

УДК 539.19

## ОБМЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

В. К. Конюхов

*Обосновывается существование нового типа вращения двухатомной молекулы с идентичными ядрами, при котором ядра периодически обмениваются друг с другом своими пространственными координатами. При обменном вращении электронная оболочка молекулы сохраняет свою ориентацию в пространстве. Обменное вращение рассматривается как частный случай свободного вращения молекулы. Анализируется эксперимент по спонтанному комбинационному рассеянию лазерного излучения на молекулах водорода, помещенных в жидкую воду (D. G. Taylor, H. L. Strauss, J. Chem. Phys. 90(2), 1989). Показывается, что интенсивность рассеянного света и распределение его по стоковым компонентам соответствует предположению об обменном вращении молекул водорода в жидкости.*

Вращательное движение двухатомной молекулы существенно отличается от вращения многоатомной нелинейной молекулы, так как существует совокупность вращений (I), которые не изменяют ориентацию молекулы в пространстве. Это объясняется существованием оси симметрии бесконечно высокого порядка, которая проходит через ядра молекулы. Вращения относительно этой оси на произвольный угол и есть те вращения, которые не влияют на ориентацию молекулы в пространстве.

В случае гомоядерных двухатомных молекул с тождественными ядрами существует еще совокупность вращений (II), которые изменяют направление оси симметрии молекулы в пространстве на прямо противоположное и одновременно переставляют идентичные ядра в молекуле. Это вращения на угол  $\pi$  относительно осей, перпендикулярных осям симметрии молекулы и проходящих через центр инерции. Вращения типа (I) и (II) являются преобразованиями симметрии молекулы водорода.

Вращательное движение молекулы водорода, которое здесь называется обменным, связано с вращениями типа (II). Вращение молекул рассматривается в приближении Борна–Оппенгеймера, когда во вращательном движении участвуют только ядра атомов. Ядра трактуются как массивные точечные объекты.

Теория вращательного движения двухатомных молекул излагается во многих руководствах по квантовой механике и в книгах, посвященных двухатомным молекулам, как задача о вращении жесткой гантели (например, [1 – 3]). С математическими понятиями, которые будут использованы в этой работе, можно ознакомиться в [4, 5].

Исследование обменного вращения приобретает смысл, когда окружающее молекулу пространство нельзя считать изотропным и однородным на расстояниях порядка размера молекулы, например, когда молекула находится в жидкости, в адсорбированном состоянии или внутри нанотрубки. При традиционном рассмотрении задачи о вращении двухатомной молекулы волновые функции ( $Y$ -функции) определяются на сфере  $S^2$  и соответствуют случаю свободного вращения в изотропном пространстве. Если в трехмерном пространстве появляются потенциальные барьеры по угловым переменным, то вращение молекулы изменяет свой характер и становится заторможенным.

Волновые функции ( $\Sigma$ -функции) вращений типа (II) определяются на сфере  $S^3$ , поэтому они отделены от трехмерного пространства, и потенциальные барьеры не могут повлиять на обменное вращение. Более того, низшее вращательное состояние обменного вращения не есть состояние неподвижности молекулы. Оно соответствует угловому моменту, равному единице, при котором обмен тождественными ядрами происходит с частотой  $\nu = h/I$ , обратно пропорциональной моменту инерции молекулы  $I$ .

*Традиционная трактовка вращения молекулы водорода (свободное вращение).* Существование оси симметрии бесконечно высокого порядка у двухатомной молекулы заставляет разделить элементы группы вращений  $SU(2)$  на две части по их действию на ориентацию молекулы. Элементы одной части при действии на фигуру молекулы не изменяют ее ориентации в пространстве, элементы другой части, наоборот, изменяют направление оси симметрии молекулы. Математическая структура, которая описывает сортировку элементов группы  $SU(2)$  по этому признаку, носит название разбиения на правые классы смежности [4].

