

УДК 539.19

БИНАРНОЕ ВРАЩЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ДИПОЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В. К. Конюхов

Построен вариант теории вращательного движения многоатомных молекул, который дополнительно содержит операцию инверсии трехмерного пространства. При переходе в состояние бинарного вращения происходит исчезновение из вращательного спектра поглощения молекулы линий, у которых нижний и верхний вращательные уровни имеют одинаковое квантовое число углового момента, что составляет примерно половину всех линий в спектре. Предсказывается уменьшение интенсивности поглощения на частотах остальных линий вращательного спектра за счет малой величины матричного элемента оператора дипольного момента.

В настоящей публикации предлагается новый вариант квантово-механической теории вращения многоатомных молекул. Общепринятая версия вращательного движения молекул, которая далее именуется свободным вращением, излагается в монографиях [1, 2] и не претерпела заметных изменений со времени ее опубликования [3].

Предпосылки к созданию нового варианта теории вращения молекул состоят в следующем.

Модель свободного вращения хорошо зарекомендовала себя в случае, когда вращающиеся молекулы находятся в газовой фазе небольшой плотности. Математический аппарат этой модели содержит две группы компонент углового момента J'_x, J'_y, J'_z и J_x, J_y, J_z , которые коммутируют между собой. Первая группа связывается с молекулярной системой координат, из компонент J'_x, J'_y, J'_z конструируется вращательный гамильтониан молекулы. Вторая группа компонент ассоциируется с лабораторной системой координат. Она находит свое применение при формулировке главного свойства модели свободного вращения: свойства вращательной инвариантности [4]. Это свойство состоит в

независимости вращательного гамильтониана, его собственных значений и собственных функций от вращения лабораторной системы координат на любые углы относительно любого направления в пространстве.

Модель свободного вращения многоатомной молекулы имеет особенность, которая наиболее четко проявляется в случае асимметричного волчка: вращательный гамильтониан не инвариантен относительно операции пространственной инверсии и его собственные функции не преобразуются должным образом при этой операции [5]. По этой причине разрешены дипольные радиационные переходы между вращательными уровнями молекулы с одинаковым значением углового момента, что не имеет места в атомных спектрах, где действует правило Лапорта (правило четности), запрещающее такие переходы. Правило четности есть следствие инвариантности атомной системы и уравнений Максвелла относительно преобразования инверсии [6].

Модель бинарного вращения молекулы (см. формулу (1)), напротив, обладает инвариантностью относительно операции инверсии. Это важное свойство делает модель совместимой с уравнениями Максвелла и разрешает использование электромагнитных полей любой конфигурации.

Если молекула обладает квадрупольным моментом, как, например, молекула воды, и находится в пространственно неоднородном электрическом поле, то вращательные уровни в случае бинарного вращения могут иметь дополнительную энергию. Электростатическая энергия квадрупольного момента остается неизменной при инверсии координат, так как квадрупольный момент содержит квадраты координат зарядов и производная электрического поля по координате четна по отношению к инверсии.

Инвариантность модели свободного вращения молекул относительно вращений лабораторной системы координат проявляется в том, что операторы J'_x, J'_y, J'_z и собственные функции гамильтониана могут быть заданы в любой точке на сфере S^3 с помощью углов Эйлера (α, β, γ) . Действие операторов углового момента сводится к бесконечно малым вращениям в окрестности этой точки. Эквивалентность точек на сфере S^3 применительно к задаче вращения многоатомной молекулы позволяет выбрать окрестность единичного элемента $(0, 0, 0)$ группы $SU(2)$. Однако, при таком выборе операторы следует заменить матрицами операторов, функции представить A -матрицами, которые образованы из коэффициентов разложения волновой функции по d -функциям. Такая программа реализована в [4, 5] и показана ее эквивалентность традиционному подходу с использованием произвольных точек на сфере S^3 . Углы Эйлера не несут смысловой нагрузки в задачах вращения многоатомных молекул, поэтому их исключение представляется

оправданным. Одновременно происходит упрощение математического аппарата в связи с переходом к матричному исчислению.

