

# Свободное и бинарное вращение многоатомных молекул\*

В.К.Конюхов

*Предложена модификация квантовой теории вращения многоатомных молекул (бинарное вращение), основанная на алгебре и представлениях группы  $SO(4)$  и позволяющая ввести понятие четности, как это делается в атомной спектроскопии. Показано, что если молекула типа асимметричного волчка, совершающая бинарное вращение, оказывается в неоднородном по пространству электрическом поле, то у вращательных уровней появляется добавочная энергия за счет квадрупольного момента. Предсказано существование таких вращательных состояний многоатомных молекул, которые не могут переходить в состояния свободного вращения. В частности, спиновые изомеры молекулы воды, которые соответствуют таким состояниям, могут иметь различную по абсолютной величине энергию адсорбции за счет квадрупольного взаимодействия молекулы с поверхностью. Различие в энергиях адсорбции позволяет качественно объяснить поведение орто- и парамолекул воды при адсорбции их на поверхности твердых тел в согласии с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** многоатомные молекулы, вращение молекул, адсорбция, спиновые изомеры.

## 1. Введение

Справедливо мнение, что современная квантовая электроника берет свое начало в радиоспектроскопии – науке, изучающей спектры молекул в радиодиапазоне. Радиоспектроскопия возникла в связи с радиосвязью и радиолокацией на коротких волнах, когда выяснилось, что во многих случаях сигнал не проходит через атмосферу из-за поглощения полярными молекулами газов, которые всегда имеются в земной атмосфере.

В настоящей публикации предлагается новый вариант квантовомеханической теории вращения многоатомных молекул. Общепринятая версия вращательного движения молекул излагается в монографиях [1–3] и не претерпела заметных изменений со времени ее опубликования [4].

Модель свободного вращения хорошо зарекомендовала себя в случае, когда вращающиеся полярные молекулы находятся в газовой фазе при небольшой плотности. Эта модель позволяет учесть взаимодействие вращения молекулы со спиновыми и квадрупольными моментами ядер в составе молекулы, с колебательным движением молекулы, с внешними электрическим и магнитным полями, когда эти поля можно считать однородными по пространству на размере молекулы. В монографиях [1–3] имеется много примеров, подтверждающих правильность теории свободного вращения молекул.

Модель бинарного вращения молекул, рассматриваемая в настоящей публикации, предполагает, что молекула

может вращаться в зоне действия неоднородных по пространству электромагнитных полей, когда существенны форма молекулы и симметрия этой формы. В модели свободного вращения пространственная форма молекулы роли не играет, т. к. внешние поля однородны и взаимодействие молекулы с ними можно описать с помощью векторов дипольного или магнитного момента.

Учесть симметрию формы во вращении молекулы возможно только в том случае, если группа вращений действует как группа преобразований в трехмерном физическом пространстве (группа  $SO(3)$ ), поскольку операция симметрии молекулы (повороты, отражения, инверсия) реализуются именно в этом пространстве. Квантовая группа  $SU(2)$  в модели свободного вращения не действует в трехмерном пространстве, так что с ее помощью учесть форму молекулы нельзя.

В настоящей работе найдена такая подгруппа  $F$  группы  $SO(4)$ , которая действует на трехмерной сфере как и группа  $SU(2)$ , где определены вращательные волновые функции многоатомной молекулы, и содержит  $SO(3)$  в виде подгруппы. Конструкция  $F$  аналогична подгруппе собственной группы Лоренца, если рассматривать только вращения в трехмерном пространстве.

Сильные и неоднородные по пространству электромагнитные поля существуют вблизи поверхности конденсированной фазы и возникают при столкновении молекул в газовой фазе. Понятие бинарного вращения применимо к молекуле в состоянии физической адсорбции на поверхности твердого тела, когда она взаимодействует с поверхностью посредством потенциалов мультипольного разложения (в том числе за счет деформации электронной оболочки), но без образования общей электронной оболочки молекулы и частиц поверхности.

Модель свободного вращения многоатомной молекулы имеет особенность, которая наиболее четко проявляется в случае асимметричного волчка: вращательный гамильтониан не инвариантен относительно опера-

\*Статья посвящена памяти академика А.М.Прохорова.

ции пространственной инверсии  $I$ , а его собственные функции не преобразуются должным образом при указанной операции [5]. По этой причине разрешены дипольные радиационные переходы между вращательными уровнями молекулы с одинаковым значением квантового числа углового момента, которые запрещены в атомных спектрах, где действует правило Лапорта (правило четности).

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

Теоретический анализ свойств молекул при этом связан с использованием математических аппаратов группы  $SU(2)$  в случае свободного и группы  $SO(4)$  в случае бинарного вращения. Представления группы  $SO(4)$  и ее алгебры  $so(4)$  использовались ранее в задаче о нерелятивистском атоме водорода [6, 7]. Модель бинарного вращения позволяет проследить аналогии во вращении многоатомных молекул с атомом водорода и, в частности, роль вектора Рунге – Ленца.

