

Приложение

III. Атомная система единиц

Обычно в квантовой механике атомов и молекул используют вместо стандартной системы единиц (СИ) атомную систему единиц, введенную Хартри [D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil. Soc. 1928, v.24, p.89], в которой

- за единицу длины принято среднее расстояние электрона от ядра в атоме водорода

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,529177209 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,52917706 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,52917706 \text{ \AA};$$

- за единицу массы - масса покоя электрона $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31}$ кг;
- за единицу заряда - элементарный заряд или абсолютное значение заряда электрона $e = 1,602176487 \cdot 10^{-19}$ Кл;

за единицу действия - постоянная Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054571628 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В атомных единицах определяют другие единицы, используя фундаментальные постоянные, значения которых по данным NIST (www.nist.gov) за 2007 год составляют:

$m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31}$ кг - масса покоя электрона,

$h = 6,62606896$ Дж с – постоянная Планка,

$e = 1,602176487 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд,

$c = 299792458$ м/с = скорость света в вакууме.

Единица энергии (электрического потенциала) есть $\frac{e^2}{a_0} = \frac{4\pi^2 m_e e^4}{h^2}$ (удвоенная энергия основного состояния электрона в атоме водорода, называемая Хартри). 1 Хартри (или 1 а. е. энергии) = $4,35974394 \cdot 10^{-18}$ Дж. = 27,21138386 эВ.

Единица скорости $v_0 = \frac{2\pi e^2}{h} = \frac{c}{137,036}$ - скорость электрона на внутренней орбите боровской модели

атома водорода. Скорость света в атомной системе единиц равна 137,036.

Единица времени $\frac{a_0}{v_0} = \frac{h^3}{8\pi^2 m e^4} = 2,53556 \cdot 10^{-17}$ с - время одного оборота электрона на самой

внутренней боровской орбите атома водорода.

Единица частоты $\frac{v_0}{a_0} = \frac{8\pi^3 m e^4}{h^3}$.

Единица напряженности электрического поля $\frac{e}{a_0^2} = \frac{16\pi^4 m^2 e^5}{h^2} = 5,13 \cdot 10^7$ вольт/м.

В атомной системе единиц уравнение Шрёдингера для атомов и молекул записывается в более простом виде: $\hbar=1$ и $4\pi\epsilon_0=1$. Например, оператор Гамильтона для молекулы воды, выписанный ранее, будет иметь следующий вид:

$$\hat{H}(H_2O) = -\frac{1}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^3 \Delta_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} +$$

$$\sum_{\alpha, \beta, \alpha < \beta}^3 \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i, j, i < j}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|}.$$

Для удобства в Таблице П.1 даны коэффициенты для перевода энергии из одной системы единиц в другие.

1 кДж/ моль	1 К	1 МГц	1 см ⁻¹	1 ккал/моль	1 эВ	1 Дж	1 а.е.
3,8088·10 ⁻⁴	3,1668·10 ⁻⁶	1,5198·10 ⁻¹	4,5563·10 ⁻⁶	1,5936·10 ⁻³	3,6749·10 ⁻²	2,2937·10 ¹⁷	1 а.е.
1,6605·10 ⁻²¹	1,3807·10 ⁻²³	6,6260·10 ⁻²⁸	1,9865·10 ⁻²³	6,9477·10 ⁻²¹	1,6021·10 ⁻¹⁹	1,0000	1 Дж
1,0364·10 ⁻²	8,6174·10 ⁻⁵	4,1357·10 ⁻⁹	1,2398·10 ⁻⁴	4,3364·10 ⁻²	1,0000	6,2415·10 ¹⁸	1 эВ
2,3901·10 ⁻¹	1,9872·10 ⁻³	9,5371·10 ⁻⁸	2,8591·10 ⁻³	1,0000	2,3060·10 ¹	1,4393·10 ²⁰	1 ккал/ моль
8,3594·10 ¹	6,9504·10 ⁻¹	3,3356·10 ⁻⁵	1,0000	3,4975·10 ²	8,0655·10 ³	5,0341·10 ⁻²²	1 см ⁻¹
2,5061·10 ⁶	2,0837·10 ⁴	1,0000	2,9979·10 ⁴	1,0485·10 ⁷	2,4180·10 ⁸	1,5091·10 ⁻²⁷	1 МГц
1,2027·10 ²	1,0000	4,7992·10 ⁻⁵	1,4388	5,0322·10 ²	1,1604·10 ⁴	7,2429·10 ²²	1 К
1,0000	8,3145·10 ⁻³	3,9903·10 ⁻⁷	1,1963·10 ⁻²	4,1840	9,6485·10 ¹	6,0221·10 ²⁰	1 кДж/ моль

П2. Необходимые сведения из теории групп

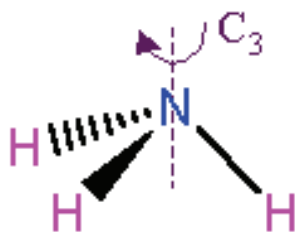
Группы симметрии молекул

Под симметрией системы (атома, молекулы, кристалла) понимают её инвариантность относительно некоторой совокупности преобразований координат (операций симметрии). Свойства симметрии играют существенную роль в химических и физических задачах, так как часто найденные при исследовании различных систем закономерности удается представить в форме законов симметрии.

Операцией симметрии называют некоторое действие, совершаемое над системой (объектом). Например, поворот молекулы фторметана ($F-CH_3$) на угол $\varphi=120^\circ$ вокруг прямой, проходящей через ядра углерода и фтора, оставляет молекулу неизменной и, таким образом, является операцией симметрии. Совокупность операций симметрии молекулы называют группой симметрии. В дальнейшем будут рассматриваться только точечные операции симметрии, то есть такие операции, которые отображают саму в себя, по крайней мере, одну точку объекта.

Точечные операции симметрии молекулы образуют группу симметрии молекулы и могут быть рассмотрены математически с помощью теории групп. Для молекул различают следующие операции симметрии:

- E – единичная операция или тождественное преобразование.
- C_n – поворот на угол $2\pi/n$ вокруг оси, где n – целое число. При построении системы координат предполагается, что ось поворота C_n совпадает с осью (OZ) декартовой системы координат. Если система имеет несколько осей поворота, то ось максимального порядка n называют главной осью поворота. Эту ось и совмещают с осью (OZ). В качестве направления поворота принято выбирать поворот объекта (физической системы) в направлении движения часовой стрелки, что эквивалентно повороту системы координат в обратном направлении (Рис. П2.1). В принципе, выбор направления поворота не является принципиально важным моментом. Важно лишь во всех случаях использовать одно и тоже выбранное направление.



• Рис. П2.1. Вращение вокруг оси C_3 молекулы аммиака.

- S_n – зеркальный поворот или несобственное вращение (вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения)

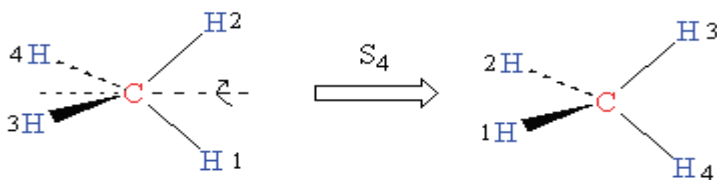


Рис. П2.2. Несобственное вращение S_4 - вращение на угол $2\pi/4$ вокруг оси C_2 тетраэдра, построенного на ядрах H, с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения.