В модели бинарного вращения делается следующий шаг по исключению из описания вращения многоатомных молекул углов Эйлера и систем координат. Операторы угловых моментов представляются матрицами, функции представляются матрицами тензорных операторов. Согласно теореме Вигнера–Эккарта матричные элементы тензорных операторов инвариантны относительно вращения системы координат, так что они записываются одинаковым способом, в частности, в молекулярной и лабораторной системах координат [7]. Матрицы операторов углового момента также инвариантны относительно вращения координатной системы, поэтому вся задача о вращении многоатомной молекулы формулируется полностью инвариантным образом.

Вращательный гамильтониан. Построение гамильтониана следует начать с определения матриц J_x, J_y, J_z операторов углового момента в лабораторной системе координат. Они определяются как производные при $t = 0$ от матриц представления веса J группы $SU(2)$, когда матрицы (прямое вращение g) представляют однопараметрические подгруппы U_3, U_1 . Подгруппам U_3, U_1 соответствуют подгруппы R_z, R_x вращения относительно осей Oz, Ox трехмерного пространства группы $SO(3, R)$ [4]. В качестве примера приводятся антиэрмитовы матрицы J_x, J_z веса $J = 1$, третья матрица J_y получается коммутированием двух предыдущих.

$$J_x = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad J_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad J_z = i \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$[J_x, J_y] = J_z; \quad [J_y, J_z] = J_x; \quad [J_z, J_x] = J_y.$$

Антиэрмитовы матрицы удобны при вычислениях, переходить к эрмитовым матрицам следует в случаях, когда операторы углового момента трактуются как наблюдаемые. Операторы J_x, J_y, J_z действуют на произвольную матрицу A умножением справа на матрицу оператора.

Определим матрицы операторов J'_x, J'_y, J'_z углового момента в молекулярной системе координат, для чего следует выполнить операцию дифференцирования однопараметрических матриц, которые представляют обратное (g^{-1}) вращение. Однако, можно воспользоваться тем, что обратная матрица представления веса J (целое число) получается из прямой матрицы представления операцией реверсирования R . Эта операция

состоит из транспонирования прямой матрицы относительно второй диагонали с добавлением знака минус ко всем матричным элементам, у которых сумма индексов равна нечетному числу. Такое правило справедливо и для матриц операторов углового момента. Матрицы J_x, J_y симметричны относительно второй диагонали, так что матрицы операторов J'_x, J'_y получают знак минус за счет индексов. Диагональная матрица J_z антисимметрична относительно второй диагонали, за счет чего матрица оператора J'_z также получает знак минус

$$RJ_a = J'_a; J'_a = -J_a; a = x, y, z;$$

$$[J'_x, J'_y] = -J'_z; [J'_y, J'_z] = -J'_x; [J'_z, J'_x] = -J'_y.$$

Операторы J'_x, J'_y, J'_z действуют на произвольную матрицу A умножением слева на матрицу оператора. Коммутационные соотношения операторов J'_x, J'_y, J'_z имеют знак минус в правой части равенства, что характерно для молекулярной системы координат [8, 9]. Операция реверсирования R антисимметрична по отношению к операторам J_x, J_y, J_z и J'_x, J'_y, J'_z , она переводит матрицы операторов с одинаковым индексом друг в друга со знаком минус.

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 $J_a A J'_b$. В силу ассоциативности умножения матриц $(J_a A) J'_b = J_a (A J'_b)$.

Операция реверсирования R матриц представления связана с операцией инверсии I трехмерного векторного пространства. Доказательство этого имеется в [10], оно основывается на следующих рассуждениях. Если вращению (g) сопоставить единичный кватернион $g = s\mathbf{1} + \mathbf{i}x_1 + \mathbf{j}x_2 + \mathbf{k}x_3$, где $\mathbf{1}, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – кватернионные единицы, (x_1, x_2, x_3) – координаты трехмерного вектора, то вращению (g^{-1}) соответствует сопряженный кватернион $\bar{g} = s\mathbf{1} - \mathbf{i}x_1 - \mathbf{j}x_2 - \mathbf{k}x_3$, у которого координаты вектора получили знак минус. Следовательно, операции реверсирования R соответствует операция инверсии. Следует отметить, что преобразование инверсии происходит в четырехмерном пространстве, где располагается сфера S^3 .