Имеется еще одна причина, по которой следует вновь проанализировать теоретические основы вращения многоатомных молекул. Она вызвана отсутствием теоретического объяснения недавно открытого эффекта спин-селективной адсорбции молекул воды на поверхности твердых тел [8–10]. Оказывается, что молекулы параводы с нулевым ядерным спином удерживаются в адсорбированном состоянии дольше, чем молекулы ортоводды (с ядерным спином, равным единице). Однако ядерные силы, которые действуют между молекулами и поверхностью, слишком слабы, чтобы вызвать существенное изменение энергии адсорбции спиновых модификаций. Определяющую роль в этом случае играет вращательное движение молекул в адсорбированном состоянии, т. к. есть жесткая связь между вращательным движением молекулы и ядерным спином за счет принципа Паули.

## 2. Алгебра операторов бинарного и свободного вращения

Конструкцию бинарного вращения молекулы, алгебры ее операторов и базисные волновые функции можно построить двумя путями. Первый путь реализован в [11] исходя из конструкций свободного вращения, второй путь прямого использования операторов и представлений группы  $SO(4)$  реализуется в настоящей публикации.

Связь между бинарным и свободным вращениями удобно анализировать, пользуясь алгеброй  $so(4)$ . Алгебра  $so(4)$  шестимерна и состоит из операторов

$$A_{mn} = x_n \frac{\partial}{\partial x_m} - x_m \frac{\partial}{\partial x_n},$$

где  $x_n, x_m$  – координаты четырехмерного евклидова пространства;  $m, n = 1, 2, 3, 4$ . Базисные операторы алгебры следует выбрать так, чтобы они разделились на две совокупности по три оператора в каждой:

$$[A_{23}, A_{13}] = A_{21}, \quad [A_{13}, A_{21}] = A_{23}, \quad [A_{21}, A_{23}] = A_{13}$$

и

$$[A_{14}, A_{42}] = A_{21}, \quad [A_{42}, A_{43}] = A_{23}, \quad [A_{43}, A_{14}] = A_{13}.$$

Первые три оператора  $A_{21}, A_{23}, A_{13}$  образуют подалгебру  $so(3)$  и соответствуют вектору углового момента. Другие три оператора  $A_{14}, A_{42}, A_{43}$  соответствуют вектору Рунге – Ленца, но подалгебры не образуют [7].

Операторы  $A_{21}, A_{23}, A_{13}$  – это операторы углового момента бинарного вращения. Операторы углового момента свободного вращения  $A_1, A_2, A_3$  и  $B_1, B_2, B_3$  образуются из суммы и разности операторов из первой и второй совокупностей. В результате такого выбора базиса  $so(4)$  разлагается в прямую сумму двух алгебр, изоморфных  $so(3)$  [12]:

$$A_1 = \frac{1}{2}(A_{23} + A_{14}), \quad A_2 = \frac{1}{2}(A_{13} + A_{42}), \quad A_3 = \frac{1}{2}(A_{21} + A_{43})$$

и

$$B_1 = \frac{1}{2}(A_{23} - A_{14}), \quad B_2 = \frac{1}{2}(A_{13} - A_{42}), \quad B_3 = \frac{1}{2}(A_{21} - A_{43}).$$

Операторы  $A_1, A_2, A_3$  и  $B_1, B_2, B_3$  удовлетворяют коммутационным соотношениям для операторов углового момента и коммутируют друг с другом. Операторы соответствуют угловому моменту в двух системах координат, в лабораторной (неподвижной) и в молекулярной (вращающейся).

Из приведенных выше соотношений следует, что операторы бинарного вращения можно получить из операторов свободного вращения. Если сложить операторы в лабораторной и молекулярной системах координат, то часть операторов, связанная с вектором Рунге – Ленца, выпадает. Такой способ определения операторов бинарного вращения имеет смысл, когда операторы свободного вращения имеют вид дифференциальных выражений от углов Эйлера и в качестве волновых функций используются  $d$ -функции Вигнера [11].

Сложение операторов лабораторной и молекулярной систем координат как способ получения операторов бинарного вращения объясняет происхождение термина «бинарное вращение», т. к. операторам свободного вращения соответствуют инфинитезимальные вращения лабораторной и молекулярной координатных систем.

Известны три коммутирующие друг с другом подгруппы  $\varepsilon_+(\mathbf{a})$ ,  $\varepsilon_-(\mathbf{b})$  и  $\varepsilon_+(\mathbf{a})\varepsilon_-(\mathbf{a}) = F$  группы  $SO(4)$ , которые соответствуют подалгебрам  $A_1, A_2, A_3$  и  $B_1, B_2, B_3$ , а также подалгебре  $A_{21}, A_{23}, A_{13}$ . Здесь  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  – произвольные трехмерные векторы, которыми обозначаются элементы подгрупп. В последней подгруппе преобразования выполняются последовательно [13].

## 3. Четность бинарного и свободного вращения

Представление о двух системах координат всегда присутствует в задачах о вращении твердого тела. Одна система отсчета – лабораторная – обычно связывается с окружающими предметами, другая – молекулярная – с вращающимся телом. 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 перехода  $Q$  от лабораторной к молекулярной системе координат, которую по соглашению будем называть прямой матрицей вращения,

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

В (1) предполагается, что лабораторная система является начальной, а молекулярная система – конечной. Можно, наоборот, считать начальной системой отсчета молекулярную систему координат, а конечной – лабораторную, тогда

$$(e_1, e_2, e_3) = (e'_1, e'_2, e'_3)Q^{-1}.$$

В этом случае положение вращающегося тела относительно окружающих его предметов не изменилось, взаимная ориентация координатных систем осталась также неизменной, но в математическом описании вместо матрицы  $Q$  появилась обратная матрица  $Q^{-1}$ . Соображения о том, какую выбрать матрицу вращения, прямую или обратную, какую систему координат считать начальной, а какую конечной, лежат за рамками описанной ситуации. Если однозначный выбор сделать невозможно, то следует учитывать дуализм, связанный с определением матрицы вращения [14].