Пусть  $\Theta$  – какая-либо ориентация молекулы в пространстве, и действие  $\Theta h$  всех вращений  $h \in H$  (подгруппа в  $SU(2)$ , оператор вращения действует справа) не изменяет направления оси симметрии молекулы  $\Theta h = \Theta$ . Покажем, что действие  $\Theta w$  всех элементов  $w \in W$  правого класса смежности  $W$  по подгруппе  $H$  приводит к одному и

тому же изменению в ориентации молекулы. Обозначим  $\Theta w_1$  новую ориентацию, которая возникла в результате действия какого-либо элемента (представителя)  $w_1$  класса  $W$ . Любой другой элемент  $w \in W$  того же класса создаст ориентацию  $\Theta w$ , но  $w = hw_1$  и  $\Theta w = (\Theta h)w_1 = \Theta w_1$ , так что ориентация оказывается такой же, какую создает элемент-представитель (ЭП). Равенство  $w = hw_1$  выражает фундаментальное свойство вращений одного класса смежности, состоящее в том, что любые два элемента одного класса переходят друг в друга при умножении слева на некоторый элемент подгруппы  $H$ .

Приведенное выше рассуждение показывает, что в случае двухатомной молекулы следует иметь дело не с отдельными элементами группы вращений, но с целыми совокупностями вращений, которые объединяются в классы эквивалентности по их действию на ориентацию молекулы.

Представление элементов  $g \in SU(2)$  в виде произведения трех матриц позволяет реализовать разбиение на классы в наглядной форме

$$g = \begin{vmatrix} \exp(i\alpha/2) & 0 \\ 0 & \exp(-i\alpha/2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \cos(\beta/2) & \sin(\beta/2) \\ -\sin(\beta/2) & \cos(\beta/2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \exp(i\gamma/2) & 0 \\ 0 & \exp(-i\gamma/2) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Пусть левая матрица в (1) представляет элемент  $h = g(\alpha, 0, 0)$  подгруппы  $H$ , и переменная  $\alpha$  параметризует элементы этой подгруппы. Произведение двух других матриц при фиксированных параметрах  $(\beta, \gamma)$  является представителем  $w_1 = g(0, \beta, \gamma)$  правого класса смежности  $W(\beta, \gamma)$ . Все остальные элементы этого класса получаются из  $w_1$  умножением слева на все элементы подгруппы  $H$ . Множество классов смежности и ЭП параметризуются двумя угловыми переменными  $(\beta, \gamma)$ , которые совпадают с координатами точки на сфере  $S^2$  в трехмерном пространстве.

Здесь следует остановиться на интерпретации вращений, когда приходится иметь дело не с отдельными элементами  $g \in SU(2)$ , но с совокупностями вращений (классами смежности). По классической механике всякое вращение тела относительно неподвижной оси представляет собой непрерывное изменение положения тела в пространстве, которое можно разделить на бесконечно малые шаги и представить его как непрерывный процесс перемещения из начального положения в конечное. В нашем случае такому вращению соответствуют элементы  $h \in H$ , принадлежащие однопараметрической подгруппе. Непрерывность этого процесса выражается в непрерывности угла вращения.

По-другому следует интерпретировать вращения, собранные в классы смежности. Согласно отображению Хопфа всем вращениям одного класса соответствует некоторая точка  $P'$  на  $S^2$ , так как вращения одного класса перемещают точку  $P$  на северном полюсе  $S^2$  в положение  $P'$  (Приложение A). Это перемещение изображающей точки уже не является непрерывным процессом, но представляет собой одномоментное исчезновение изображающей точки  $P$  на северном полюсе и возникновение ее в некоторой точке  $P'$  сферы. Никакого постепенного непрерывного во времени движения от  $P$  к  $P'$  в этом случае нет.

Эта интерпретация вращений, собранных в классы смежности, возникла в результате расслоения группы вращений. С этой точки зрения перемещения изображающей точки из северного полюса на южный полюс и обратно, которые соответствуют обменному вращению, качественно ничем не отличаются от других перемещений изображающей точки.

