

Собственные значения первого члена — это обычная вращательная энергия (103,4), а второй член дает несущественную постоянную, не зависящую от вращательного квантового числа. Последний же член в (104,8) дает исковую энергию кориолисова расщепления колебательного уровня. Собственные значения величины  $J$  вычисляются обычным образом; она может иметь (при заданном  $J$ ) три различных значения (соответствующих значениям вектора  $l + J$ , равным  $J + 1$ ,  $J - 1$ ,  $J$ ). В результате найдем

$$E_{\text{кор}}^{(J+1)} = -\frac{\hbar^2}{I} \zeta J, \quad E_{\text{кор}}^{(J-1)} = \frac{\hbar^2}{I} \zeta (J + 1), \quad E_{\text{кор}}^{(J)} = \frac{\hbar^2}{I} \zeta. \quad (104,9)$$

### § 105. Классификация молекулярных термов

Волновая функция молекулы представляет собой произведение электронной волновой функции, волновой функции колебательного движения ядер и вращательной волновой функции. О классификации и типах симметрии этих функций в отдельности мы уже говорили. Теперь остается рассмотреть вопрос о классификации молекулярных термов в целом, т. е. о возможной симметрии полной волновой функции.

Ясно, что задание симметрии всех трех множителей по отношению к тем или иным преобразованиям определяет также и симметрию произведения по отношению к этим же преобразованиям. Для полной характеристики симметрии состояния надо еще указать поведение полной волновой функции при одновременной инверсии координат всех частиц (электронов и ядер) в молекуле. Состояние называют *отрицательным* или *положительным*, смотря по тому, меняет ли волновая функция свой знак или остается неизменной при этом преобразовании <sup>1)</sup>.

Необходимо, однако, иметь в виду, что характеристика состояния по отношению к инверсии имеет смысл только для молекул, не обладающих стереоизомерами. Наличие стереоизомерии означает, что при инверсии молекула принимает конфигурацию, которая никаким поворотом в пространстве не может быть совмещена с исходной (молекулы «правой» и «левой» модификаций вещества) <sup>2)</sup>. Поэтому волновые функции, получающиеся друг из друга при инверсии, при наличии стереоизомерии относятся по существу к различным молекулам и сравнивать их не имеет смысла <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Мы пользуемся, как это принято, той же неудачной терминологией, что и для двухатомных молекул (§ 86).

<sup>2)</sup> Для возможности наличия стереоизомерии необходимо, чтобы молекула не обладала никаким элементом симметрии, связанным с отражением (центр инверсии, плоскость симметрии, зеркально-поворотная ось).

<sup>3)</sup> Строго говоря, квантовая механика всегда приводит к отличной от нуля вероятности перехода из одной модификации в другую. Однако эта вероятность, связанная с переходом ядер через барьер, крайне мала.

Мы видели в § 86, что у двухатомных молекул спин ядер оказывает существенное косвенное влияние на схему молекулярных термов, определяя кратности их вырождения, а в некоторых случаях вовсе запрещая уровни той или иной симметрии. То же самое имеет место у многоатомных молекул. Однако здесь исследование вопроса значительно сложнее и требует применения методов теории групп в каждом конкретном случае.

Идея метода заключается в следующем. Полная волновая функция должна содержать, наряду с координатной частью (которую мы до сих пор только и рассматривали), также и спиновый множитель, являющийся функцией от проекций спинов всех ядер на какое-либо выбранное направление в пространстве. Проекция  $\sigma$  спина ядра пробегает  $2i + 1$  значений ( $i$  — спин ядра); давая всем  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$  ( $N$  — число атомов в молекуле) все возможные значения, получим всего  $(2i_1 + 1)(2i_2 + 1) \dots (2i_N + 1)$  различных значений спинового множителя. При каждом преобразовании симметрии те или другие ядра (одинакового сорта) меняются местами, и если представлять себе значения спинов «остающимися на местах», то преобразование будет эквивалентно перестановке значений спинов между ядрами. Соответственно различные спиновые множители будут преобразовываться друг через друга, осуществляя, таким образом, некоторое (вообще говоря, приводимое) представление группы симметрии молекулы. Разлагая его на неприводимые части, мы тем самым найдем возможные типы симметрии спиновой волновой функции.