Если матрица A симметрична ($RA = A$) или антисимметрична ($RA = -A$) относительно операции реверсирования, то она является матрицей тензорного оператора. Для

произведения таких матриц операция реверсирования аналогична операции транспонирования матричного произведения. В частности, выражение (1) имеет ту же симметрию по отношению к операции R , что и матрица A

$$\begin{aligned} R(A_1 A_2) &= (R A_2)(R A_1) \\ J_a A + A J'_a &= J_a A - A J_a = [J_a, A]; \quad a = x, y, z \\ R[J_a, A] &= [J_a, (R A)]. \end{aligned} \quad (1)$$

Инверсно-инвариантный гамильтониан H асимметричного волчка для случая бинарного вращения, где χ_1, χ_2, χ_3 – вращательные постоянные, записанный с помощью эрмитовых матриц $I_a = i J_a$ $a = x, y, z$,

$$H(A) = \chi_1 [I_x, [I_x, A]] + \chi_2 [I_y, [I_y, A]] + \chi_3 [I_z, [I_z, A]] \quad (2)$$

сохраняет симметрию матрицы A , следовательно, сам гамильтониан симметричен относительно операции реверсирования и операции инверсии.

Гамильтониан шарового волчка, где одновременно используются две группы компонент оператора углового момента, приводится в [11].

Матрицы тензорных операторов. Матрицы тензорных операторов (МТО) играют роль базисных матриц линейного пространства, где определен вращательный гамильтониан (2), из МТО строится матрица, которая диагонализует базис прямого произведения двух представлений группы $SU(2)$. Матричные элементы тензорных операторов [7] определяются с помощью коэффициентов Клебша–Гордона (КГ).

Совокупность $(2j+1)^2$ коэффициентов КГ вида $(j m_1 j_2 m_2 | j m_3)$, где j, j_2 фиксированы $0 \leq j_2 \leq 2j$, возможно расположить в виде матрицы, для чего следует установить связь между индексами m, n строк и столбцов матрицы, которые нумеруют места в таблице, и параметрами m_1, m_3 коэффициентов КГ.

Нумерация мест в таблице (матрице) такая же, как в матрице представления веса j группы $SU(2)$. Место с наибольшими значениями индексов $m = n = j$ расположено в левом верхнем углу таблицы, индекс строки m убывает сверху вниз, индекс столбца n убывает слева направо. На диагоналях матрицы, которые параллельны главной диагонали, расположены места с постоянным значением $m - n$ (индекс диагонали).

В матрице тензорного оператора T_g^k степени k , индекса q ($-k \leq q \leq k$) расстановка коэффициентов КГ по местам в таблице происходит по варианту, когда m_3 получается номером строки, m_1 – номером столбца. В этом варианте индекс диагонали

$m - n$ совпадает с параметром m_2 коэффициента КГ и индексом q компоненты оператора ($m - n = m_2 = q$).

Соотношение между матричным элементом тензорного оператора и коэффициентом КГ устанавливается формулой

$$(jm|T_q^k|jn) = (jnkq|jm), \quad (3)$$

где приведенный матричный элемент [7] полагается равным единице. Матрицы тензорных операторов (МТО) имеют отличные от нуля элементы на главной диагонали $q = 0$ либо на симметрично расположенных диагоналях ($+q$ – верхняя диагональ, $-q$ – нижняя диагональ). Сумма квадратов (4) матричных элементов МТО имеет одинаковое значение для компонент тензора, как следствие соответствующей суммы [12] коэффициентов КГ:

$$\sum_{m_1 m_3} (jm_1 kq | jm_3)^2 = (2j + 1)/(2k + 1). \quad (4)$$

Если МТО используются в качестве базисных матриц пространства, где действует гамильтониан, то МТО имеют одну диагональ $q = 0$ либо две диагонали ($+q, -q$). В этом случае обозначение матрицы содержит три индекса, первый индекс k – степень тензора, второй индекс q компоненты оператора, третий индекс p, m обозначает знак, с которым матричные элементы $-q$ компоненты входят в матрицу. Фигурными скобками с индексами в дальнейшем обозначаются матрицы.