- σ – отражение в плоскости. В зависимости от пространственного расположения плоскости различают горизонтальные, вертикальные и диагональные плоскости симметрии. Горизонтальной плоскостью (σ_h) называют плоскость, перпендикулярную главной оси вращения; вертикальной (σ_v) – плоскость, проходящую через главную ось; и диагональной (σ_d) – плоскость, проходящую через главную ось поворота и делящую пополам угол между двумя осями второго порядка C_2 , перпендикулярными главной оси.

- i – инверсия. Под инверсией понимают отражение точки в начале координат:

$$A(x, y, z) \rightarrow B(-x, -y, -z). \quad (\text{П2.1})$$

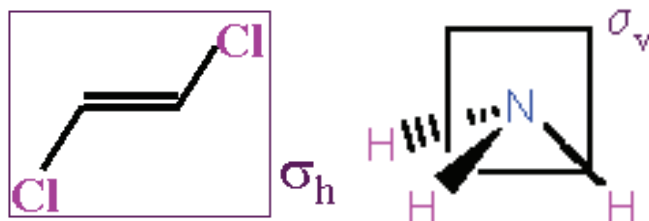


Рис П2.3. Примеры операций симметрии σ для различных конфигураций ядер молекул.

В принципе, все точечные операции симметрии можно рассматривать как результат последовательного применения из двух операций симметрии – поворота на определенный угол вокруг некоторой оси и отражения в плоскостях.

В математике группой называют множество операций или объектов $G(g_1, g_2, \dots, g_i, \dots)$, на которые наложены следующие условия:

1. Для элементов множества определен закон группового умножения, по которому любым двум элементам множества единственным образом сопоставляется третий элемент, также принадлежащий этому множеству: $g_i \cdot g_j = g_k \quad \forall g_i, g_j, g_k \in G$. Использованный нами термин «умножение» не обязательно имеет арифметический смысл. Если в качестве элементов группы взять числа, то «умножение» можно определить как любую из арифметических операций. Сразу заметим, что произведение m одинаковых элементов группы принято обозначать как $g_i^m = \underbrace{g_i \cdot g_i \cdot \dots \cdot g_i}_m$.
2. Для операции умножения выполняется закон ассоциативности. Это означает, что имеет место равенство: $(g_i \cdot g_j) \cdot g_k = g_i \cdot (g_j \cdot g_k)$.
3. Во множестве G имеется единичный элемент E , коммутирующий с любым другим элементом и оставляющий его неизменным, то есть: $E \cdot g_i = g_i \cdot E = g_i \quad \forall g_i \in G$.
4. Для каждого элемента g_i группы G имеется обратный элемент g_i^{-1} , такой что $g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = E$.

Число элементов в группе называется её порядком. Порядок группы может быть конечным или бесконечным. Примером бесконечной группы может служить множество целых чисел, для которых «умножение» определено как сложение. В этом случае единичным элементом E является 0, а обратным к $g_i = a$ будет целое число $-a = g_i^{-1}$.

В качестве примера конечной группы рассмотрим операции симметрии, характерные для молекулы хлорметана в равновесной геометрической конфигурации (Рис.П2.4).

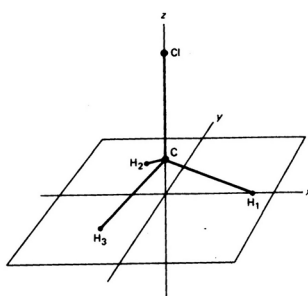


Рис.П2.4. Равновесная геометрическая конфигурация ядер молекулы хлорметана.

У этой молекулы имеется 6 операций симметрии, которые отображают сами в себя ядра углерода и хлора, и отображают сами в себя или друг на друга ядра водорода: единичная операция E , поворот на угол $2\pi/3$ (C_3), поворот на угол $4\pi/3$ (C_3^2), три отражения в вертикальных плоскостях (σ_1 , σ_2 и σ_3), проходящих через ядра водорода и ось поворота. Проверим, удовлетворяют ли найденные нами операции симметрии групповым постулатам. Для этого, составим таблицу (квадрат Кэли), матричные элементы которой будут являться результатами применения операции группового умножения к найденным элементам симметрии (Табл. П2.1).

Таблица П2.1. Закон умножения элементов группы C_{3v} .

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3	E

Проделав эту процедуру, легко убедиться, что перечисленные в таблице операции симметрии удовлетворяют групповым постулатам, и, следовательно, образуют группу.

Подгруппой группы G называют любую совокупность элементов G , образующую группу. В рассмотренном нами примере хлорметана, как несложно убедиться, совокупность элементов $\{E, C_3, C_3^2\}$ будет подгруппой группы элементов $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$.

Классификация точечных групп.

Полной ортогональной группой $O(3)$ (или $R_h(3)$) называют группу симметрии бесконечного порядка, элементами которой являются: тождественное преобразование E , повороты $C(\varphi)$ и зеркальным повороты $S(\varphi)$ на угол φ вокруг произвольных осей, проходящих через начало координат, инверсии i и отражения в произвольных плоскостях σ . При действии операций симметрии $O(3)$ единственная точка пространства отображается сама в себя – точка начала координат с координатами $(0, 0, 0)$. Группа $O(3)$ является бесконечной группой, так как не ограничено число возможных операций. Подгруппы полной ортогональной группы $O(3)$ называют точечными группами симметрии.

В соответствии с обозначениями Шенфлиса, среди точечных групп выделяют следующие типы.

1. *Группы C_n .* Группы C_n состоят операции E и поворотов C_n^k ($k = 1, 2, \dots, n-1$), число элементов - n .
Например, группа C_3 будет содержать три элемента: E, C_3, C_3^2 .
2. *Группы D_n .* Группы включают операции E , ось C_n и n перпендикулярных к ней осей второго порядка. Группы состоят из $2n$ элементов.
3. *Группа T или группа вращений тетраэдра.* Состоит из операции E и всех поворотов, совмещающих тетраэдр сам с собой. В группу входят 4 оси C_3 и 3 оси C_2 . Оси C_3 проходят через вершины тетраэдра и середины противоположных этим вершинам граней, а оси C_2 соединяют середины противоположных ребер. Всего группа включает 12 элементов.
4. *Группа O .* Включает E , а также все повороты, совмещающие куб сам с собой. В этой группе имеется три оси C_4 , проходящие через середины противоположных граней, четыре оси C_3 , проходящих через вершины и шесть осей C_2 , проходящих через середины ребер. Всего в группе $9+8+6+1=24$ элемента.
5. *Группа икосаэдра I .* Кроме E , включает в себя все повороты, совмещающие сам с собой пентагональный додекаэдр (двенадцатиугольник с правильными пятиугольными гранями). Число ребер у этого многогранника равно 30, число вершин - 20. В группе имеется 6 осей C_5 , соединяющих середины противоположных граней, 10 осей C_3 , соединяющих противоположные вершины и 15 осей C_2 , проходящих через середины противоположных ребер. Порядок группы: $4 \cdot 6 + 2 \cdot 10 + 15 + 1 = 60$.
6. *Группы S_{2n} .* Состоят из степеней зеркального поворота порядка $2n$: $E, S_{2n}, S_{2n}^2, \dots, S_{2n}^{2n-1}$, всего - $2n$ элементов. Четные степени S_{2n} образуют подгруппы, совпадающие с группами C_n .