Для характеров  $\chi_{\text{сп}}(G)$  представления, осуществляемого спиновыми множителями, легко написать общую формулу. Для этого достаточно заметить, что при преобразовании не меняются только те спиновые множители, в которых меняющиеся местами ядра имеют одинаковые  $\sigma_a$ ; в противном случае один спиновый множитель переходит в другой и ничего не дает для характера. Имея в виду, что  $\sigma_a$  пробегает  $2i_a + 1$  значений, находим, что

$$\chi_{\text{сп}}(G) = \prod (2i_a + 1), \quad (105,1)$$

где произведение берется по группам атомов, меняющихся друг с другом местами при данном преобразовании  $G$  (по одному множителю в произведении от каждой группы).

Нас, однако, интересует не столько симметрия спиновой функции, сколько симметрия координатной волновой функции (речь идет о симметрии по отношению к перестановкам координат ядер при неизменных координатах электронов). Но эти симметрии непосредственно связаны друг с другом тем, что полная волновая функция должна оставаться неизменной или менять знак при перестановке каждой пары ядер, подчиняющихся соответственно статистике Бозе или Ферми (другими словами, должна умножаться на  $(-1)^{2i}$ , где  $i$  — спин переставляемых ядер). Вводя соответству-

ющий множитель в характеры (105,1), мы получим систему характеров  $\chi(G)$  представления, содержащего в себе все неприводимые представления, по которым преобразуются координатные волновые функции:

$$\chi(G) = \prod (2i_a + 1)(-1)^{2i_a} (n_a - 1) \quad (105,2)$$

( $n_a$  — число ядер в каждой группе ядер, меняющихся друг с другом местами при данном преобразовании). Разлагая это представление на неприводимые части, мы получим возможные типы симметрии координатных волновых функций молекулы вместе с кратностями вырождения соответствующих уровней энергии (здесь и ниже речь идет о вырождении по отношению к различным спиновым состояниям системы ядер)<sup>1)</sup>.

Каждый тип симметрии состояний связан с определенными значениями суммарных спинов групп эквивалентных ядер в молекуле (т. е. групп ядер, меняющихся друг с другом местами при каких-либо преобразованиях симметрии молекулы). Связь эта не взаимно однозначна: каждый тип симметрии состояний может осуществляться, вообще говоря, с различными значениями спинов групп эквивалентных ядер. Установление этой связи в каждом конкретном случае тоже возможно с помощью методов теории групп.

Рассмотрим в качестве примера молекулу типа асимметричного волчка — молекулу этилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  (рис. 43, ж, группа симметрии  $D_{2h}$ ). Верхний индекс у химического символа указывает, к какому изотопу относится ядро; такое указание необходимо, поскольку ядра различных изотопов могут обладать различным спином. В данном случае спин ядра  $^1\text{H}$  равен половине, а ядро  $^{12}\text{C}$  не имеет спина. Поэтому надо рассматривать только атомы водорода.

Выберем систему координат, как указано на рис. 43, ж (ось  $z$  перпендикулярна к плоскости молекулы, ось  $x$  направлена по ее оси). Отражение в плоскости  $\sigma(xy)$  оставляет все атомы на местах, а остальные отражения и повороты меняют атомы водорода парно местами. По формуле (105,2) получаем следующие характеры представления:

$$\frac{E \sigma(xy) \sigma(xz) \sigma(yz)}{16 \ 16} \frac{I \ C_2(z) \ C_2(y) \ C_2(x)}{4 \ 4 \ 4 \ 4}.$$

Разлагая это представление на неприводимые части, найдем, что в нем содержатся следующие неприводимые представления группы  $D_{2h}$ :  $7A_g$ ,  $3B_{1g}$ ,  $3B_{2g}$ ,  $3B_{3g}$ . Цифра указывает на кратность, с которой данное неприводимое представление входит в приводи-

<sup>1)</sup> О кратности вырождения уровня в этой связи часто говорят, как о его ядерном статистическом весе (ср. примечание на стр. 393).