Выясним, как разбиение на классы оказывается на представлениях группы  $SU(2)$  конечномерными матрицами. Представление размерностью  $(2j+1)^2$ , где  $j = 0, 1, 2, 3, \dots$  – квантовое число оператора  $J^2$  (b1) квадрата углового момента, имеет матричными элементами  $D$ -функции Вигнера [7]

$$D_{m m'}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha)d_{m m'}^j(\beta)\exp(-im'\gamma). \quad (2)$$

Так как класс смежности  $W(\beta, \gamma)$  определяется параметрами  $(\beta, \gamma)$ , то модифицированные  $D$ -функции будут соответствовать вращениям целого класса, если эти функции не зависят от выбора элемента подгруппы  $H$ , другими словами, от значения параметра  $\alpha$ . Из явного вида  $D$ -функций в правой части (2) следует, что требуемое условие заведомо выполняется, если индекс  $m = 0$ . Функции Вигнера, расположенные на центральной строке матрицы, с индексами  $(0, m')$ , выражаются через сферические функции  $Y_{lm}(\beta, \gamma)$ , определенные на сфере  $S^2$ .

Общепринятая трактовка вращательного движения двухатомной молекулы содержит предположение о том, что вращательный гамильтониан  $H$  молекулы пропорционален оператору  $J^2$  квадрата углового момента, исходя из классического выражения для энергии  $E$  вращения гантели

$$E = \frac{J^2}{2I}, \quad H = \frac{1}{2I}J^2.$$

Сферические функции, как собственные функции оператора  $J^2$  (b2), являются вращательными волновыми функциями молекулы параводорода (четные значения числа  $j$ )

и ортовородора (нечетные значения числа  $j$ ).

В настоящей работе используются операторы  $H$  трех видов, когда оператор  $H$  определен на множестве  $D$ -функции ( $b1$ ) или  $Y$ -функций ( $b2$ ) и когда он применяется к базисным функциям ( $b3$ ) представлений группы  $SO(4)$  (Приложение  $B$ ).

*Обменное вращение молекулы водорода.* Определим, пользуясь геометрическими соображениями, те вращения, которые представляют протоны в молекуле водорода. Если молекулу расположить относительно координатной системы  $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$  так, чтобы ось симметрии была направлена по вектору  $\mathbf{i}$ , то каждое вращение вида  $(0, 0, \cos(\theta_1), \sin(\theta_1))$  ( $\Sigma$ -вращение,  $\theta_2 = \theta_3 = \pi/2$ ) производит необходимое перемещение (см. Приложение A). Эти вращения параметризуются только одним углом  $\theta_1$  сферической системы координат на  $S^3$ , который определяет направление оси вращения в плоскости  $(\mathbf{j}, \mathbf{k})$  (Приложение A ( $a1$ )).

Совокупность  $\Sigma$ -вращений можно получить из (1), если сделать следующие подстановки угловых переменных:  $\alpha/2 = 0$ ,  $\beta/2 = \pi/2$ ,  $\theta_1 = (-1/2)\gamma$ . Совокупность  $\Sigma$ -вращений получается за счет резкого сокращения множества доступных молекуле вращений. Отбираются только те элементы  $g \in SU(2)$ , у которых параметр  $\beta/2 = \pi/2$ . Вращение относительно оси  $\mathbf{j}$  с произвольным углом  $\beta/2$  смешает протоны и электронную оболочку молекулы из их первоначального положения, и только при  $\beta/2 = \pi/2$  положение протонов и электронной оболочки после вращения совпадают с исходной ориентацией в пространстве. Совокупности  $\Sigma$ -вращений соответствует одна точка  $(-1, 0, 0)$  на сфере  $S^2$ . Это означает, что все  $\Sigma$ -вращения принадлежат одному классу смежности с элементом-представителем  $\mathbf{j}$  (Приложение A ( $a2$ )).