7. Группы C_{nh} состоят из E , поворотов C_n и горизонтальной плоскости σ_h . Произведение C_n и σ_h по определению есть ни что иное, как $\sigma_h C_n^k = S_n^k$, и следовательно, группы должны содержать все степени зеркальных поворотов. Соответственно, порядок групп - $2n$.
8. Группы C_{nv} . Включают E , ось C_n , и n вертикальных плоскостей $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$, содержащих ось C_n . Порядок групп - $2n$.
9. Группы D_{nh} . Включают E , нетривиальные элементы групп C_{nh} в качестве подгрупп, n горизонтальных осей C_2 и n вертикальных плоскостей отражения σ , всего $1+2n-1+n+n=4n$ элементов.
10. Группы D_{nd} . Группы содержат E , одну зеркально-поворотную ось S_{2n} , n вертикальных плоскостей и n горизонтальных осей C_2 . Порядок групп $4n$.
11. Группа T_d . Включает группу T (12 элементов) и элементы симметрии, порожденные элементами T : 6 плоскостей и по два поворота S_4 и S_4^3 для каждой из трех осей второго порядка. Всего 24 элемента.
12. Группа T_h . Группа получается из T_d добавлением инверсии и операций, появляющихся как результат произведений инверсии с элементами группы T_d .
13. Группа O_h (группа симметрии куба). Группа получается добавлением инверсии и соответствующих произведений инверсии с элементами группы O . Содержит 48 элементов: 24 элемента группы O ; инверсию; отражения в трех плоскостях, параллельных граням куба; отражения в 6 плоскостях, проходящих через диагонали противоположных граней; 8 зеркальных поворотов S_6 вокруг осей C_3 и 6 - вокруг осей C_4 на углы 90° и 270° (S_4, S_4^3).
14. Группа I_h - группа симметрии правильного двенадцатигранника с пятиугольными гранями. Она содержит элементы группы I и все произведения этих элементов на инверсию (Ii); всего 120 элементов.
15. Путем предельного перехода при $n \rightarrow \infty$, из групп C_{nh} и C_{nv} можно получить группы бесконечного порядка $C_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$. Группы D_{nh} и D_{nd} при $n \rightarrow \infty$ переходят в одну и ту же группу $D_{\infty h}$.

Кроме перечисленных здесь типов точечных групп, существуют также еще две группы второго порядка - C_s и C_i . Первая из них включает элементы $\{E \equiv C_1, \sigma_h\}$, вследствие чего может рассматриваться как C_{1h} , а вторая - из элементов $\{E, i\}$.

Обратимся еще раз к рассмотренному выше примеру молекулы хлорметана (Рис. П2.4). Как нам удалось выяснить, группа симметрии для этой молекулы представлена совокупностью операций $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$. В соответствии с изложенной классификацией, перечисленный набор операций есть группа C_{3v} (п. 8). Ее подгруппа, включающая операции $\{E, C_3, C_3^2\}$ будет обозначаться как C_3 .

Изображенная на Рис. П2.1 молекула аммиака (NH_3) в равновесной геометрической конфигурации будет иметь такую же группу симметрии как и хлорметан (C_{3v}). Равновесной геометрической конфигурации молекулы воды (H_2O) будет отвечать группа симметрии C_{2v} , а ее дейтерозамещенный аналог (HDO) - симметрию C_s .

Изоморфизм и гомоморфизм групп

Рассмотрим две группы элементов G_1 (порядка n), состоящую из элементов $\{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$ и G_2 (порядка m) с элементами $\{E, B_1, B_2, \dots, B_m\}$, причем $m \geq n$. Если каждому элементу группы G_2 поставлен в соответствие единственный элемент группы G_1 , и соответствие сохраняется при перемножении элементов обеих групп, то говорят, что между этими группами существует гомоморфизм. Причем, в силу данного определения, большая группа будет гомоморфна на меньшую группу.

Частным случаем гомоморфных отображений является взаимно однозначное соответствие между элементами двух групп, называемое изоморфизмом. При изоморфизме обе группы имеют одинаковые порядки.

Поясним сформулированные определения примерами. Группа C_{3v} состоит из шести операций, а закон умножения для этой группы приведен в Табл. П2.1. Закон умножения для элементов группы C_i дан в Табл. П2.2.

Таблица П2.2. Закон умножения элементов группы C_i .

C_s	E	i
E	E	i

$$i \quad | \quad i \quad E$$

Таблица умножения элементов группы C_{3v} имеет блочную структуру, причем блоки образованы наборами элементов $\{E, C_3, C_3^2\}$ и $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$. Если совокупности элементов $\{E, C_3, C_3^2\}$ группы C_{3v} сопоставить элемент E группы C_i , а оставшиеся элементы $C_{3v} - \{E, C_3, C_3^2\}$ сопоставить операции инверсии i , то получим гомоморфное отображение $C_{3v} \rightarrow C_i$.

Каждый элемент симметрии группы C_{3v} можно сопоставить с некоторой перестановкой ядер водорода в молекулах хлорметана или аммиака. Полученные перестановки, можно считать перестановками некоторых абстрактных нумерованных объектов:

$$E \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix}, \quad C_3 \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 231 \end{pmatrix}, \quad C_3^2 \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 321 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 \rightarrow \begin{pmatrix} 123 \\ 213 \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.1})$$

Операции перестановок трех объектов образуют группу перестановок S_3 , порядок которой совпадает с порядком группы C_{3v} . Для группы S_3 справедлива та же таблица Кэли (Табл.П2.1), то есть между элементами групп C_{3v} и S_3 и их произведениями имеется взаимнооднозначное соответствие. Другими словами, группы C_{3v} и S_3 изоморфны.

Представления групп

Группе конечного порядка всегда можно поставить в соответствие группу матриц. Например, если в молекуле хлорметана ввести базис АО φ_i ($i=1,2,3$) s - типа, центрованных на ядрах водорода, то при действии операций симметрии эти функции будут отображаться сами в себя или друг в друга. В базисе функций φ_1, φ_2 и φ_3 каждой операции группы C_{3v} будет соответствовать матрица перехода, действующая на вектор-столбец, образованный этими функциями.

$$I \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad I \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

$$C_3 \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad C_3 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

$$C_3^2 \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_3 \\ \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad C_3^2 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

$$\sigma_1 \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad \sigma_1 \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

$$\sigma_2 \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_3 \\ \varphi_2 \\ \varphi_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad \sigma_2 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

$$\sigma_3 \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi_2 \\ \varphi_1 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix} \quad \sigma_3 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Таким образом, мы получили группу из шести квадратных матриц размера (3x3), изоморфную группам C_{3v} и S_3 или матричное представление этих групп. Используя базисы АО большей размерности, можно получить другие матричные представления группы C_{3v} . Эти представления также будут являться гомоморфными (в частных случаях - изоморфными) отображениями представляемой группы.

Определение. Представление группы $G(g_1, g_2, \dots, g_i, \dots, g_N)$ есть группа линейных операторов (матриц) конечного или бесконечного порядка $\Gamma(g_i)$, которой гомоморфна представляемая группа. Число столбцов или строк матриц, образующих матричное представление, называют размерностью представления.