Матрицы тензорных операторов ортогональны и нормированы относительно операции (*) поэлементного перемножения элементов матриц с последующим суммированием [4]. Такая нормировка эквивалентна нормировке арифметических векторов в пространстве размерности $(2j + 1)^2$. Примером тензорных матриц $j = 1, k = 1$ являются матрицы операторов углового момента с точностью до числовых множителей:

$$\langle 11p \rangle = -J_y/\sqrt{2}; \quad \langle 11m \rangle = iJ_x/\sqrt{2}; \quad \langle 10 \rangle = iJ_z/\sqrt{2}.$$

Остальные 3 матрицы $j = 1, k = 2$ приводятся для справки ниже за исключением единичной матрицы $\langle 00 \rangle$ и матриц с индексом m , которые легко получить из матриц с индексом p

$$\langle 22p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \langle 21p \rangle = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad \langle 20 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Матрицы тензорных операторов преобразуются при операции реверсирования R согласно простому правилу, матрицы симметричны, если k четное, и антисимметричны при нечетном k . Согласно принятым обозначениям мест в таблице, транспозиция матрицы относительно второй диагонали переставляет индексы у матричных элементов и изменяет их знаки на противоположные. Относительно такой операции коэффициенты КГ имеют следующую симметрию:

$$(jm_1j_2m_2|jm_3) = (-1)^{j_2+m_2}(j - m_3j_2m_2|j - m_1).$$

Так как при операции R матричные элементы умножаются на $(-1)^{m_2}$, то остается только множитель $(-1)^{j_2} = (-1)^k$.

Матрицы тензорных операторов классифицируются по представлениям группы D'_2 с вдвое большим числом элементов, чем группа D_2 при свободном вращении молекулы [10]. Расширение группы связано с появлением операции инверсии, которой не было раньше. Следствия из увеличения числа типов волновых функций применительно к свободному вращению обсуждаются в [10].

Определим операцию симметрии МТО, которая требуется для классификации по представлениям группы D'_2 . Эта операция V одновременной перестановки строк и столбцов матрицы. Операция V есть преобразование подобия, при котором преобразуемая матрица умножается справа и слева на матрицу с единицами на второй диагонали. Операцию V применительно к МТО можно интерпретировать как вращение $R_{x\pi}$ на угол π относительно оси Ox .

В случае свободного вращения молекулы в [4] использовались A -матрицы с одной строкой или одним столбцом как эквивалент волновой вращательной функции. Вращение $R_{x\pi}$ в этом случае было представлено матрицей с единицами на второй диагонали. Симметрия A -матрицы определялась по множителю ± 1 , который приобретала A -матрица, если A -матрицу из одной строки умножить справа, A -матрицу из одного столбца умножить слева на матрицу $R_{x\pi}$. Операция V является естественным обобщением операции $R_{x\pi}$ на случай, когда переставляются одновременно строки и столбцы МТО.

Аналогичное рассуждение справедливо для операции умножения МТО на множитель $(-1)^q$ как обобщение операции $R_{z\pi}$, так как умножение МТО справа и слева на матрицу $R_{z\pi}$ равносильно появлению у МТО общего множителя $(-1)^q$.