мое; эти числа и являются ядерными статистическими весами уровней соответствующей симметрии<sup>1)</sup>.

Полученная классификация состояний молекулы этилена относится к симметрии полной (координатной) волновой функции, содержащей электронную, колебательную и вращательную части. Обычно, однако, представляет интерес подходить к этим результатам с другой точки зрения. Именно, зная возможные симметрии полной волновой функции, можно непосредственно найти, какие вращательные уровни возможны (и с какими статистическими весами) при том или другом заданном электронном и колебательном состоянии.

Рассмотрим, например, вращательную структуру низшего колебательного уровня (колебания не возбуждены) нормального электронного терма, предполагая электронную волновую функцию нормального состояния полностью симметричной (что имеет место практически для всех многоатомных молекул). Тогда симметрия полной волновой функции по отношению к поворотам вокруг осей симметрии совпадает с симметрией вращательной волновой функции. Сопоставляя с полученными выше результатами, мы приходим, следовательно, к выводу, что у молекулы этилена вращательные уровни типов  $A$  и  $B_1$  (см. § 103) положительны и имеют статистические веса 7 и 3, а уровни типов  $B_2$  и  $B_3$  отрицательны и имеют статистический вес 3.

Как и у двухатомных молекул (см. конец § 86), ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами, переходы между состояниями молекулы этилена с различной ядерной симметрией практически не имеют места. Поэтому молекулы, находящиеся в этих состояниях, ведут себя как различные модификации вещества, так что этилен  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  имеет четыре модификации с ядерными статистическими весами 7, 3, 3, 3. В этом заключении существенно, что состояния с различной симметрией относятся к различным уровням энергии (интервалы между которыми велики по сравнению с энергией взаимодействия ядерных спинов). Оно несправедливо поэтому для таких молекул, у которых существуют состояния различной ядерной симметрии, относящиеся к одному и тому же вырожденному уровню энергии.

Рассмотрим еще один пример — молекулу аммиака  $^{14}\text{N}^1\text{H}_3$  типа симметричного волчка (рис. 41, группа симметрии  $C_{3v}$ ). Спин ядра  $^{14}\text{N}$  равен 1, спин  $^1\text{H}$  — половине. С помощью формулы (105,2) находим характеры интересующего нас представления группы  $C_{3v}$ :

$$\frac{E \quad 2C_3 \quad 3C_2}{24 \quad 6 \quad -12}$$

<sup>1)</sup> Установление связи симметрии состояний со значениями суммарного спина четырех ядер Н в молекуле этилена — см. задачу 1.

Оно содержит следующие неприводимые представления группы  $C_{3v}$ :  $12A_2$ ,  $6E$ . Таким образом, возможны уровни двух типов; их ядерные статистические веса равны 12 и  $6^1$ ).

Вращательные уровни симметричного волчка классифицируются (при данном  $J$ ) по значениям квантового числа  $k$ . Рассмотрим, как и в предыдущем примере, вращательную структуру нормального электронного и колебательного состояний молекулы  $NH_3$  (т. е. предполагаем электронную и колебательную волновые функции полностью симметричными). При определении симметрии вращательной волновой функции надо иметь в виду, что имеет смысл говорить о ее поведении лишь по отношению к поворотам вокруг осей. Поэтому плоскости симметрии заменяем перпендикулярными им осями симметрии второго порядка (отражение в плоскости эквивалентно повороту вокруг такой оси вместе с последующей инверсией). В данном случае, следовательно, надо рассматривать вместо  $C_{3v}$  изоморфную с ней точечную группу  $D_3$ .