Очевидно, что для матричного представления группы аналогом операции группового умножения $g_i \cdot g_j = g_k$, определенной для группы G , будет умножение:

$$\Gamma(g_i) \cdot \Gamma(g_j) = \Gamma(g_k). \quad (\text{П2.2})$$

Определение. Сумму диагональных элементов матрицы A размерности $(M \times M)$ называют ее следом и обозначают как $sp(A)$:

$$sp(A) \equiv \sum_{i=1}^M A_{ii}. \quad (\text{П2.3})$$

Следы матриц представления $\Gamma(g_i)$ обозначают как $\chi(g_i) = sp(\Gamma(g_i))$.

Определение. Характером представления $\{\Gamma(g_1), \Gamma(g_2), \dots, \Gamma(g_N)\}$ называется совокупность следов всех матриц $\{\chi(g_1), \chi(g_2), \dots, \chi(g_N)\}$, реализующих это представление.

Таким образом, если задан базис из M функций $\{\varphi_l\}$, то представлением группы G порядка N в этом базисе являются матрицы $\Gamma(g_1), \Gamma(g_2), \dots, \Gamma(g_N)$, матричные элементы которых определяются следующим образом:

$$\hat{g}_i \varphi_k = \sum_l \Gamma_{kl}(g_i) \varphi_l, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (\text{П2.4})$$

В соответствии с (П2.4), можно сказать, что матрица $\Gamma(g_i)$ переводит один базис в другой:

$$\vec{\psi} = \Gamma(g_i) \vec{\varphi}. \quad (\text{П2.5})$$

В общем случае группа матриц гомоморфна представляемой группе, но в том случае, когда элементы представляемой группы являются линейными преобразованиями (т.е. элементы матриц не зависят от базиса), матричное представление будет изоморфно представляемой группе.

Из представления $\Gamma(g_1), \Gamma(g_2), \dots, \Gamma(g_N)$ можно получить эквивалентное представление, если использовать преобразование подобия:

$$\Gamma'(g_i) = B^{-1} \Gamma(g_i) B, \quad (\text{П2.5})$$

где B – некоторая невырожденная матрица. Легко увидеть, что след матрицы не изменяется при преобразовании подобия:

$$\begin{aligned} sp(\Gamma'(g_i)) &= sp(B^{-1}(\Gamma(g_i)B)) = \\ &= sp((\Gamma(g_i)B)B^{-1}) = sp(\Gamma(g_i)), \end{aligned} \quad (\text{П2.6})$$

а стало быть и характер

Допустим теперь, что с помощью некоторого унитарного преобразования базиса \hat{U} ($\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I}$), пространство разбивается на два подпространства, инвариантных относительно преобразований $\hat{\Gamma}(g_i)$. В этом случае при преобразовании базиса $\vec{\varphi}' = \hat{U} \vec{\varphi}$ пространство $\{\varphi_l\}$ разбивается на два подпространства $\{\varphi'_l\}$ ($l=1, 2, \dots, m$) и $\{\varphi'_p\}$ ($p=m+1, m+2, \dots, M$) так, что

$$\varphi'_l = g_i \varphi_l = \sum_{k=1}^m \Gamma_{lk}^1(g_i) \varphi_k,$$

$$\varphi'_p = g_i \varphi_p = \sum_{q=m+1}^M \Gamma_{pq}^2(g_i) \varphi_q, \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (\text{П2.7})$$

где $\Gamma_{lk}^1(g_i)$ и $\Gamma_{pq}^2(g_i)$ элементы матриц $\hat{\Gamma}_1(g_i)$ и $\hat{\Gamma}_2(g_i)$, определенных на подпространствах $\{\varphi'_l\}$ и $\{\varphi'_p\}$. Полная матрица $\hat{\Gamma}'(g_i)$ представляет собой блочную матрицу с двумя диагональными блоками $\hat{\Gamma}_1(g_i)$ размерности m и $\hat{\Gamma}_2(g_i)$ размерности $M-m$:

$$\Gamma'(g_i) = \begin{vmatrix} \Gamma_1(g_i) & 0 \\ 0 & \Gamma_2(g_i) \end{vmatrix}, \text{ или} \quad (\text{П2.8})$$

$$\hat{\Gamma}'(g_i) = \Gamma_1(g_i) \oplus \Gamma_2(g_i),$$

где символ \oplus обозначает прямую сумму матриц $\hat{\Gamma}_1(g_i)$ и $\hat{\Gamma}_2(g_i)$, каждая из которых действует в своем подпространстве. Если такое преобразование существует, то говорят, что исходное матричное представление приводимо.

Процесс разбиения пространства на подпространства можно продолжать до тех пор, пока не будут найдены инвариантные подпространства наименьшей размерности, которые называют неприводимыми представлениями группы. В случае, когда процесс приведения представления (выделения всех инвариантных подпространств) дает m_i подпространств, преобразующихся по одному и тому же представлению Γ_i , говорят, что неприводимое представление Γ_i встречается m_i раз в приводимом представлении. Результат разложения приводимого представления по неприводимым представлениям обычно записывают в виде прямой суммы:

$$\hat{\Gamma}'(g_i) = m_1 \hat{\Gamma}_1(g_i) \oplus m_2 \hat{\Gamma}_2(g_i) \oplus \dots \oplus m_k \hat{\Gamma}_k(g_i). \quad (\text{П2.9})$$

Исходная размерность приводимого представления (M) при его приведении будет равна сумме размерностей f_i всех эквивалентных неприводимых представлений, на которые разбивается приводимое представление:

$$\sum_i m_i f_i = M. \quad (\text{П2.10})$$

Вернемся к молекуле хлорметана. Для представления группы C_{3v} вместо ранее использованных ортонормированных АО φ_1, φ_2 и φ_3 , центрированных на ядрах водорода, перейдем к новому базису с помощью ортогонального (унитарного) преобразования U , такого, что новый базис будет образован функциями:

$$\varphi'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

$$\varphi'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)$$

$$\varphi'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3),$$

или в матричной форме:

$$\begin{vmatrix} \varphi'_1 \\ \varphi'_2 \\ \varphi'_3 \end{vmatrix} = \hat{U} \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{vmatrix}. \quad (\text{П2.11})$$

Матрица перехода от старого базиса $\{\varphi_n\}$ к новому базису $\{\varphi'_n\}$ будет иметь вид:

$$U = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{vmatrix} \text{ и}$$

$$U^{-1} = U^\dagger = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{vmatrix}.$$

Преобразуем с помощью матрицы U представление $\Gamma(g_i)$, заданное для базиса $\{\varphi_n\}$:

$$\hat{\Gamma}'(g_i) = \hat{U}\hat{\Gamma}(g_i)\hat{U}^\dagger. \quad (\text{П2.12})$$

В результате этого преобразования получим следующий набор из шести матриц:

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(I)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix},$$

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(C_3^1)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{vmatrix},$$

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(C_3^2)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{vmatrix},$$

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(\sigma_1)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix},$$

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(\sigma_2)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix},$$

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(\sigma_3)\hat{U}^{-1} = \hat{U} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \hat{U}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix}.$$

Полученные матрицы имеют блочный вид и размерности блоков составляют 1×1 и 2×2 . В результате представление $\hat{\Gamma}'(g_i)$ сводится к прямой сумме представлений $\hat{\Gamma}_1(g_i)$ и $\hat{\Gamma}_2(g_i)$, то есть $\hat{\Gamma}'(g_i) = \hat{\Gamma}_1(g_i) \oplus \hat{\Gamma}_2(g_i)$, где $\hat{\Gamma}_1(g_i) = 1$ для всех элементов g_i , а $\hat{\Gamma}_2(g_i)$ - двумерные матрицы вида:

$$\Gamma_2(I) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}; \quad \hat{\Gamma}_2(C_3) = \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{vmatrix}, \quad \hat{\Gamma}_2(C_3^2) = \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{vmatrix}, \quad \Gamma_2(\sigma_1) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix},$$

$$\hat{\Gamma}_2(\sigma_2) = \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix} \text{ и } \hat{\Gamma}_2(\sigma_3) = \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix}.$$

Найденные представления $\hat{\Gamma}_1(g_i)$ и $\hat{\Gamma}_2(g_i)$ являются неприводимыми представлениями группы C_{3v} .