Элементы  $g \in SU(2)$  можно представить унитарными  $2 \times 2$  матрицами, которые, в свою очередь, определяются двумя комплексными числами  $z_1$ ,  $z_2$ . Число  $z_1$  определяет подгруппу  $H$ , число  $z_2$  соответствует  $\Sigma$ -вращениям. Имеется соответствие между  $z_1$ ,  $z_2$  и координатами точки на  $S^3$ , и общий вид элементов  $\Sigma$ -вращений становится следующим:

$$g = \begin{vmatrix} 0 & z_2 \\ -\bar{z}_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & X_2 + iX_1 \\ -X_2 + iX_1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & \exp(-i\gamma/2) \\ -\exp(i\gamma/2) & 0 \end{vmatrix} \quad (3)$$

В каждом представлении веса  $j$  группы  $SU(2)$  имеется 2 матричных элемента, которые зависят только от  $z_2$ , они располагаются на концах побочной диагонали. Аналитические выражения матричных элементов находятся как частные случаи  $D$ -функций (2) с угловыми переменными  $\alpha = 0$ ,  $\beta = \pi$ ,  $\gamma/2 = -\theta_1$

$$\begin{aligned} D_{j,-j}^j &= (\exp(-i\gamma/2))^{2j}, & D_{j,-j}^j &= (X_2 + iX_1)^{2j}, \\ D_{-j,j}^j &= (\exp(i\gamma/2))^{2j}, & D_{-j,j}^j &= (X_2 - iX_1)^{2j}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь, в отличие от традиционного похода, следует рассматривать как целые, так и полуцелые значения  $j$ . Каждый вращательный уровень энергии двукратно вырожден. Среди представлений  $\Sigma$ -вращений отсутствует основное вращательное состояние  $j = 0$ , так как совокупность  $\Sigma$ -вращений не содержит единичного элемента группы. Низшее вращательное состояние имеет квантовое число  $j = 1/2$ .

Появление полуцелых значений  $j$  объясняется только способом получения функций (4). Расхождение с положением о том, что вращательное квантовое число  $j$  должно быть числом целым, устраняется следующим способом. Функции (4), как частный случай  $D$ -функций, утратили основное свойство всех матричных элементов представления веса  $j$  быть собственными функциями оператора  $J^2$  (b1) с собственным значением  $j(j+1)$ . Это произошло в тот момент, когда угловая переменная  $\beta$  получила фиксированное значение. Функции (4) оказываются собственными функциями  $J^2$  (b3) с собственным значением  $k_1(k_1+1)$ , где  $k_1 = 2j$ . Из этого следует, что функции (4) являются базисными векторами представления группы  $SO(4)$ . Соотношение между представлениями групп  $SU(2)$  и  $SO(4)$  рассматривается в [6] и там же обосновывается положение о том, что квантовое число  $j$  оператора  $J^2$  удваивается при переходе от представлений группы  $SU(2)$  к представлениям группы  $SO(4)$ .

*Комбинационное рассеяние света молекулами водорода при обменном вращении.* Получение спектра КР рассеяния на газообразном водороде в стоковой области представляет собой традиционную задачу спектроскопии. Сейчас молекула водорода используется в качестве тестового объекта, с помощью которого определяется характер межмолекулярных взаимодействий в жидкости.

В работе [8] приводятся две спектрограммы КР, одна из них получена, когда кювета заполнялась газообразным водородом, другая – когда молекулы водорода находятся в воде. Концентрация рассеивающих молекул поддерживалась одинаковой за счет внешнего давления газообразного водорода. Второй спектр получался методом вычитания из полного спектра рассеяния воды и водорода спектра рассеяния молекул жидкой воды.

Обращает на себя внимание сильно изрезанный контур спектра водорода в воде по сравнению с газообразным водородом, что может свидетельствовать о малой интенсивности рассеиваемого излучения во втором случае.

Возможно рассчитать распределение интенсивности рассеянного света по компонентам спектра в случае газообразного образца при следующих предположениях.

В предположении об изотропии физического пространства, где вращается молекула, вводятся две системы координат: молекулярная и лабораторная. Ориентация лабораторной системы связана с молекулярной системой произвольным вращением. Это означает, что все направления в пространстве доступны и равновероятны.