Для перечисления типов МТО (представлений группы) удобно выделить три порождающих элемента D'_2 , которые при перемножении дают все остальные элементы

группы. Для этих элементов, операций R, V и умножения на $(-1)^q$, следует указать, на какой из двух возможных множителей $+1$ или -1 умножаются МТО при этих операциях (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

R	V		$(-1)^q$		Представление
	$R_{x\pi}$	$R_{z\pi}$	$R_{y\pi}$		
1	1	1	1		A
1	-1	1	-1		B_1
1	-1	-1	1		B_2
1	1	-1	-1		B_3
-1	1	1	1		A'
-1	-1	1	-1		B'_1
-1	-1	-1	1		B'_2
-1	1	-1	-1		B'_3

Матричное представление группы D'_2 , в частности матрицами 3×3 , имеет своим следствием преобразования инверсии и вращений $I, R_{x\pi}, R_{y\pi}, R_{z\pi}$ в трехмерном векторном пространстве. Если молекула, для которой строится теория бинарного вращения, обладает элементами пространственной симметрии, которая выражается операциями $I, R_{x\pi}, R_{y\pi}, R_{z\pi}$, то пространственная симметрия молекулы порождает дополнительную классификацию МТО, связанную с формой молекулы и направлением ее дипольного момента.

Проведем в качестве примера дополнительную классификацию МТО для молекулы воды, у которой имеется три элемента симметрии: ось вращения $O'y$ на угол π и две плоскости симметрии, которые лежат на осях $O'x, O'y$ и $O'z$, дипольный момент молекулы направлен по оси $O'y$. Дополнительная классификация используется при образовании спиновых модификаций молекулы воды, когда следует разделить все МТО на симметричные и антисимметричные по отношению к операции вращения $R_{y\pi}$ или к операции отражения в плоскости $O'y, O'z$, так как эти операции переставляют пространственные координаты протонов в молекуле воды. Симметричные МТО принадлежат парамодификации молекулы, антисимметричные МТО принадлежат ортомодификации (см. табл. 2, 3).

Таблицы 2, 3 предназначены для сравнения бинарного и свободного вращения молекулы воды на примере нижних вращательных уровней молекулы.

Т а б л и ц а 2

Уровень	Энергия	Бинарное		Свободное	
2 ₂₀	λ_1	$c_1\langle 22p \rangle + c_2\langle 20 \rangle$	A	$c_1\psi_m + c_2d_{m0}^2$	A
2 ₁₁	$\chi_1 + 4\chi_2 + \chi_3$	$\langle 21m \rangle$	B ₂	$d_{m1}^2 - d_{m-1}^2$	B ₂
2 ₀₂	λ_2	$c_2\langle 22p \rangle - c_1\langle 20 \rangle$	A	$c_2\psi_m - c_1d_{m0}^2$	A
1 ₁₁	$\chi_1 + \chi_3$	$\langle 11p \rangle$	B' ₂	$d_{n1}^1 + d_{n-1}^1$	B ₂
0 ₀₀	0	$\langle 00 \rangle$	A	d_{00}^0	A

$$-2 \leq m \leq 2 \quad -1 \leq n \leq 1$$

$$\lambda_1 = a + b; \quad \lambda_2 = a - b; \quad q = \lambda_1 - 3(\chi_1 + \chi_2); \quad \psi_m = (d_{m2}^2 + d_{m-2}^2)/\sqrt{2}$$

$$a = 2(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3); \quad b = 2\sqrt{(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)^2 - 3(\chi_1\chi_2 + \chi_2\chi_3 + \chi_1\chi_3)}$$

$$c_1 = q/\sqrt{q^2 + 3(\chi_1 - \chi_2)^2}; \quad c_2 = \sqrt{3}(\chi_1 - \chi_2)/\sqrt{q^2 + 3(\chi_1 - \chi_2)^2}.$$

В первой колонке приводятся обозначения вращательных уровней (и собственных функций свободного вращения) для случая сплюснутого асимметричного волчка [13], когда молекулярным осям координат $O'x, O'y, O'z$ соответствуют вращательные постоянные $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$.