Перечислим (без доказательства) некоторые важные свойства неприводимых представлений конечных групп.

1. Число неэквивалентных неприводимых представлений группы равняется числу классов в группе. Класс определяется как совокупность сопряженных элементов $g \cdot i g \cdot g_i$, порожденных элементом g ,

где g_i пробегает все элементы группы. С помощью таблицы Кэли легко получить, что шесть элементов группы C_{3v} разбиваются на три класса: E , (C_3, C_3^2) и $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. Классы, кроме единичного (E), не являются подгруппами группы G , так как не содержат единичного элемента группы. Можно также доказать, что количество элементов в классе является делителем порядка группы.

2. Сумма квадратов размерностей f_k неэквивалентных представлений Γ_k группы равна её порядку (теорема Бернсайда):

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_k^2 = N. \quad (\text{П2.13})$$

3. Размерности неприводимых представлений f_k являются делителями её порядка. То есть $\frac{N}{f_k}$ - целое число.

4. Для матричных элементов неприводимых представлений справедливы следующие соотношения ортогональности:

$$\sum_g \Gamma_{ik}^\alpha(g)^* \Gamma_{lm}^\beta(g) = \frac{N}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}, \quad (\text{П2.14})$$

$$\sum_{g,k} \frac{f_\alpha}{N} \Gamma_{ik}^\alpha \Gamma_{jk}^\alpha = \delta_{ij}, \quad (\text{П2.15})$$

где суммирование ведется по всем элементам группы g и всем неприводимым представлениям α .

5. Характеры неприводимых представлений удовлетворяют следующему соотношению ортогональности:

$$\sum_g \chi^\alpha(g)^* \chi^\beta(g) = N \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{П2.16})$$

6. Характеры элементов группы, принадлежащих одному классу, совпадают.

Используя свойство ортогональности характеров неприводимых представлений группы (П2.17), легко определить какие неприводимые представления (Γ_i) и сколько раз (m_i) встречаются в приводимом представлении Γ . Для этого нужно использовать следующую формулу:

$$m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi_i^*(g) \chi(g), \quad (\text{П2.17})$$

где суммирование проводится по всем элементам представления группы $G(g_1, g_2, \dots, g_N)$, $\chi_i^*(g)$ есть комплексно сопряженный характер неприводимого представления $\Gamma_i(g)$, а $\chi(g)$ - характер приводимого представления.

Элементы, входящие в состав точечных групп, неприводимые представления, характеры неприводимых представлений, а также некоторые дополнительные сведения приводятся в так называемых таблицах характеров. Таблицы характеров наиболее часто используемых точечных групп приведены в следующем разделе (Приложение П3).

П3. Таблицы характеров некоторых точечных групп

В настоящем разделе использованы следующие обозначения для операций симметрии:

- E – единичная операция или тождественное преобразование.
- C_n – вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси (n – целое число)
- S_n – зеркальный поворот или несобственное вращение (вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси вращения)
- σ_h – отражение в горизонтальной плоскости. Горизонтальная плоскость перпендикулярна главной оси вращения, под которой подразумевается поворотная ось максимального порядка.
- σ_v – отражение в вертикальной плоскости (плоскости, которая проходит через главную ось)
- σ_d – отражение в диагональной плоскости (плоскость содержит главную ось и делит пополам угол между двумя осями второго порядка C_2 , перпендикулярными главной оси).

Для неприводимых представлений указаны некоторые типы функций $x^m y^n z^l$ ($m, n, l \geq 0$), преобразующихся по данным представлениям. Для величин, преобразующихся как компоненты момента импульса (вектора количества движения), как и в [1], использованы обозначения R_x, R_y, R_z .

Более полный вариант таблиц характеров точечных групп можно найти в книгах [20,21] или по адресу: <http://www.webqc.org>

Группы C_i, C_s, C_2

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

Группы C_{nv}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5(z)$	$2(C_5)^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

Группы D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2(C_5)^2$	$5C'_2$	σ_h	$2S_5$	$2(S_5)^3$	$5\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E'_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	(x, y)	
E'_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0		(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E''_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	-2	$-2\cos(2\pi/5)$	$-2\cos(4\pi/5)$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0	-2	$-2\cos(4\pi/5)$	$-2\cos(2\pi/5)$	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Высшие группы

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$

T₁	3	0	-1	1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T₂	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	8C₃	6C₂	6C₄	3C₂ =(C₄)²	i	6S₄	8S₆	3σ_h	6σ_d		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² +z ²
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		(2z ² -x ² -y ² , x ² -y ²)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Группы линейных молекул

C_{∞v}	E	2C(φ)	∞σ_v		
A₁=Σ⁺	1	1	1	z	x ² +y ² , z ²
A₂=Σ⁻	1	1	-1	R _z	
E₁=Π	2	2cos(φ)	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)
E₂=Δ	2	2cos(2φ)	0		(x ² -y ² , xy)
E₃=Φ	2	2cos(3φ)	0		
...		
Γ_j	2	2cos jφ	0		

D_{∞h}	E	2C(φ)	∞σ_v	i	2S(-φ)	∞C'₂		
Σ_g⁺	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
Σ_g⁻	1	1	-1	1	1	-1	R _z	

Π_g	2	$2\cos(\varphi)$	0	2	$-2\cos(\varphi)$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos(2\varphi)$	0	2	$2\cos(2\varphi)$	0		(x^2-y^2, xy)
Γ_{jg}	2	$2\cos j\varphi$	0	2	$(-1)^j 2\cos j\varphi$	0		
Σ_u^+	1	1	-1	-1	-1			
Σ_u^-	1	1	1	-1	-1	-1		
Π_u	2	$2\cos(\varphi)$	0	-2	$2\cos(\varphi)$	0		
Δ_u	2	$2\cos(2\varphi)$	0	-2	$-2\cos(2\varphi)$	0		
Γ_{ju}	2	$2\cos j\varphi$	0	-2	$-(-1)^j 2\cos j\varphi$			

Полная ортогональная группа $O(3) \equiv R_h(3)$

$R_h(3)$	E	$C(\varphi, x, y, z)$	i	$S(-\varphi, x, y, z)$	σ		
$D_g^{(0)}$	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$D_g^{(1)}$	3	$1+2\cos\varphi$	3	$1-2\cos\varphi$	-1	R_x R_y R_z	
$D_g^{(2)}$	5	$1+2\cos\varphi+$ $2\cos 2\varphi$	5	$1-2\cos\varphi+$ $2\cos 2\varphi$	1		AOd
...		
$D_g^{(j)}$	$2j+1$	$1+$ $\sum_{l=1}^j 2\cos l\varphi$	$2j+1$	$1+$ $\sum_{l=1}^j (-1)^l \cos l\varphi$	$(-1)^j$		
$D_u^{(0)}$	1		-1	-1	-1		
$D_u^{(1)}$	3	$1+2\cos\varphi$	-3	$-1+2\cos\varphi$	1	x y z	AOp
$D_u^{(2)}$	5	$1+2\cos\varphi+$ $2\cos 2\varphi$	-5	$-1+2\cos\varphi-$ $2\cos 2\varphi$	-1		
...		
$D_u^{(j)}$	$2j+1$	$1+$ $\sum_{l=1}^j 2\cos l\varphi$	$-2j+1$	$-1-$ $\sum_{l=1}^j (-1)^l 2\cos l\varphi$	$-(-1)^j$		

П4.1. Проекторы на неприводимые представления. Построение симметризованных МО.