В молекулярной системе эллипсоид поляризации представляется диагональной матрицей из-за аксиальной симметрии молекулы. На главной диагонали стоят поляризуемости вдоль оси симметрии молекулы  $\alpha_{zz} = 0.99 \text{ \AA}^3$  и в поперечном направлении  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0.69 \text{ \AA}^3$  [9]. Из матричных элементов строится тензор поляризуемости, компоненты которого преобразуются при вращениях как базисные вектора представления веса 2, размерности 5 группы  $SU(2)$ . В молекулярной системе координат отлична от нуля только одна компонента  $T_0$  тензора

$$T_0 = (1/\sqrt{6})(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) = 0.245 \text{ \AA}^3.$$

В лабораторной системе координат появляются пять компонент тензора поляризации. Все они дают вклад в вероятность перехода молекулы при КР.

Далее перечисляются предположения, которые обычно делаются при вычислении вероятности переходов. Предполагается, что операторы поляризации действуют независимо один от другого, что переходы между вырожденными состояниями вращательных уровней происходят независимо, так что следует суммировать квадраты матричных элементов, и что эти состояния имеют одинаковую населенность

$$\sum_{m=-j}^j \sum_{n=-2}^2 | \langle Y_{j+2,m+n} | T_{2,n} | Y_{j,m} \rangle |^2 = (2j+5) \cdot \langle 2,0; j,0 | 2,j (j+2),0 \rangle^2. \quad (5)$$

При этих допущениях сумма квадратов вычисляется по формуле (5). Величина суммы зависит только от  $j$  начального вращательного уровня. Численно сумма примерно одинакова для всех переходов и равна 4 – 5 единицам.

Концентрация молекул водорода на вращательных уровнях определяется в соответствии с Больцмановским распределением с  $T = 300 \text{ K}$ . В статистической сумме учитывается вырождение вращательных уровней и существование спиновых модификаций, за счет которых вращательные уровни ортовородора получают дополнительное трехкратное вырождение.

Относительная интегральная интенсивность КР по спектру при свободном вращении молекул с нормировкой на переход  $1 \rightarrow 3$  приводится в табл. 1. Из сравнения расчетных значений с экспериментальными данными для свободного вращения следует, что ни одна из трех компонент спектра в пределах ошибок эксперимента не совпадает с расчетным значением, так что модель вращения молекулы водорода в условиях изотропной среды с образованием спиновых модификаций не годится для описания опытных данных.

Таблица 1

Переход	Свободное вращение	Обменное вращение	Смесь	Эксперимент ( $H_2$ в $H_2O$ )
$0 \rightarrow 2$	0.234	0	0.46	$0.5 \pm 0.1$
$1 \rightarrow 3$	1.0	1.0	1.0	1.0
$2 \rightarrow 4$	0.198	0.206	0.23	$0.15 \pm 0.03$
$3 \rightarrow 5$	0.177	0.027	0.1	$0.09 \pm 0.01$

Напротив, расчетное распределение интенсивности по компонентам спектра совпадает с распределением КР на молекулах водорода в газе в пределах точности измерений площади под контуром линии по приведенному в статье графику. Это утверждение справедливо для переходов  $0 \rightarrow 2$  и  $1 \rightarrow 3$ . Переходы  $2 \rightarrow 4$  и  $3 \rightarrow 5$  имеют слишком малую амплитуду, чтобы выполнить необходимую обработку контура линии.

Аналогично можно рассчитать распределение интенсивности рассеянного света по компонентам спектра в случае, когда молекула водорода находится в окружении молекул воды и совершает обменное вращение.

При расчете интенсивности необходимо сделать следующие предположения. В первую очередь следует отказаться от изотропии среды, в которой находится молекула, поэтому остается только молекулярная система координат. Уровни энергии оказываются такими же, как для свободного вращения, так как гамильтониан пропорционален оператору квадрата углового момента, и коэффициентом пропорциональности служит обратная величина момента инерции молекулы.