Разделение вращательных уровней на симметричные и антисимметричные производилось относительно операции V и операции $R_{y\pi}$. Во второй колонке приводятся собственные значения гамильтониана (общие для бинарного и свободного вращения). Собственные МТО вращательного гамильтониана (2) приводятся в третьей колонке. В последней колонке для сравнения приводятся собственные волновые функции волчка (без нормирующих множителей) для случая свободного вращения молекулы. Первый нижний индекс d -функций относится к одной из вырожденных функций. Классификация собственных функций свободного вращения производится по представлениям группы D_2 , которым соответствуют операции

$$R_{x\pi}d_{mm'}^J = (-1)^J d_{m-m'}^J; \quad R_{z\pi}d_{mm'}^J = (-1)^{m'} d_{mm'}^J.$$

Символы представлений свободного вращения приводятся в последней колонке. Собственные МТО классифицируются по представлениям группы D_2' (четвертая колонка).

При составлении таблиц 2, 3 предполагалось для бинарного вращения $j = 1$, поэтому разрешенные степени тензорного оператора $k = 0, 1, 2$ (первый индекс в обозначениях МТО). На значении $k = 2$ последовательность вращательных уровней энергии бинарного вращения заканчивается. Это связано с тем, что исчерпаны все базисные МТО,

общим числом $(2j + 1)^2 = 1 + 3 + 5 = 9$. Чтобы получить большие значения k , следует положить $j > 1$. Индекс k совпадает с квантовым числом оператора квадрата углового момента в случае свободного вращения. Такое совпадение не случайно, оно следует из анализа операторов Казимира [14].

Т а б л и ц а 3

Уровень	Энергия	Бинарное	Свободное
2 ₂₁	$4\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$	$\langle 21p \rangle$ B_3	$d_{m1}^2 + d_{m-1}^2$ B_3
2 ₁₂	$\chi_1 + \chi_2 + 4\chi_3$	$\langle 22m \rangle$ B_1	$d_{m2}^2 - d_{m-2}^2$ B_1
1 ₁₀	$\chi_1 + \chi_2$	$\langle 10 \rangle$ B'_1	d_{n0}^1 B_1
1 ₀₁	$\chi_2 + \chi_3$	$\langle 11m \rangle$ B'_3	$d_{n1}^1 - d_{n-1}^1$ B_3

$$-2 \leq m \leq 2 \quad -1 \leq n \leq 1.$$

Следующая особенность бинарного вращения в том, что уровни энергии не вырождены, все уровни одиночные, если фиксировано одно определенное значение j . Если j может принимать последовательность значений $j = 1, 2, 3, \dots, n$, то появляется вырождение. Наибольшее вырождение, равное n , у основного вращательного состояния молекулы $\langle 00 \rangle$. Для $k = 2n$ уровни становятся снова одиночными.

Матрица взаимодействия. В случае свободного вращения молекулы существуют очевидные аргументы, позволяющие сделать заключение, что матрица $SO(3, R)$, точнее ее элементы a_{mn} , действующие как операторы, правильно передают дипольное взаимодействие молекулы с внешним электрическим полем [5]. С их помощью устанавливаются правила отбора и вероятности радиационных дипольных переходов в многоатомных молекулах, предсказывается число компонент и величина расщепления вырожденных вращательных уровней молекулы в постоянном электрическом поле. И первое, и второе подтверждается обширными спектроскопическими наблюдениями.

В настоящей работе делается предположение, что в случае бинарного вращения дипольное и квадрупольное взаимодействие молекулы с внешним полем формулируется также с помощью матричных элементов матрицы $SO(3, R)$.

Использование МТО в случае бинарного вращения с методической точки зрения представляется оправданным, так как замена волновых функций A -матрицами для случая свободного вращения была показана в [5]. Квадраты матричных элементов дипольных переходов между вращательными уровнями, вычисленные с помощью A -матриц, оказались в хорошем согласии с такими же величинами, вычисленными традиционным способом с помощью волновых функций.

Если в случае свободного вращения используются вращательные волновые функции ψ , которые являются линейными комбинациями функций $d_{mm'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$, то элементы a_{mn} представляют собой тоже линейные комбинации функций $d_{mm'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$. Действие оператора a_{mn} на функцию ψ состоит в образовании алгебраического произведения $a_{mn}\psi$. Так как каждое из произведений $d_{mm'}^l d_{nn'}^j$ можно разложить в ряд КГ, то произведение $a_{mn}\psi$ снова является линейной комбинацией d -функций. Эту линейную комбинацию можно разложить на части, пропорциональные вращательным волновым функциям. Коэффициенты пропорциональности в этом разложении являются, по определению, матричными элементами оператора a_{mn} .