В приближении МО ЛКАО пространственная часть спин-орбитали (орбиталь) φ_l представляется как линейная комбинация атомных орбиталей χ_k :

$$\varphi_l = \sum_{k=1}^M c_{kl} \chi_k. \quad (\text{П4.1})$$

При действии операций точечной группы симметрии ядра, на которых центрованы атомные орбитали, а, следовательно, и АО χ_k , $k=1, \dots, M$ отображаются сами в себя или друг в друга, и образуют базис размерности M приводимого представления точечной группы симметрии.

В общем случае можно утверждать, что представление $\Gamma(g)$ группы $G(g_1, g_2, \dots, g_N)$ порядка N реализуется на базисе размерности M , построенном из функций (векторов) $\{\varphi_i\}$. Матричные элементы этого представления определяются как:

$$g\varphi_i = \sum_j \Gamma_{ij}(g)\varphi_j, \quad (\text{П4.2})$$

где под g подразумевается произвольный элемент группы $G(g_1, g_2, \dots, g_N)$. Если известны характеры представления $\Gamma(g)$, то оно может быть разложено по неприводимым представлениям группы $\Gamma = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \Gamma^{\alpha}$ при помощи разобранных нами в Приложении П2 свойств ортогональности неприводимых представлений (П2.16-17). Представив совокупность функций $\{\varphi_i\}$ представления $\Gamma(g)$ в виде разложения $\varphi_i = \sum_{\alpha, k} c_{ik}^{\alpha} \varphi_k^{\alpha}$ по базису функций φ_k^{α} , на которых заданы неприводимые представления, мы получим возможность преобразовать выражение (П4.2) к виду:

$$g\varphi_k^{\alpha} = \sum_l \Gamma_{kl}^{\alpha}(g)\varphi_l^{\alpha}, \quad (\text{П4.3})$$

где d_{α} – размерность неприводимого представления Γ^{α} с элементами Γ_{kl}^{α} . Умножив обе части полученного равенства на комплексно-сопряженный матричный элемент неприводимого представления β , $\Gamma_{mn}^{\beta*}(g)$ и просуммировав по всем элементам группы G , получим следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \sum_g \Gamma_{mn}^{\beta*}(g)g\varphi_k^{\alpha} &= \sum_l \sum_g \Gamma_{mn}^{\beta*}(g)\Gamma_{kl}^{\alpha}(g)\varphi_l^{\alpha} = \\ &= \sum_l \sum_g \Gamma_{mn}^{\beta}(g)\Gamma_{kl}^{\alpha*}(g)\varphi_l^{\alpha} = \sum_l \frac{N}{d_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{mk} \delta_{nl} \varphi_l^{\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{П4.4})$$

Полученный результат (П4.4) означает, что оператор $\sum_g \Gamma_{mn}^{\beta}(g)g$ выделяет из приводимого представления только подпространство, натянутое на функции φ_l^{β} , преобразующиеся по неприводимому представлению Γ^{β} . Остальные неприводимые представления отбрасываются в силу ортогональности их матричных элементов (П2.14-15).

Если вместо элемента $\Gamma_{mn}^{\beta*}(g)$ взять характер неприводимого представления Γ^{β} - $\chi^{\beta}(g) = \sum_{m=1}^{d_{\beta}} \Gamma_{mm}^{\beta}(g)$, то, в силу (П4.4) получим:

$$\sum_g \chi^{\beta}(g)g\varphi_k^{\alpha} = \sum_g \sum_m \Gamma_{mm}^{\beta}(g)g\varphi_k^{\alpha} = \sum_l \frac{N}{d_{\alpha}} \delta_{\beta\alpha} \delta_{kl} \varphi_k^{\alpha}. \quad (\text{П4.5})$$

Следовательно, для выделения подпространства функций φ_k^{β} , преобразующихся по неприводимому представлению Γ^{β} можно использовать оператор (так называемый проектор на неприводимое представление):

$$P_{\beta} = \frac{d_{\beta}}{N} \sum_g \chi^{\beta}(g)g. \quad (\text{П4.6})$$

Применяя проектор P_β к функции $\varphi = \sum_{\alpha,i} c_{\alpha i} \varphi_i^\alpha$, получим компоненты базиса определенной симметрии, т.е. неприводимого представления Γ^β . Отметим, что для упрощения вида оператора P_β , множитель d_β/N может быть опущен:

$$P_\beta = \sum_g \chi^\beta(g) g. \quad (\text{П4.7})$$

Полученные посредством проектирования на неприводимые представления (П4.6-7) базисные функции необходимо проверять на выполнение условия ортонормированности, и, при необходимости, ортогонализировать и нормировать.

Конструирование симметризованных базисов необходимо во многих случаях, например, при нахождении колебательных и вращательных функций, соответствующих неприводимым представлениям группы, построении МО определенной симметрии, и т.д.

Рассмотрим примеры применения проекторов на неприводимые представления.

Пример 1. Найдем, какие молекулярные орбитали можно построить для молекулы H_3 из ортонормированных АО $1s$ типа, центрированных на ядрах водорода.

Конфигурация ядер в молекуле H_3 может быть линейной (группа симметрии - $D_{\infty h}$), или треугольной (симметрия - D_{3h} , C_{2v} , C_s). Будем считать, что молекула имеет вид равностороннего треугольника, т.е. соответствует группе симметрии D_{3h} . Для минимизации собственных усилий, пойдём еще дальше и ограничимся рассмотрением только операциями симметрии группы C_{3v} , являющейся подгруппой группы D_{3h} .

При действии операций симметрии вектор-столбец, составленный из функций φ_1 , φ_2 и φ_3 будет преобразовываться матрицами приводимого представления $\Gamma(g)$. Вид матриц был выписан нами в разделе П2 приложения. Найдем характеры $\chi(g)$ (следы матриц) этого представления и запишем их в виде дополнительной строки в таблицу неприводимых представлений группы C_{3v} .

C_{3v}	E	2C₃ (z)	3σ_v
A₁	1	1	1
A₂	1	1	-1
E	2	-1	0
$\chi(g)$	3	0	1

Используя формулу (П2.17): $m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi_i^*(g) \chi(g)$, получим:

$$m_{A_1} = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 3) = 1,$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 1 \cdot 3) = 0,$$

$$m_E = \frac{1}{6} (3 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0) = 1,$$

т.е., приводимое представление $\Gamma(g)$ содержит неприводимые представления A_1 и E ($\Gamma(g) = A_1 \oplus E$).