Волновые функции, собственные функции гамильтониана, зависят только от двух координат  $X_2, X_1$  (4) на  $S^3$ . Каждый вращательный уровень дважды вырожден в соответствии с тем, плюс или минус стоит перед координатой  $X_1$  в скобке. Среди вращательных функций нет функции, которая соответствует нулевому значению квантового

числа  $k$ . Эту особенность можно объяснить следующим образом. В случае представления каждого элемента группы  $SU(2)$  единицей операция умножения становится коммутативной и исчезает содержательное понятие класса смежности. Некоммутативность возникает только при представлении элементов группы  $SU(2)$  матрицами, что происходит, начиная с представления  $k = 1$ . По этой причине самому нижнему по энергии вращательному состоянию соответствует функция с показателем  $k = 1$ .

Оператор поляризации  $X_2^2 \cdot 0.69 \text{ \AA}^3$  выбирается из тех соображений, чтобы он разрешал переходы между уровнями с числами  $k$  и  $k + 2$ . Здесь число  $k$  выполняет роль квантового числа  $j$  при свободном вращении.

Сумма квадратов матричных элементов для случая обменного вращения вычисляется при тех же предположениях о независимости переходов между подуровнями нижнего и верхнего вращательных уровней и о равенстве концентрации молекул на подуровнях, какое делалось в случае свободного вращения.

Маленькое значение суммы квадратов матричных элементов (примерно в 1000 раз меньше, чем для свободного вращения) объясняется тем, что оператор поляризации всего один, а не пять как в случае свободного вращения. Вырождение вращательных уровней всего 2 раза, а не 3–5 раз как при свободном вращении. При вычислении матричных элементов оператора поляризации интегрируются высокие степени тригонометрических функций, они также уменьшают сумму за счет малого числового множителя.

Предполагается далее, что распределение молекул по вращательным уровням больцмановское с  $T = 300 \text{ K}$ . Спиновые модификации при обменном вращении не образуются из-за того, что вращательные и спиновые функции принадлежат представлениям различных групп, так что принятого для свободного вращения деления молекул на параводород и ортовородород здесь нет.

Относительное распределение интенсивности по компонентам спектра КР для обменного вращения приводится в табл. 1. Из сравнения расчетного распределения с экспериментальным следует, что только обменное вращение не способно объяснить опытные данные. В частности, из-за того, что в спектре обменного вращения отсутствует переход  $0 \rightarrow 2$ , тогда как в спектре рассеяния молекулами водорода в воде эта компонента вторая по интенсивности.

Выход из этого положения следует искать, предположив, что наблюдаемое рассеяние вызывается не только молекулами водорода в окружении молекул воды, но в спектре присутствует рассеяние от небольшого числа молекул водорода, которые совершают свободное вращение. Эти молекулы могут находиться на поверхности жидкости или

стенок кюветы в адсорбированном виде и внутри пузырьков газа, которые всегда имеются в объеме жидкости.

Наилучшее согласие с опытными данными удается получить при концентрации свободно вращающихся молекул 0.4%, так что общий состав среды по молекулам водорода, от которых исходит рассеянное изучение, составляет 99.6% с обменным типом вращения и 0.4% свободно вращающихся молекул (табл. 1, смесь). Предполагается также, что свободно вращающиеся молекулы не образуют спиновых модификаций, поэтому вращательные уровни не имеют дополнительного вырождения за счет ядерных спиновых моментов.

Итак, рассмотрен неизвестный ранее тип вращения двухатомной молекулы с тождественными ядрами, который наглядно можно себе представить как обмен пространственными координатами ядер внутри молекулы при неподвижной электронной оболочке молекулы в приближении Борна–Оппенгеймера. Такое пространственное перемещение ядер становится возможным за счет резкого сокращения множества вращений (элементов группы  $SU(2)$ ), которые доступны молекуле. Разрешенные вращения образуют один класс смежности по подгруппе вращений относительно оси симметрии молекулы.