Если линейные комбинации, с которыми производятся операции, содержат большое число членов, то удобно перейти к матричной форме записи и матричным операциям. Наиболее известный случай алгебраических преобразований с участием матричных методов реализуется, когда сомножителями являются неприводимые представления группы $SU(2)$.

Матричные элементы операторов a_{mn} в форме алгебраических выражений для случая свободного вращения молекулы имеются в [5], там же содержатся общие формулы, которые устанавливают правило трансформирования исходной A -матрицы вращательного уровня под действием операторов a_{mn} . В настоящей работе приводится матричное соотношение (5), которое устанавливает соответствие между элементами a_{mn} матрицы $SO(3, R)$ и операторами по тому, как операторы действуют на произвольную, квадратную A -матрицу размерности $(2j + 1)$, например, матрицу тензорного оператора. Числовой множитель k_j зависит от размерности матриц: для $j = 1$, $k_j = -1/2$, $j = 2$, $k_j = -1/6$.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow k_j \begin{bmatrix} J_x A J_x & J_x A J_y & J_x A J_z \\ J_y A J_x & J_y A J_y & J_y A J_z \\ J_z A J_x & J_z A J_y & J_z A J_z \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Существенное различие в правилах отбора для бинарного вращения по сравнению со свободным вращением молекулы состоит в запрете переходов между уровнями с одинаковым значением квантового числа j углового момента (первый индекс в обозначении МТО). Комбинируют вращательные уровни, если j отличаются на единицу так, как это имеет место для дипольных радиационных переходов в атомных спектрах. Это правило отбора объясняется существованием понятия четности у волновой функции энергетического уровня по отношению к пространственной инверсии [15].

Радиационные переходы без изменения j в случае свободного вращения составляют примерно половину всех дипольных переходов во вращательном спектре молекулы. Эти переходы имеют, как правило, меньшую частоту, чем переходы с изменением j , поэтому разрежение вращательного спектра в случае бинарного вращения наиболее ярко должно проявиться в низкочастотной части спектра в виде "укорочения низкочастотного хвоста".

Имеется также существенное различие в величине матричных элементов операторов μ_x, μ_y, μ_z для случая бинарного вращения по сравнению со свободным вращением. Матричные элементы бинарного вращения систематически меньше соответствующих элементов свободного вращения. Квадраты матричных элементов оператора μ_y для некоторых переходов приводятся в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Переход	Частота	Бинарное		Свободное
		$j = 1$	$j = 2$	
$2_{11} \rightarrow 3_{22} \langle 21m \rangle \rightarrow \langle 32m \rangle$	$3(\chi_1 + \chi_3)$		1/28	5/3
$1_{10} \rightarrow 2_{21} \langle 10 \rangle \rightarrow \langle 21p \rangle$	$3\chi_1 + \chi_3$	1/16	7/240	3/2
$1_{01} \rightarrow 2_{12} \langle 11m \rangle \rightarrow \langle 22m \rangle$	$\chi_1 + 3\chi_3$	1/16	7/240	3/2
$0_{00} \rightarrow 1_{11} \langle 00 \rangle \rightarrow \langle 11p \rangle$	$\chi_1 + \chi_3$	1/24	1/72	1

Главная причина различия в величине матричных элементов состоит в том, что квадрат матричного элемента свободного вращения является суммой по всем разрешенным переходам между магнитными подуровнями и трем компонентам оператора дипольного момента [5]. В то же время вращательные уровни бинарного вращения не вырождены, и компонента дипольного момента всего одна. Например, переход $1_{01} \rightarrow 2_{12}$ свободного вращения содержит 15 слагаемых. В пересчете на одно слагаемое квадраты матричных элементов свободного и бинарного вращений оказываются вполне сопоставимыми по величине.