Далее подействуем на базисные функции φ_1 , φ_2 и φ_3 проекционным оператором P_{A_1} :

$$\varphi'_1 = P_{A_1} \varphi_1 = \sum_g \chi_{A_1}(g) g \varphi_1 = 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot \varphi_2 + 1 \cdot \varphi_3 + 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot \varphi_2 + 1 \cdot \varphi_3 = 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3).$$

Эта же функция будет являться результатом действия проектора P_{A_1} на базисные функции φ_2 и φ_3 .

Действуя проектором P_E , получим три функции вида:

$$\varphi'_2 = P_E \varphi_1 = 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3$$

$$\varphi'_3 = P_E \varphi_2 = 2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_1$$

$$\varphi'_4 = P_E \varphi_3 = 2\varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2.$$

Как легко убедиться, эти функции линейно зависимы. Выберем из полученного набора φ'_2 , φ'_3 , φ'_4 две функции, например φ'_2 , φ'_3 , и ортогонализуем их методом Шмидта:

$$\varphi_2'' = \varphi_2'$$

$$\varphi_3'' = \varphi_2' + c\varphi_3'$$

Коэффициент c найдем из условия $\langle \varphi_1'' | \varphi_2'' \rangle = 0$:

$$\begin{aligned} \langle 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 | 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + c(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_1) \rangle = \\ = 4 + 1 + 1 - 2c - 2c = 0, \end{aligned}$$

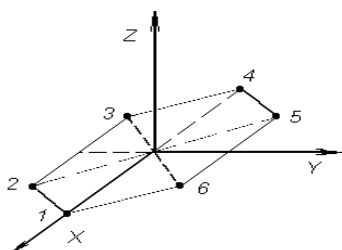
откуда получаем $c=2$ и вид функции $\varphi_3'' = \varphi_2' + c\varphi_3' = 3(\varphi_2 - \varphi_3)$. После нормировки функций φ_1' , φ_2'' и φ_3'' , симметризованные базисные функции будут иметь вид:

$$\varphi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3),$$

$$\varphi_E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3),$$

$$\varphi'_E = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3).$$

Пример 2. Построение симметризованных хюккелевских МО для молекулы бензола :



Для того, чтобы уменьшить количество вычислений, редуцируем точечную группу молекулы с D_{6h} до ее подгруппы C_{2v} . По уже знакомой нам методике, построим проекторы на неприводимые представления, которыми подействуем на базисные АО молекулы бензола $\{\chi_i\}$. Проектор на полносимметричное представление A_1 дает следующие функции:

$$P(A_1)\chi_1 = \frac{1}{4}(\chi_1 + \chi_4 + \chi_1 + \chi_4)$$

$$P(A_1)\chi_2 = \frac{1}{4}(\chi_2 + \chi_5 + \chi_6 + \chi_3)$$

$$P(A_1)\chi_3 = \frac{1}{4}(\chi_2 + \chi_5 + \chi_6 + \chi_3)$$

$$P(A_1)\chi_4 = \frac{1}{4}(\chi_4 + \chi_1 + \chi_4 + \chi_1)$$

$$P(A_1)\chi_5 = \frac{1}{4}(\chi_2 + \chi_5 + \chi_6 + \chi_3)$$

$$P(A_1)\chi_6 = \frac{1}{4}(\chi_2 + \chi_5 + \chi_6 + \chi_3)$$

Сравнивая результаты действия операторов на разные базисные функции, мы видим, что получили две линейно-независимые функции. Далее, после действия проекторами на оставшиеся представления группы и нормировки, получим симметризованные функции.

$$\begin{aligned} (A_1) \left\{ \begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_4) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 + \chi_5 + \chi_6) \end{aligned} \right. \\ (A_2) \left\{ \varphi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \right. \end{aligned}$$

$$(B_1) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_4) \\ \varphi_5 = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 - \chi_5 + \chi_6) \end{array} \right.$$

$$(B_2) \left\{ \varphi_6 = \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \right.$$

П4.2. Прямое произведение представлений группы

Пусть определены матрицы неприводимых представлений группы $G(g)$ $\Gamma'(g)$ и $\Gamma''(g)$ с размерностями $M \times M$ и $N \times N$, соответственно. Для матриц $\Gamma'(g)$ и $\Gamma''(g)$ операция умножения $g_i g_j = g_k$ группы $G(g)$ эквивалентна операции матричного умножения, то есть, должны выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} \Gamma'(g_i)\Gamma'(g_j) &= \Gamma'(g_k), \\ \Gamma''(g_i)\Gamma''(g_j) &= \Gamma''(g_k), \end{aligned} \quad (П4.8)$$

что, по определению операции умножения для матриц, равносильно равенствам:

$$\begin{aligned} \sum_q^N \Gamma''_{pq}(g_i)\Gamma''_{qr}(g_j) &= \Gamma''_{pr}(g_k), \\ \sum_l^M \Gamma'_{kl}(g_i)\Gamma'_{lm}(g_j) &= \Gamma'_{km}(g_k). \end{aligned} \quad (П4.9)$$

Для базисных функций $\{\varphi'_l\}$ и $\{\varphi''_q\}$ неприводимых представлений $\Gamma'(g)$ и $\Gamma''(g)$ группы будут иметь место соотношения:

$$\begin{aligned} g\varphi'_k &= \sum_l^M \Gamma'_{kl}(g)\varphi'_l, \\ g\varphi''_p &= \sum_q^N \Gamma''_{pq}(g)\varphi''_q. \end{aligned} \quad (П4.10)$$

Прямым произведением представлений $\Gamma'(g)$ и $\Gamma''(g)$ называют совокупность суперматриц $\Gamma'(g) \times \Gamma''(g)$ размерности $(M+N) \times (M+N)$ с элементами $\Gamma'_{kl}(g)\Gamma''_{pq}(g)$, действующих в пространстве функций $\{\varphi'_k \varphi''_p\}$ ($k=1,2,\dots,M; p=1,2,\dots,N$):

$$g\varphi'_k \varphi''_p = \sum_l^M \sum_q^N \Gamma'_{kl}(g)\varphi'_l \Gamma''_{pq}(g)\varphi''_q. \quad (П4.11)$$

Вывясним, образуют ли суперматрицы $\Gamma(g) = \Gamma'(g) \times \Gamma''(g)$ представление группы $G(g)$. Для этого необходимо проверить, определено ли для матриц $\Gamma(g)$ умножение $\Gamma(g_i)\Gamma(g_j) = \Gamma'(g_i) \times \Gamma''(g_i) \cdot \Gamma'(g_j) \times \Gamma''(g_j) = \Gamma(g_k)$. В том случае, если определено, то для матричных элементов должно выполняться условие:

$$\sum_l^M \sum_q^N \Gamma_{klpq}(g_i)\Gamma_{lmqr}(g_j) = \Gamma_{kmpr}(g_k). \quad (П4.12)$$

Перемножив суперматрицы $\Gamma(g_i)$ и $\Gamma(g_j)$, получим:

$$\begin{aligned} \Gamma(g_i)\Gamma(g_j) &= \sum_l^M \sum_q^N \Gamma'_{kl}(g_i)\Gamma''_{pq}(g_i)\Gamma'_{lm}(g_j)\Gamma''_{qr}(g_j) = \\ &= \sum_l^M \sum_q^N \Gamma'_{kl}(g_i)\Gamma'_{lm}(g_j)\Gamma''_{pq}(g_i)\Gamma''_{qr}(g_j) = \\ &= \Gamma'_{km}(g_k)\Gamma''_{pr}(g_k) = \Gamma_{kmpr}(g_k). \end{aligned} \quad (П4.13)$$

Для характеров $\chi(g_i)$ суперматриц $\Gamma(g_i)$ будет выполняться условие:

$$\chi(g_i) = Sp\{\Gamma(g_i)\} = Sp\{\Gamma'(g_i) \times \Gamma''(g_i)\} = \sum_k^M \sum_p^N \Gamma_{kkpp}(g_i) =$$

$$= \sum_k^M \Gamma'_{kk}(g_i) \sum_p^N \Gamma''_{pp}(g_i) = \chi'(g_i) \chi''(g_i). \quad (\text{П4.14})$$

Таким образом, прямое произведение представлений группы также является ее представлением, характер которого есть произведение характеров представлений его образующих.