Будем называть операцию замены прямой матрицы  $Q$  на обратную  $Q^{-1}$  операцией реверсирования  $R$ . Покажем, что операции  $R$  соответствует известная в спектроскопии атомных и молекулярных систем операция инверсии  $I$ . Матрица  $Q$  есть элемент группы  $SO(3)$  трехмерных вещественных ортогональных матриц. Обратный элемент  $Q^{-1}$  есть транспонированная матрица  $Q$ .

Центральным объектом при доказательстве эквивалентности операций реверсирования и инверсии является трехмерная сфера  $S_3$  единичного радиуса в четырехмерном евклидовом вещественном пространстве  $E_4$ . При этом, во-первых, точки сферы  $S_3$  находятся во взаимно однозначном соответствии с элементами группы  $SU(2)$  [16], во-вторых, при преобразованиях группы  $SO(4)$  сфера  $S_3$  переходит сама в себя, в-третьих, при конструировании представлений группы  $SU(2)$  и группы  $SO(4)$  используются функции и однородные гармонические полиномы на сфере  $S_3$  [15].

Унитарная унимодулярная матрица  $g \in SU(2)$  размером  $2 \times 2$  определяется двумя комплексными числами  $u, v$  [16]:

$$g = \begin{vmatrix} u & v \\ -\bar{v} & -\bar{u} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_4 + ix_3 & x_2 + ix_1 \\ -(x_2 - ix_1) & x_4 - ix_3 \end{vmatrix}, \quad (2)$$

$$|u|^2 + |v|^2 = 1, \quad x_4^2 + x_3^2 + x_2^2 + x_1^2 = 1,$$

где  $x_4, x_3, x_2, x_1$  – координаты в пространстве  $E_4$ , конец радиус-вектора с этими координатами лежит на сфере  $S_3$ ; чертой обозначено комплексное сопряжение. Обратная матрица  $g^{-1}$  определяется сопряжением комплексного числа  $u$  и изменением знака числа  $v$  [17]:

$$g^{-1} = \begin{vmatrix} \bar{u} & -v \\ \bar{v} & u \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_4 - ix_3 & -(x_2 + ix_1) \\ x_2 - ix_1 & x_4 + ix_3 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Матрица (3), составленная из координат  $x_4, x_3, x_2, x_1$ , отличается от матрицы (2) тем, что координаты  $x_3, x_2, x_1$  трехмерного подпространства  $E_3$  имеют противоположный знак. Следовательно, примененная к матрице  $g$  операция реверсирования  $R(g) = g^{-1}$ , эквивалентна операции инверсии  $I$  в  $E_3 \subset E_4$ .

Преобразование операторов  $A_{mm}$  алгебры  $so(4)$  под действием операции реверсирования  $R$  составляет основу классификации операторов свободного и бинарного вращения. Эта операция вместе с тождественной операцией образует группу из двух элементов. Группа имеет два неприводимых одномерных представления, симметричное (четное) и антисимметричное (нечетное). Если оператор содержит координату  $x_4$ , то он нечетный, если только координаты  $x_3, x_2, x_1$ , то оператор четный.

Операторы, являющиеся линейными комбинациями четного и нечетного операторов, например  $A_1, A_2, A_3$  и  $B_1, B_2, B_3$ , невозможно классифицировать по четности, т. к. они не преобразуются по представлениям, о которых говорилось выше.

В случае бинарного вращения компоненты оператора углового момента  $A_{21}, A_{23}, A_{13}$  преобразуются по симметричному представлению. По тому же представлению преобразуется вращательный гамильтониан, который составляется из компонент углового момента.

Для свободного вращения понятие четности не существует, операторы  $A_1, A_2, A_3$  и  $B_1, B_2, B_3$  являют собой пример, когда операторы – это компоненты углового момента, но квантового числа четности для них нет.

#### 4. Волновые функции свободного и бинарного вращения

Базисные функции, из которых строятся собственные функции вращательного гамильтониана, заимствуются из пространств неприводимых представлений группы  $SO(4)$  в случае бинарного и группы  $SU(2)$  в случае свободного вращения. Настоящий раздел посвящен анализу зависимости этих функций от операции реверсирования. Рассматривается связь между однородными гармоническими полиномами (группа  $SO(4)$ ) и  $d$ -функциями Вигнера (группа  $SU(2)$ ), т. к. оба класса функций определены на сфере  $S_3$ .

Базисные полиномы пространства представления группы  $SO(4)$  задаются тремя целыми числами  $k_0 \geq k_1 \geq k_2$  [15]. Число  $k_0$  определяет размерность  $(k_0 + 1)^2$  пространства представления и степень  $k_0$  базисных полиномов. Число  $k_1$  интерпретируется как квантовое число квадрата углового момента. Число  $k_2$  может быть положительным или отрицательным, оно имеет смысл квантового числа проекции углового момента на ось  $Oz$  системы ортогональных координат в подпространстве  $E_3$ .