Есть еще одна особенность, которая отличает бинарное вращение от свободного и которая связана с действием внешних полей на молекулу. Для бинарного случая электрические поля должны быть сильными, такими, чтобы взаимодействие с ними можно было считать взаимодействием с классическим объектом (измерением), при котором происходит "проектирование на подпространство состояний" и фиксируется тем самым состояние квантовой системы [16]. Фиксирование происходит в тот момент, когда из трех возможных представлений $j + 1, j, j - 1$, которые возникают при умножении

МТО на оператор a_{mn} , сохраняется только представление j , а два других отбрасываются. В случае свободного вращения учитываются все три представления.

В случае бинарного вращения изменяется интерпретация операторов по сравнению со свободным вращением молекулы. Использование тензорных операторов и МТО означает, что имеют дело с конечномерными представлениями простой комплексной алгебры $sl(2)$.

При свободном вращении молекулы во вращательном гамильтониане используются операторные представления вещественной алгебры $su(2)$, базисным вектором алгебры e_1, e_2, e_3 сопоставляются компоненты J'_x, J'_y, J'_z углового момента.

Появление алгебры $sl(2)$ и ее представлений в задаче о свободном вращении молекулы происходит вместе с появлением внешнего электрического поля и как следствие этого оси квантования. Вводится классификация $2j + 1$ компонент (состояний) вращательного уровня по проекции на ось квантования. До появления внешнего поля вращательный уровень был $(2j + 1)$ -кратно вырожден. При классификации состояний используются представления алгебры $sl(2)$, ее повышающий и понижающий операторы.

В случае бинарного вращения структура алгебры $sl(2)$ закладывается с самого начала в математический аппарат. Матрицы тензорных операторов или линейные комбинации МТО, которые соответствуют вращательным уровням энергии, являются элементами представлений алгебры $sl(2)$. Действие операторов углового момента сводится к коммутированию их с МТО.

Например, матричная алгебра Ли, которая соответствует состояниям с $j = 1$ свободного вращения, имеет размерность $(2j + 1)^2 = 9$, разлагается на три представления алгебры $sl(2)$ размерностью 5, 3, 1. Представление размерностью 3 изоморфно алгебре $sl(2)$, говорят, что алгебра $sl(2)$ вложена в пространство представлений [14].

Работа поддержана РФФИ, проект N 99-02-1686.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1959.
- [2] Gordy W. and Cook R. L. Microwave molecular spectra. John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [3] Hainer R. M., Cross P. C., and King G. W. J. Chem. Phys., **17**, 826 (1949).
- [4] Конюхов В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 5, 18 (2001).
- [5] Конюхов В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 6, 34 (2001).

- [6] Ф у щ и ч В. И., Н и к и т и н А. Г. Симметрия уравнений квантовой механики, М., Наука, 1990.
- [7] F a n o U. and R a s a h G. Irreducible tensorial sets, Academic Press, New York, 1959.
- [8] Б и д е н х а р н Л., Л а у к Дж. Угловой момент в квантовой физике, М., Мир, 1984.
- [9] К о н ю х о в В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 1 – 2, 23 (1995).
- [10] К о н ю х о в В. К. Теоретико-групповой аспект квантовой теории вращательного движения многоатомных молекул, Труды ИОФАН, М., Наука, 12, 110 (1988).
- [11] Б а р у т А., Р о н ч к а Р. Теория представлений групп и ее приложения, М., Мир, т. 2 (1980).
- [12] В а р ш а л о в и ч Д. А., М о с к а л е в А. Н., Х е р с о н с к и й В. К. Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975.
- [13] З а р Р. Теория углового момента, М., Мир, 1993.
- [14] Л е з н о в А. Н., С а в е л ь е в М. В. Групповые методы интегрирования нелинейных динамических уравнений. М., Наука, 1985.
- [15] W i g n e r E. P. Göttinger Nachr., 374 (1928).
- [16] С а д б е р и А. Квантовая механика и физика элементарных частиц. М., Мир, 1989.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 19 февраля 2002 г.