Обменное вращение можно рассматривать как частный случай свободного вращения, однако при переходе к обменному вращению возникают существенные изменения. Вращательные волновые функции перемещаются с двумерной сферы в физическом пространстве на трехмерную сферу и как следствие этого исчезают потенциальные барьеры для обменного вращения, которые существуют для свободного вращения, если молекула находится в неоднородной анизотропной среде. Все вращательные функции принадлежат представлениям группы  $SO(4)$  и по этой причине не образуют спиновых изомеров. При свободном вращении спиновые изомеры могут образовываться, так как спиновые функции ядер и вращательные функции принадлежат представлениям одной и той же группы  $SU(2)$ . Волновым функциям обменного вращения свойственно двукратное вырождение, они сохраняют деление на четные и нечетные по значению квантового числа углового момента (здесь число  $k$ ), которое существует для функций свободного вращения по числу  $j$ . Уровни энергии при обменном вращении начинаются с первого возбужденного состояния  $k = 1$ .

Тезис о том, что следует изменить трактовку вращательного движения в случае многоатомных молекул в неоднородной, анизотропной среде, обсуждается в [6], обменное вращение молекулы водорода используется в [10].

Перестановка протонов, как необходимая операция для появления спиновых изомеров, обычно обсуждается без конкретного физического механизма, с помощью которого эта перестановка становится возможной. Предполагается, что происходит перемещение протонов в пространстве с взаимным обменом мест, в результате чего первый протон оказывается в том месте электронной оболочки молекулы, который занимал до перестановки второй протон и наоборот.

Одним из механизмов, производящих такой обмен, является туннелирование через потенциальный барьер, разделяющий места, где находятся протоны. Этот механизм для свободной молекулы водорода представляется маловероятным из-за большой величины потенциального барьера.

Другой возможный механизм сводится к вращению ядерного остова молекулы на угол  $\pi$  относительно осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы и проходящих через центр инерции, т.е обменному вращению молекулы водорода.

*Приложение A. Классы смежности, расслоение Хопфа.* Элементы группы  $SU(2)$ , они же точки на сфере  $S^3$ , удобно определять координатами  $(X_4, X_3, X_2, X_1)$ ,  $X_4^2 + X_3^2 + X_2^2 + X_1^2 = 1$ , которые записываются в том же порядке, что и кватернионные единицы  $\mathbf{1}, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ . Кватернионные единицы образуют базис в евклидовом пространстве  $R_4$ , мнимые кватернионы  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  образуют базис подпространства  $R_3$ .

Интерпретация координат на  $S^3$  применительно к вращениям следующая: координаты  $X_3, X_2, X_1$  задают направление оси вращения (вектор  $X_3\mathbf{i} + X_2\mathbf{j} + X_1\mathbf{k}$ ) в пространстве  $R_3$ , координата  $X_4$  определяет угол  $\theta$  вращения согласно соотношению  $\cos(\theta/2) = X_4$  [11].

Сферическая система координат на  $S^3$  позволяет выделять совокупности вращений, если фиксировать одну или несколько угловых переменных

$$\begin{aligned} X_1 &= \sin(\theta_3) \sin(\theta_2) \sin(\theta_1) & X_3 &= \sin(\theta_3) \cos(\theta_2), \\ X_2 &= \sin(\theta_3) \sin(\theta_2) \cos(\theta_1) & X_4 &= \cos(\theta_3), \\ 0 \leq \theta_3 &\leq \pi & 0 \leq \theta_2 &\leq \pi & 0 \leq \theta_1 &\leq 2\pi. \end{aligned} \quad (a1)$$

Например, если положить  $\theta_2 = 0$ , то получаются элементы подгруппы  $H \ni h = (\cos(\theta_3), \sin(\theta_3), 0, 0)$ .

Расслоению группы  $SU(2)$  соответствует отображение Хопфа  $S^3 \rightarrow S^2$ , когда каждому классу смежности на сфере  $S^3$  соответствует точка на сфере  $S^2$

$$(x_3, x_2, x_1) = (X_4^2 + X_3^2 - X_2^2 - X_1^2, 2(-X_4X_1 + X_3X_2), 2(X_4X_2 + X_3X_1)). \quad (a2)$$

Координаты на  $S^2$  записываются в той же последовательности  $(x_3, x_2, x_1)$ , что координаты точки на  $S^3$ . Можно проверить, что координатам  $(x_3, x_2, x_1)$  соответствуют точки сферы  $S^2$ , т.е.  $x_3^2 + x_2^2 + x_1^2 = 1$ .