В качестве примера рассмотрим нормированные базисные полиномы представления  $k_0 = 2$  группы  $SO(4)$ . Полиномы записаны в форме линейной комбинации, такой что они являются собственными функциями оператора  $A'_{21}$ . Полиномы являются также собственными функциями оператора квадрата углового момента  $L^2 = A_{21}^2 + A_{13}^2 + A_{23}^2$  и оператора инверсии  $I$ . Штрих означает, что операторы эрмитовы, т.е. вида  $iA_{mm}$ . Принадлежность полиномов к собственным функциям операторов отражается в обозначениях, первый индекс – это  $k_0$ , второй индекс – квантовое число оператора квадрата, третий индекс – квантовое число оператора  $A'_{21}$ :

$$\langle 222 \rangle = \sqrt{3}(x_2 + ix_1)^2, \quad \langle 211 \rangle = 2\sqrt{3}x_4(x_2 + ix_1),$$

$$\langle 221 \rangle = 2\sqrt{3}x_3(x_2 + ix_1), \quad \langle 210 \rangle = 2\sqrt{6}x_4x_3,$$

$$\langle 220 \rangle = \sqrt{2}(2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2), \quad \langle 21 - 1 \rangle = 2\sqrt{3}x_4(x_2 - ix_1),$$

$$\langle 22 - 1 \rangle = 2\sqrt{3}x_3(x_2 - ix_1), \quad \langle 200 \rangle = 3x_4^2 - x_3^2 - x_2^2 - x_1^2,$$

$$\langle 22 - 2 \rangle = \sqrt{3}(x_2 - ix_1)^2.$$

Существенно, что в одном представлении группы SO(4) имеются полиномы с различным значением квантового числа  $k_1$  оператора квадрата углового момента  $k_0 \geq k_1 \geq 0$ , что отличает их от представлений групп SO(3) и SU(2). Каждое конечномерное представление групп SO(3) и SU(2) содержит полиномы и функции только с одним значением этого квантового числа.

Поведение базисных полиномов представлений группы SO(4) по отношению к операции реверсирования R определяется тем же правилом, что для операторов алгебры so(4). Заметим, что полиномы с четным значением  $k_1$  симметричны, а с нечетным значением – антисимметричны по отношению к операции инверсии I.

Интересно проследить переход от базисных полиномов представлений группы SO(4) к матричным элементам представлений группы SU(2) на примере  $k_0 = 2$  группы SO(4). Первое условие – это одинаковое число базисных полиномов в представлении  $k_0 = 2$  группы SO(4) и d-функций в представлении веса  $j$  группы SU(2). Так как число элементов в матрице представления группы SU(2) есть  $(2j + 1)^2$ , то

$$(k_0 + 1)^2 = (2j + 1)^2, \quad j = \frac{1}{2}k_0.$$

Поскольку при свободном вращении вес представления  $j$  (квантовое число квадрата углового момента) есть число целое, то разложение базисных полиномов по d-функциям может быть выполнено только при четном  $k_0$ . Это означает, что бинарное вращение может переходить в свободное и обратно при четном значении первого индекса  $k_0$  представления группы SO(4). Для нечетного  $k_0$  переход запрещен, поэтому состояния бинарного вращения с нечетным  $k_0$  изолированы от свободного вращения и существуют независимо. Первое такое представление с минимальным значением  $k_0 = 1$  рассматривается в разд. 7.

Явные выражения d-функций через полиномы в рассматриваемом примере  $j = 1$  можно получить, если сравнить матричные элементы представления веса  $j = 1$ , когда они выражены через комплексные числа  $u$  и  $v$ , которые, в свою очередь, выражены (см. (2)) через координаты  $x_4, x_3, x_2, x_1$  на  $S_3$ :

$$\begin{vmatrix} d_{11} & d_{10} & d_{1-1} \\ d_{01} & d_{00} & d_{0-1} \\ d_{-11} & d_{-10} & d_{-1-1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{u}^2 & -\sqrt{2}\bar{u}v & \bar{v}^2 \\ \sqrt{2}\bar{u}v & |u|^2 - |v|^2 & -\sqrt{2}u\bar{v} \\ v^2 & \sqrt{2}uv & u^2 \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} \psi + ic_1\langle 210 \rangle & -c_1(\langle 21 - 1 \rangle - i\langle 22 - 1 \rangle) & c_2\langle 22 - 2 \rangle \\ c_1(\langle 211 \rangle - i\langle 221 \rangle) & c_1^2\langle 200 \rangle + 2c_1c_2\langle 220 \rangle & -c_1(\langle 21 - 1 \rangle + i\langle 22 - 1 \rangle) \\ c_2\langle 222 \rangle & c_1(\langle 211 \rangle + i\langle 221 \rangle) & \psi - ic_1\langle 210 \rangle \end{vmatrix},$$

где  $c_1 = 1/\sqrt{6}$ ;  $c_2 = 1/\sqrt{3}$ ;  $\psi = c_1^2\langle 200 \rangle - c_1c_2\langle 220 \rangle$ .

Анализ матрицы представления  $j = 1$  показывает, что часть ее матричных элементов образованы линейной

комбинацией из четных и нечетных базисных полиномов, по этой причине понятия четности для этих d-функций не существует. Так как операторы свободного вращения  $A_k, B_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) не обладают четностью и большая часть d-функций также не обладает свойством четности, то использование понятия четности для свободного вращения молекул оказывается невозможным.

