конюхов В. К. Препринт N 19 ИОФРАН, М., 1984.
- [6] Варшавич Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975.
- [7] Конюхов В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 1-2, 23 (1995).
- [8] Гибсон У., Поллард Б. Принципы симметрии в физике элементарных частиц. М., Атомиздат, 1979.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 1 марта 2001 г.