Вращательные волновые функции с  $k = \pm |k|$  при повороте  $C_3$  вокруг вертикальной оси третьего порядка умножаются на  $e^{\pm 2\pi i |k|/3}$ , а при повороте  $U_2$  вокруг горизонтальной оси второго порядка переходят друг в друга, осуществляя таким образом двумерное представление группы  $D_3$ . При  $|k|$ , не кратном трем, это представление неприводимо — представление  $E$ . Представление группы  $C_{3v}$ , соответствующее полной волновой функции, получится умножением характера  $\chi(U_2)$  на  $+1$  или  $-1$ , смотря по тому, является ли терм положительным или отрицательным. Но поскольку в представлении  $E$  имеем  $\chi(U_2) = 0$ , то в обоих случаях мы получаем снова то же представление  $E$  (на этот раз уже как представление группы  $C_{3v}$ , а не  $D_3$ ). Имея в виду полученные выше результаты, заключаем, таким образом, что при  $|k|$ , не кратном трем, возможны как положительные, так и отрицательные уровни с ядерными статистическими весами, равными 6 (уровни с симметрией полной координатной волновой функции типа  $E$ ).

При  $|k|$ , кратном трем (но отличном от нуля), вращательные функции осуществляют представление (группы  $D_3$ ) с характерами

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3U_2 \\ \hline 2 & 2 & 0 \end{array}.$$

Это представление приводимо и разбивается на представления  $A_1$ ,  $A_2$ . Для того чтобы полная волновая функция относилась к пред-

<sup>1</sup>) Термам симметрии  $A_2$  соответствует суммарный спин ядер водорода, равный  $3/2$ , а термам  $E$  — спин  $1/2$ .

Отметим, что наличие среди неприводимых представлений двумерного представления  $E$  не означает дополнительного вырождения уровней энергии молекулы. Это — проявление перестановочного вырождения, о котором говорилось в § 63.

ставлению  $A_2$  группы  $C_{3v}$ , вращательный уровень  $A_1$  должен быть отрицательным, а  $A_2$  — положительным. Таким образом, при отличном от нуля кратном трем  $|k|$  возможны как положительные, так и отрицательные уровни с ядерными статистическими весами, равными 12 (уровни типа  $A_2$ ).

Наконец, проекция момента  $k = 0$  соответствует всего одна вращательная функция, осуществляющая представление с характеристиками <sup>1)</sup>

$$\frac{E \quad 2C_3 \quad 3U_2}{1 \quad 1 \quad (-1)^J}.$$

Для того чтобы полная волновая функция имела симметрию  $A_2$ , ее поведение по отношению к инверсии должно, следовательно, определяться множителем  $-(-1)^J$ . Таким образом, при  $k = 0$  уровни с четным (нечетным)  $J$  могут быть только отрицательными (положительными); статистический вес в обоих случаях равен 12 (уровни типа  $A_2$ ).

Суммируя эти результаты, получаем следующую таблицу возможных состояний при различных значениях квантового числа  $k$  для нормального электронного и колебательного терма молекулы  $^{14}\text{N}^1\text{H}_3$  (+ и — обозначают положительные и отрицательные состояния):

	(+)	(-)
$ k $ не кратно трем	$6E$	$6E$
$ k $ кратно трем	$12A_2$	$12A_2$
$k = 0 \begin{cases} J \text{ четно,} \\ J \text{ нечетно} \end{cases}$	$12A_2$	$12A_2$