Квадраты операторов  $A, B$  одинаковы ( $A^2 = B^2$ ),

$$A^2 = \frac{1}{4}(A_{23}^2 + A_{13}^2 + A_{21}^2) + \frac{1}{4}(A_{14}^2 + A_{42}^2 + A_{43}^2),$$

$$A_{23}A_{14} + A_{13}A_{43} + A_{21}A_{43} = 0.$$

При действии операторов  $A^2, B^2$  на все d-функции представления веса  $j = 1$  возникает одинаковый множитель  $j(j + 1) = 2$ . Другими словами, возникает  $(2j + 1)^2$ -кратное вырождение по операторам  $A^2, B^2$ . Различать d-функции возможно с помощью собственных значений операторов  $A_3, B_3$ , которые коммутируют друг с другом и операторами  $A^2, B^2$ :

$$A_3 = \frac{1}{2}(A_{21} + A_{43}), \quad B_3 = \frac{1}{2}(A_{21} - A_{43}).$$

Операторы  $A_3, B_3$  являются проекцией углового момента на оси  $Oz$  и  $Oz'$  лабораторной и молекулярной системы координат.

## 5. Вращательные гамильтонианы бинарного и свободного вращения

Вращательные гамильтонианы многоатомных молекул представляют собой линейную комбинацию, составленную из компонент углового момента с положительными коэффициентами. Операторы компонент входят в линейную комбинацию в квадрате. Коэффициенты, они же вращательные постоянные, обратно пропорциональны главным моментам инерции молекулы. В общем случае асимметричного волчка все три вращательные постоянные различны. Например, для случая бинарного вращения

$$H = \chi_1 A_{23}'^2 + \chi_2 A_{13}'^2 + \chi_3 A_{12}'^2. \quad (4)$$

Известны несколько способов, как сочетать компоненты угловых моментов с вращательными постоянными [18]. Здесь наименьшему моменту инерции молекулы (наибольшее  $\chi_1$ ) сопоставляется оператор  $A_{23}$  вращения относительно оси  $O'x$ . Остальным двум операторам соответствуют вращательные постоянные в порядке их убывания  $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ .

В случае бинарного вращения молекул типа симметричного волчка полный набор коммутирующих операторов состоит из вращательного гамильтониана  $H$ , оператора квадрата углового момента  $L^2$ , оператора проекции на молекулярную ось  $A_{21}$  и оператора инверсии (четности)  $I$ . Если волчок асимметричный, то оператор проекции исключается из полного набора.

В случае свободного вращения в (4) вместо операторов  $A_{23}, A_{13}, A_{21}$  следует подставить операторы  $B_1, B_2, B_3$ , т.к. эти операторы соответствуют бесконечно малым вращениям относительно осей молекулярной системы координат.

Две совокупности операторов углового момента, которые имеются в задачах о свободном вращении молекулы, возникают из-за вращательной инвариантности [19]. Вращательная инвариантность проявляется, во-первых, в вырождении вращательных уровней по первому нижнему индексу d-функции, во-вторых, в том, что движение волчка описывается одновременно операторами  $A_k$ ,  $B_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ). Из операторов  $B_k$  строится вращательный гамильтониан  $H$ , операторы  $A_k$  определяют проекции углового момента на оси лабораторной системы координат. Инвариантность гамильтониана  $H$  относительно вращений означает, что гамильтониан коммутирует с любым оператором вращений лабораторной системы отсчета, в том числе и с бесконечно малыми вращениями, которым соответствуют операторы  $A_k$  [20].

При свободном вращении полный набор коммутирующих операторов кроме вращательного гамильтониана  $H$  состоит из оператора квадрата  $A^2$  или  $B^2$  углового момента и двух операторов проекций на молекулярную  $B_3$  и лабораторную  $A_3$  оси координат. Если волчок асимметричный, то проекция на молекулярную ось квантования не сохраняется (оператор  $B_3$  не коммутирует с гамильтонианом  $H$ ) и поэтому исключается из полного набора.

Известна классификация собственных функций вращательного гамильтониана для молекул типа асимметричного волчка по представлениям группы  $D_2$ . Классификация основана на инвариантности гамильтониана (4) относительно операций группы  $D_2$ , содержащей 4 элемента [21]. Три элемента группы интерпретируются как вращения на угол  $\pi$  относительно координатных осей трехмерного пространства, т. е.  $D_2$  есть конечномерная подгруппа группы  $SO(3)$ . Представления  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  коммутативной группы одномерные, их число совпадает с числом элементов группы.

В случае бинарного вращения группа  $D_2$  расширяется за счет операции реверсирования  $R$ , которая перестановочна с операторами вращений. Группа  $D_2'$  содержит 8 элементов и столько же одномерных представлений  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $A'$ ,  $B_1'$ ,  $B_2'$ ,  $B_3'$ . Штрихом помечены представления антисимметричные к операции  $R$ .

Собственные функции вращательного гамильтониана являются линейными комбинациями базисных функций. Результаты сравнения бинарного и свободного вращения на примере нижних вращательных уровней молекулы воды представлены в табл. 1.