*Приложение B. Вращательный гамильтониан двухатомной молекулы и оператор квадрата углового момента.* Оператор энергии  $H$  вращения двухатомной молекулы отличается от оператора  $J^2$  квадрата углового момента скалярным множителем  $1/2I$ , который обратно пропорционален моменту  $I$  инерции молекулы. Вращательные волновые функции являются собственными функциями оператора  $J^2$  с собственным значением  $j(j+1)$ . Оператор имеет различные аналитические выражения в зависимости от того, на каком множестве функций он определяется.

Вычисление собственного значения оператора  $J^2$  (b1) на  $D$ -функциях дает правильное значение  $j(j+1)$ , если  $D$ -функция имеет в качестве переменных все три угла  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Функции определены на сфере  $S^3$

$$-J^2 = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} + \frac{\cos(\beta)}{\sin(\beta)} \frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{1}{\sin(\beta)^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - 2\cos(\beta) \frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\gamma} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} \right). \quad (b1)$$

Если число угловых переменных сокращается до двух  $(\beta, \gamma)$ , как в случае  $Y$ -функций, оператор  $J^2$  приобретает вид (b2) и имеет правильное собственное значение. В этом случае функции определены на сфере  $S^2$

$$-J^2 = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} + \frac{\cos(\beta)}{\sin(\beta)} \frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{1}{\sin(\beta)^2} \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2}. \quad (b2)$$

В случае  $\Sigma$ -функций остается только одна угловая переменная  $(\gamma)$ . Экспоненциальная функция от  $i\gamma$  имеет в качестве вещественных аргументов две координаты  $X_2, X_1$  на комплексной плоскости  $(j, k)$ . Оператор  $J^2$  (b3) определен на множестве полиномов от переменных  $X_3, X_2, X_1$  и выражается через операторы компонент углового момента

$$J^2 = \sum_{k=1}^3 2X_k \frac{\partial}{\partial X_k} - \sum_{(i,j,k)} (X_i^2 + X_j^2) \frac{\partial^2}{\partial X_k} + \sum_{(i,j)} 2X_i X_j \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} \quad (b3)$$

$$(i, j, k) = (123), (231), (312) \quad (i, j) = (12), (23), (31).$$

Собственные функции оператора  $J^2$  (b3) с индексами  $(k_0, k_1, \mp k_2)$  являются базисными векторами представлений группы  $SO(4)$ . Собственные значения  $k_1(k_1+1)$  оператора  $J^2$  (b3) выражаются через второй индекс функций. Так как  $\Sigma$ -функции имеют три одинаковых индекса  $k_0 = k_1 = |k_2|$ , то существует только одно квантовое число  $k_1$ , связанное с оператором  $J^2$  (b3), которое полностью определяет эти функции [12].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б о у м А. Квантовая механика, М., Мир, 1990.
- [2] Г е р ц б е р г Г. Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
- [3] M i z u s h i m a M a s a t a k a. The Theory of rotating diatomic molecules, Jon Wiley and Sons, New York, Sydney, Toronto, 1975.
- [4] П о н т р я г и н Л. С. Непрерывные группы, Гос.изд.тех-теор.лит., М., 1954.
- [5] Д у б р о в и н Б. А., Н о в и к о в С. П., Ф о м е н к о А. Т. Современная геометрия, методы и приложения, М., Наука, 1986.
- [6] К о н ю х о в В. К. Квантовая электроника, **33**, № 11, 1022 (2003).
- [7] 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.
- [8] T a y l o r D a v i d G and S t r a u s s H e r b e r t L. J. Chem. Phys., **90**(2), 768 (1989).
- [9] В е р е щ а г и н А. Н. Поляризуемость молекул, М., Наука, 1980.
- [10] К о н ю х о в В. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 3, 35, 2005.
- [11] L y o n s D. W. Mathematics magazine, **76**, № 2, 87 (2003).
- [12] В и л е н к и н Н. Я. Специальные функции и теория представлений групп, М., Наука, 1965.

Институт общей физики  
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 13 ноября 2006 г.