При заданных  $J$  и  $k$  уровни энергии молекулы  $\text{NH}_3$  оказываются, вообще говоря, вырожденными (см. также таблицу для  $\text{ND}_3$  в задаче 3). Это вырождение частично снимается в силу своеобразного эффекта, связанного с уплощенной формой молекулы аммиака и небольшой массой атомов водорода. Путем сравнительно небольшого вертикального перемещения атомов в этой молекуле может осуществиться переход между двумя конфигурациями, получающимися друг из друга зеркальным отражением в плоскости, параллельной основанию пирамиды (рис. 44). Эти переходы приводят к расщеплению уровней, причем разделяются положительные и отрицательные уровни (эффект, аналогичный одномерному случаю, рассмотренному в задаче 3 § 50). Величина рас-

<sup>1)</sup> При повороте на угол  $\pi$  собственная функция момента с величиной  $J$  и равной нулю проекцией умножается на  $(-1)^J$ .

щепления пропорциональна вероятности прохождения атомов через «потенциальный барьер», разделяющий обе конфигурации молекулы. Хотя в молекуле аммиака, благодаря указанным выше ее свойствам, эта вероятность сравнительно велика, но все же величина расщепления мала ( $1 \cdot 10^{-4}$  эВ).

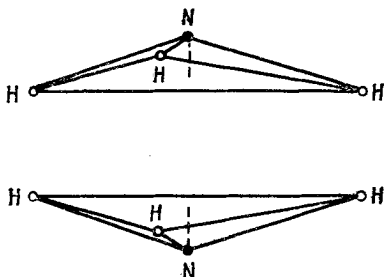


Рис. 44

Решение<sup>1)</sup>. Суммарный спин четырех ядер  $^1\text{H}$  может иметь значения  $I = 2, 1, 0$ , а его проекция  $M_I$  пробегает значения от 2 до  $-2$ . Рассмотрим представления, осуществляемые спиновыми множителями, относящимися к каждому отдельному значению  $M_I$ , начиная с максимального.

Значению  $M_I = 2$  соответствует всего один спиновый множитель, в котором все ядра имеют проекцию спина  $+1/2$ . Значению  $M_I = 1$  отвечают 4 различных спиновых множителя, отличающиеся друг от друга тем, какому из четырех ядер приписана проекция спина  $-1/2$ . Наконец, значение  $M_I = 0$  осуществляется шестью спиновыми множителями, в зависимости от того, какой паре ядер приписаны проекции спина  $-1/2$ . Характеры соответствующих трех представлений таковы:

	$E$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$I$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$M_I = 2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M_I = 1$	4	4	0	0	0	0	0	0
$M_I = 0$	6	6	2	2	2	2	2	2

Первое из этих представлений есть единичное представление  $A_g$ ; поскольку значение  $M_I = 2$  может осуществляться только при  $I = 2$ , мы заключаем, что спину  $I = 2$  отвечает состояние с симметрией  $A_g$ .

Значение  $M_I = 1$  может осуществляться как при  $I = 1$ , так и при  $I = 2$ . Вычтя соответственно этому из второго представления первое и разлагая результат на неприводимые части, найдем, что спину  $I = 1$  соответствуют состояния  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ .

Наконец, значение  $M_I = 0$  может осуществляться во всех случаях, когда возможно  $M_I = 1$  и, кроме того, при  $I = 0$ . Вычтя соответственно этому из третьего представления второе, найдем два состояния  $A_g$ , соответствующие спину  $I = 0$ .

2. Определить типы симметрии полных (координатных) волновых функций и статистические веса соответствующих уровней для молекул  $^{12}\text{C}_2^{14}\text{N}_4$ ,  $^{13}\text{C}_2^{14}\text{N}_4$ ,

<sup>1)</sup> Метод решения подобных задач, основанный на теории групп (перестановок см. в указанной на стр. 282 книге И. Г. Каплана, гл. VI, § 2).

$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_4$  (все молекулы имеют одинаковую форму; спины  $i(^2\text{H}) = 1$ ,  $i(^{13}\text{C}) = 1/2$ ,  $i(^{14}\text{N}) = 1$ ).