В первой колонке приводятся общепринятые обозначения вращательных уровней (и собственных функций свободного вращения) для случая сплюснутого асимметричного волчка [18], когда молекулярным осям координат  $O'x$ ,  $O'y$ ,  $O'z$  соответствуют вращательные постоянные  $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ . Во второй и третьей колонках приводятся собственные значения (энергии вращательных уровней, общие для бинарного и свободного вращения) и собственные полиномы (без нормирующего множителя)

Табл. 1.

Уровень	Энергия	Вращение			Энергия вращательных уровней (см <sup>-1</sup> )	
		Бинарное	Свободное			
1 <sub>10</sub>	$\chi_1 + \chi_2$	$x_4 x_3$	$\langle B_1' \rangle$	$d_{n0}^1$	$\langle B_1 \rangle$	42.4
1 <sub>11</sub>	$\chi_1 + \chi_3$	$x_4 x_2$	$\langle B_2' \rangle$	$d_{n1}^1 + d_{n-1}^1$	$\langle B_2 \rangle$	37.1
1 <sub>01</sub>	$\chi_2 + \chi_3$	$x_4 x_1$	$\langle B_3' \rangle$	$d_{n1}^1 - d_{n-1}^1$	$\langle B_3 \rangle$	23.8

вращательного гамильтониана (4). В четвертой колонке для сравнения приводятся собственные волновые функции гамильтониана (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  $D_2$ . В последней колонке указываются энергии вращательных уровней.

## 6. Квадрупольное взаимодействие молекул при бинарном вращении

Существенная особенность бинарного вращения по сравнению со свободным вращением состоит в появлении дополнительной потенциальной энергии у вращательных уровней молекулы за счет квадрупольного момента, если молекула оказывается в пространственно неоднородном электрическом поле. Энергия квадрупольного взаимодействия может быть разного знака, увеличивая (минус) или уменьшая (плюс) потенциальную энергию адсорбции молекулы на поверхности конденсированной среды.

Рассмотрим квадрупольное взаимодействие молекул при бинарном вращении на примере молекулы воды, т. к. квадрупольная энергия может существенно влиять на процесс разделения спиновых модификаций.

Тензор  $Q_{ab}$  ( $a, b = x, y, z$ ) квадрупольного момента молекулы оказывается диагональным, если молекула обладает пространственной симметрией электронной оболочки и ядерного остова. Для молекулы воды существует простая расчетная модель [22], с помощью которой устанавливается, что недиагональные элементы ( $a \neq b$ ) тензора обращаются в нуль, а диагональные элементы ( $a = b$ ) оказываются близкими к опытным значениям [22]:  $Q_{xx} = 5.18 \times 10^{-26}$  ед. СГС·см<sup>2</sup>,  $Q_{yy} = -5.73 \times 10^{-26}$  ед. СГС·см<sup>2</sup>;  $Q_{zz} = -6.56 \times 10^{-26}$  ед. СГС·см<sup>2</sup>.

В теории вращения многоатомных молекул оператор  $H_d$  взаимодействия постоянного дипольного момента молекулы с внешним электрическим полем строится на основе следующих соображений. Вектор  $d$  дипольного момента молекулы определен в молекулярной системе координат, вектор  $E$  электрического поля – в лабораторной системе, поэтому в  $H_d = Ed$  обязательно входит матрица преобразования  $SO(3, R)$  от одной системы координат к другой. Во вращательной спектроскопии молекул она носит название матрицы направляющих косинусов [18].

В случае свободного вращения молекулы существуют обширные спектроскопические наблюдения, позволяющие сделать заключение, что матрица  $SO(3, R)$ , точнее ее элементы  $a_{mn}$ , действующие как операторы, правильно передают характер дипольного взаимодействия молекулы с внешним электрическим полем [2, 3]. В настоящей работе делается предположение, что в случае бинарного вращения квадрупольное взаимодействие молекулы с внешним полем формулируется также с помощью матричных элементов матрицы  $SO(3, R)$ .

Операторы квадрупольного момента определяются разложением симметричной части матрицы  $SO(3, R)$  на неприводимые представления группы  $SU(2)$  весов  $j = 0$  и  $j = 2$ :

$$T_{00} = a_{11} + a_{22} + a_{33} = 3x_4^2 - x_3^2 - x_2^2 - x_1^2,$$

Табл.2.

Уровень	Энергия	Собственный полином	Матричный элемент
$\langle 21 B'_1 \rangle$	$\chi_1 + \chi_2$	$2\sqrt{6}\chi_4\chi_3$	$-1/(2\sqrt{6})$
$\langle 21 B'_2 \rangle$	$\chi_1 + \chi_3$	$2\sqrt{6}\chi_4\chi_2$	$-1/(2\sqrt{6})$
$\langle 21 B'_3 \rangle$	$\chi_2 + \chi_3$	$2\sqrt{6}\chi_4\chi_1$	$1/\sqrt{6}$

$$T_{+2} = 1/2[(a_{11} - a_{22}) + i(a_{21} + a_{12})] = (x_1 + ix_2)^2,$$

$$T_{+1} = 1/2[(a_{31} + a_{13}) + i(a_{32} + a_{23})] = 2(x_1 + ix_2)x_3, \quad (5)$$

$$T_0 = 1/\sqrt{6}(2a_{33} - a_{11} - a_{22}) = 1/\sqrt{6}(2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2),$$

$$T_{-1} = 1/2[-(a_{31} + a_{13}) + i(a_{32} + a_{23})] = 2(x_1 - ix_2)x_3,$$

$$T_{-2} = 1/2[(a_{11} - a_{22}) - i(a_{21} + a_{12})] = (x_1 - ix_2)^2.$$

Вычисление матричных элементов оператора  $T_0$  происходит по тем же правилам, что и нахождение нормировочных множителей у базисных полиномов. Координаты выражаются через угловые переменные, а интегрирование проводится по поверхности сферы  $S_3$  [14].