Решение. Тем же способом, который был применен в тексте к молекуле  $^{12}\text{C}_2^{14}\text{N}_4$ , найдем следующие состояния (оси координат выбраны так же, как и в тексте):

Молекула	(+)	(-)
$^{12}\text{C}_2^{14}\text{N}_4$	$27A_g, 18B_{1g}$	$18B_{2u}, 18B_{3u}$
$^{13}\text{C}_2^{14}\text{N}_4$	$16A_g, 12B_{1g}$	$12B_{2u}, 24B_{3u}$
$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_4$	$6A_g$	$3B_{3u}$

3. То же для молекулы  $^{14}\text{N}^3\text{H}_3$ .

Решение. Подобно тому как это было сделано в тексте для молекулы  $^{14}\text{N}^3\text{H}_3$ , находим состояния:  $30A_1, 3A_2, 24E$ .

Для нормального электронного и колебательного термина при различных значениях квантового числа  $k$  возможны следующие состояния:

	(+)	(-)
$ k $ не кратно трем	$24E$	$24E$
$ k $ кратно трем	$30A_1, 3A_2$	$30A_1, 3A_2$
$k = 0 \begin{cases} J \text{ четно,} \\ J \text{ нечетно} \end{cases}$	$30A_1$ $3A_2$	$3A_2$ $30A_1$

4. То же для молекулы  $^{12}\text{C}_2^{14}\text{N}_6$  (см. рис. 43, e; симметрия  $D_{3d}$ ).

Решение. Возможны состояния следующих типов:  $7A_{1g}, 1A_{1u}, 3A_{2g}, 13A_{2u}, 9E_g, 11E_u$ .

Для нормального электронного и колебательного термина получаются следующие состояния:

	(+)	(-)
$ k $ не кратно трем	$9E_g$	$11E_u$
$ k $ кратно трем	$7A_{1g}, 3A_{2g}$	$1A_{1u}, 13A_{2u}$
$k = 0 \begin{cases} J \text{ четно,} \\ J \text{ нечетно} \end{cases}$	$7A_{1g}$ $3A_{2g}$	$1A_{1u}$ $13A_{2u}$

5. То же для молекулы метана  $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$  (атомы H в вершинах, атом C — в центре тетраэдра).

Решение. Молекула относится к типу шарового волчка и имеет симметрию  $T_d$ . Следуя тому же методу, найдем, что возможны состояния типов:  $5A_2, 1E, 3F_1$  (им соответствует полный спин молекулы, равный соответственно 2, 0, 1).



Вращательные состояния шарового волчка классифицируются по значениям  $J$  полного момента.  $(2J + 1)$  вращательных функций, относящихся к данному значению  $J$ , осуществляют  $(2J + 1)$ -мерное представление группы  $O$ , изоморфной группе  $T_d$ , из которой она получается заменой всех плоскостей симметрии перпендикулярными им осями второго порядка. Характеры этого представления определяются по формуле (98,3). Так, например, для  $J = 3$  получаем представление с характерами

$$\frac{E \quad 8C_3 \quad 6C_2 \quad 6C_4 \quad 3C_4^2}{7 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1}.$$

В нем содержатся следующие неприводимые представления группы  $O$ :  $A_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ . Рассматривая снова вращательную структуру нормального электронного и колебательного термина, заключаем отсюда, что при  $J = 3$  состояния с симметрией  $A_2$  полной волновой функции могут быть только положительными, а уровни состояния  $F_1$  — как положительными, так и отрицательными. Для нескольких первых значений  $J$  получаются таким же образом следующие состояния (пишем их вместе с их ядерными статистическими весами):

	(+)	(-)
$J = 0$	—	$5A_2$
$J = 1$	$3F_1$	—
$J = 2$	$1E$	$1E, 3F_1$
$J = 3$	$5A_2, 3F_1$	$3F_1$
$J = 4$	$1E, 3F_1$	$5A_2, 1E, 3F_1$