Поскольку у молекулы воды отличны от нуля только диагональные компоненты тензора квадрупольного момента, то из всех операторов (5) используется только оператор  $T_0$ . Оператор  $T_0$  добавляется к гамильтониану (4). Матричные элементы оператора  $T_0$  находятся по собственным полиномам вращательного гамильтониана. Оператор  $T_0$  симметричен (тип  $A$ ), поэтому начальный и конечный полиномы, входящие в матричный элемент, одинаковы и принадлежат одному вращательному уровню молекулы. Радиационные переходы, которые соответствуют оператору  $T_0$ , здесь не рассматриваются.

В табл.2 приводятся матричные элементы оператора  $T_0$  (последняя колонка), вычисленные по собственным полиномам вращательных уровней из табл.1.

В качестве индексов собственных многочленов (первая колонка) указываются квантовые числа  $k_0$ ,  $k_1$  и тип представления по группе  $D'_2$ . Собственные полиномы гамильтониана (4) (третья колонка) имеют нормировочные множители.

Чтобы получить представление о величине квадрупольной энергии молекулы воды, предположим, что электрическое поле вблизи поверхности твердого тела создается одиночным электроном и имеет сферическую симметрию. Квадрупольная энергия  $U$  молекулы при  $T_0 = 1$  является функцией расстояния  $r$  от заряда, создающего поле:

$$U = \frac{e}{r^3}(2Q_{zz} - Q_{yy} - Q_{xx}). \quad (6)$$

Квадрупольная энергия вращательного уровня получается из (6) умножением на  $\langle T_0 \rangle$ . Потенциальная энергия

Табл.3.

Уровень	Энергия	Энергия вращательных уровней ( $\text{см}^{-1}$ )	Компонента дипольного момента	Матричный элемент
$\langle 11 B'_1 \rangle$	$\chi_1 + \chi_2$	42.4	$\mu_z$	$4/(3\sqrt{6})$
$\langle 11 B'_2 \rangle$	$\chi_1 + \chi_3$	37.1	$\mu_y$	$-2/(3\sqrt{6})$
$\langle 11 B'_3 \rangle$	$\chi_2 + \chi_3$	23.8	$\mu_x$	$-2/(3\sqrt{6})$
$\langle 10 A \rangle$	0	0	-	0

в поле отрицательного заряда  $U > 0$ , так что вращательные уровни  $\langle 21 B'_1 \rangle$  и  $\langle 21 B'_2 \rangle$  получают добавку к энергии адсорбции, для уровня  $\langle 21 B'_3 \rangle$ , наоборот, энергия адсорбции становится меньше. Величина этой добавки сравнивается с энергией вращательных уровней на расстоянии  $8 \text{ \AA}$  от заряда на поверхности.

## 7. Изолированные низшие состояния при бинарном вращении

В разд.4 указывалось, что существуют бинарные состояния многоатомных молекул, из которых молекулы не могут переходить в состояние свободного вращения. Такой запрет возникает из-за условия, что квантовое число квадрата углового момента должно быть целым числом.

Простейшее из возможных состояний соответствует представлению  $k_0 = 1$  группы  $SO(4)$ . Размерность этого представления  $(k_0 + 1)^2 = 4$ , оно содержит три базисных полинома с квантовым числом  $k_1 = 1$  и один полином с  $k_1 = 0$ :

$$\langle 11 B'_3 \rangle = 2x_1, \quad \langle 11 B'_1 \rangle = 2x_3, \quad \langle 11 B'_2 \rangle = 2x_2, \quad \langle 10 A \rangle = 2x_4.$$

В табл.3 собраны параметры, которые характеризуют молекулу воды в состоянии бинарного вращения с  $k_0 = 1$ .

Энергии вращательных уровней такие же, как для свободной молекулы с угловым моментом  $j = 0$  и  $j = 1$ , но уровни с  $j = 1$  не имеют трехкратного вырождения, свойственного свободному вращению.

Последний столбец содержит матричный элемент оператора квадрупольного взаимодействия. При комнатной температуре все четыре вращательных уровня с  $k_0 = 1$  заселяются молекулами воды с равной вероятностью (энергия уровней много меньше  $kT$ ), поэтому суммарная добавка к энергии всех вращательных уровней за счет квадрупольного взаимодействия обращается в нуль.

Можно разделить вращательные состояния по принадлежности к спиновым модификациям:  $\langle 10 A \rangle$ ,  $\langle 11 B'_2 \rangle$  – паравода,  $\langle 11 B'_3 \rangle$ ,  $\langle 11 B'_1 \rangle$  – ортовода. Сортировка полиномов по симметрии на симметричные (паравода) и антисимметричные (ортовода) производится по отношению к операции  $R_{y\pi}$ , которая переставляет  $x$ -координаты протонов (см. табл.1). Парамолекулы получают квадрупольную добавку к потенциальной энергии адсорбции за счет уровня  $\langle 11 B'_2 \rangle$ , для молекул ортоводы средняя адсорбционная энергия по уровням  $\langle 11 B'_3 \rangle$ ,  $\langle 11 B'_1 \rangle$  становится меньше. Этот пример показывает, что квадрупольная энергия вращательных уровней может изменять энергию адсорбции молекул воды в нужную сторону для объяснения эффекта спин-селективной адсорбции.

## 8. Заключение

Выше были рассмотрены два подхода к проблеме вращения многоатомных молекул. Их можно рассматривать как два представления (в терминах квантовой механики), в которых свободное и бинарное вращения имеют совпадения и различия. Некоторые примеры приводятся ниже.

Собственные значения вращательного гамильтониана совпадают для двух представлений, так что энергетическая схема вращательных уровней выглядит одина-

ково для двух типов вращения. Однако поведение собственных функций и поведение собственных полиномов существенно различаются. В случае свободного вращения каждый вращательный уровень, кроме основного, вырожден. Кратность вырождения определяется квантовым числом углового момента. В случае бинарного вращения каждому вращательному уровню принадлежит только один собственный полином, если для решения всей проблемы достаточно одного представления группы  $SO(4)$ . Если используются два или несколько представлений, то часть вращательных уровней становятся вырожденными, и наибольшее вырождение имеет основное вращательное состояние.

Взаимодействие молекулы с внешним электрическим полем посредством квадрупольного момента дает дополнительную энергию различного знака вращательным уровням только в случае бинарного вращения. Энергетическая добавка за счет квадрупольного момента может иметь порядок вращательной энергии молекулы.

Два представления вращательного движения многоатомной молекулы возможно представить в упрощенном виде следующим образом. Для свободного вращения существуют две координатные системы и операция реверсирования, которая преобразует вращательный гамильтониан и волновые функции из одной системы координат в другую. Никакого закона сохранения из этого преобразования не следует, поэтому оно не учитывается при традиционной трактовке вращательного движения. В случае бинарного вращения имеется одна координатная система, один гамильтониан, который инвариантен относительно операции реверсирования, поэтому возможно введение понятия четности. Вращательные уровни энергии молекулы, собственные полиномы вращатель-

ного гамильтониана можно в случае бинарного вращения классифицировать так же, как это делается в спектроскопии атомов.

1. Стрендберг М. *Радиоспектроскопия* (М.: ИЛ, 1956).
2. Таунс Ч., Шавлов А. *Радиоспектроскопия* (М.: ИЛ, 1959).
3. Gordy W., Cook R.L. *Microwave molecular spectra* (New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley-Interscience Publ., J. Wiley and Sons, 1984).
4. Hainer R.M., Cross P.C., King G.W. *J. Chem. Phys.*, **17**, 826 (1949).
5. Конюхов В.К. *Труды ИОФАН*, **12**, 110 (1988).
6. Фок В.А. *Изв. АН СССР. Сер. мат. и естеств. наук*, № 2, 169 (1935).
7. Боум А. *Квантовая механика* (М.: Мир, 1990).
8. Конюхов В.К., Прохоров А.М., Тихонов В.И., Файзулаев В.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **43** (2), 65 (1986).
9. Конюхов В.К., Логвиненко В.П., Тихонов В.И. *Кр. сообщ. по физике, ФИАН*, № 5-6, 83 (1995).
10. Tikhonov V.I., Volkov A.A. *Science*, **296**, 2363 (2002).
11. Конюхов В.К. *Кр. сообщ. по физике, ФИАН*, № 11, 13 (1998).
12. Барут А., Рончка Р. *Теория представлений групп и ее приложения* (М.: Мир, 1980).
13. Федоров В.И. *Группа Лоренца* (М.: Наука, 1979).
14. Конюхов В.К. *Кр. сообщ. по физике, ФИАН*, № 5, 18 (2001).
15. Виленкин Н.Я. *Специальные функции и теория представлений групп* (М.: Наука, 1965).
16. Скотт П. *Геометрия на трехмерных многообразиях* (М.: Мир, 1986).
17. Бердон А. *Геометрия дискретных групп* (М.: Наука, 1986).
18. Зар Р. *Теория углового момента* (М.: Мир, 1993).
19. Конюхов В.К. *Кр. сообщ. по физике, ФИАН*, № 6, 4 (2001).
20. Гибсон У., Поллард Б. *Принципы симметрии в физике элементарных частиц* (М.: Атомиздат, 1979).
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974).
22. Eizenberg D., Kauzman W. *The structure and properties of water* (Oxford: Clarendon Press, 1969).

## ПОПРАВКА

**В.В.Шепелевич, Р.Коваршик, А.Кислинг, В.Матусевич, А.А.Голуб.** Влияние оптической активности на самофокусировку световых пучков в кубических фоторефрактивных кристаллах («Квантовая электроника», 2003, т. 33, № 5, с. 446–450).

В статье допущены следующие опечатки:

1. На с. 446 формула (1)

$$E_{sc} = \frac{I_d}{I_d + I}$$

должна иметь следующий вид:

$$E_{sc} = \frac{I_d}{I_d + I} E_0.$$

2. На с. 447 в правой колонке 21-й строке снизу вместо « $I(x) = I_0 \exp(-x/x_0)$ » следует читать « $I(x) = I_0 \exp[-(x/x_0)^2]$ ».