Пример. Группа C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$\chi(g)$	3	0	1	
$A_1 \times A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \times A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \times E$	2	-1	0	E
$A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$E \times E$	4	1		$A_1 \oplus A_2 \oplus E$
$E \times E \times E$	8	-1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus 3E$

П4.3. Классификация электронных состояний атомов и молекул.

Электронные состояния (или термы) атомов и молекул обладают определенными свойствами симметрии и спином. Комбинация этих двух характеристик, позволяющая идентифицировать электронные состояния, взята за основу повсеместно используемой схемы классификации электронных состояний атомов и молекул.

Для молекулярных термов принято обозначать как $I^{2S+1}A$, где $2S+1$ – мультиплетность состояния, A – обозначение неприводимого представления группы симметрии (в соответствии с обозначениями, используемыми в таблицах характеров), по которому преобразуется волновая функция данного состояния. Так как симметрия ядерного остова молекулы может изменяться в процессе колебаний, то под группой симметрии молекулы принято понимать симметрию ее равновесной ядерной конфигурации.

В обозначениях электронных состояний под I подразумевается числовой или буквенный идентификатор состояния. Для состояний, наблюдаемых экспериментально, в качестве идентификатора используются латинские буквы, при этом основное состояние (состояние с минимальной энергией) обозначается буквой X . Возбужденные состояния той же мультиплетности, что и основное, обозначают заглавными буквами: A, B, C, D, \dots в порядке возрастания их энергий. Состояния с мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния, принято обозначать строчными латинскими буквами: a, b, c, \dots также в порядке возрастания их энергий.

Обратимся к примеру. Молекула кислорода (O_2) имеет симметрию $D_{\infty h}$, причем симметрия этой молекулы не меняется в процессе колебания ядер. Экспериментально установлено, что основное электронное состояние молекулы имеет симметрию Σ_g^- и его мультиплетность равна трем ($2S+1=3$). В соответствии с изложенным, это состояние будет обозначено как $X^3\Sigma_g^-$. Наблюдаемые экспериментально низшие синглетные ($2S+1=1$) состояния кислорода $^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+$ и $^1\Sigma_u^-$ (перечислены в

порядке возрастания их энергий) будут обозначаться как $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ и $c^1\Sigma_u^-$. Зачастую, вместо буквенного идентификатора, используют число, являющееся просто порядковым номером состояния с заданными мультиплетностью и симметрией. При применении такого способа идентификации состояний, низшие синглетные состояния молекулы кислорода будут обозначаться как $1^1\Delta_g$, $1^1\Sigma_g^+$ и $1^1\Sigma_u^-$.

Для несимметричных молекул, т.е. молекул с симметрией C_1 , применять подобную схему обозначений бессмысленно, по причине того, эта группа имеет только одно неприводимое представление. В силу этого прискорбного обстоятельства, состояния несимметричных молекул обозначают как A_n , где A – первая буква в общепринятых обозначениях мультиплетности состояний: Singlet, Doublet, Triplet, Quartet и т.д., а n – номер состояния (в порядке возрастания энергии). Так, основное синглетное состояние молекулы CH_3NO будет обозначаться как S_1 , первое возбужденное синглетное – S_2 , и т.д.

Для линейных молекул обозначения неприводимых представлений легко сопоставляются с L - проекцией полного орбитального момента на ось, проходящую через ядра молекулы. Заглавные греческие буквы Σ , Π , Δ , Φ ,... в обозначениях неприводимых представлений соответствуют проекциям $\Lambda = \sum_i l_i = 0, 1, 2, 3, \dots$. Дополнительные индексы в обозначениях также можно заставить «говорить».

Индексы «g» (gerade - четный) или «u» (ungerade - нечетный) справа внизу у обозначения термина указывают на четность волновой функции по отношению к операции инверсии. Знаки «+» или «-» справа сверху в обозначении состояний $\Sigma(\Lambda = 0)$ указывают на четность волновой функции по отношению к отражению в плоскости, в которой лежит ось молекулы.

Атомные электронные термы (состояния) характеризуют электронной конфигурацией, полным орбитальным $L = \sum_i \vec{l}_i$ и спиновым $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ моментами. Дополнительно, терм характеризуется

полным моментом количества движения $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ и четностью. Термы обозначают, как $^{2S+1}L_J^{\square}$, где L есть суммарное значение орбитального момента атома, $2S+1$ – его мультиплетность, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ – суммарный момент атома и \square - четность. Для обозначения состояний с моментом $L = 0, 1, 2, \dots$ используют буквы S, P, D, F, G, \dots . Четность состояния определяется четностью суммы $\sum_i l_i$, где l_i –

орбитальные числа заполненных одноэлектронных уровней атома. В обозначениях термина в верхнем правом углу для нечетных состояний ставится индекс «0» (сокращенное odd), например, $^2P^0$. Для четных состояний это угол остается пустым, например:

$$^1S \quad (L = 0, S = 0); \quad ^2S \quad \left(L = 0, S = \frac{1}{2} \right);$$

$$^2P \quad \left(L = 1, S = \frac{1}{2} \right); \quad ^3S \quad (L = 0, S = 1).$$

Вместе с общепринятыми обозначениями электронных состояний часто приводят еще и так называемую электронную конфигурацию, как последовательность заселенных электронами орбиталей в порядке возрастания их энергий с указанием числа электронов на каждой из оболочек. Этот обычай сохранился еще со времен господства одночастичного приближения, когда наивно предполагалось, что для любого электронного состояния можно выделить конфигурацию, соответствующую доминирующей однодетерминантной функции.

Практической пользы от указания электронной конфигурации нет почти никакой, но способ, введенный для обозначения занятых орбиталей, прижился и часто используется для разъяснения способа построения многоконфигурационных волновых функций. Вследствие этого полезно рассмотреть построение электронных конфигураций для молекул и атомов.

Для атомов в одноэлектронном приближении каждая атомная орбиталь (АО), φ_i , определяется из решения одноэлектронного уравнения, которое в сферических координатах имеет решения, характеризующиеся, также как и в атоме водорода, тремя квантовыми числами n, l и m ($n = 1, 2, \dots, \infty$; $l = -(n-1) \div (n-1)$ и $m = -l \div l$). Заметим, что одноэлектронные уровни в многоэлектронном атоме имеют разные энергии для различных значений момента l , то есть, не вырождены по l , так как это было в атоме водорода. Вырождение по m для атомных уровней остается.

Также как в атоме водорода АО с моментами $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначают буквами s, p, d, f, \dots . Например, орбиталям со следующими наборами квантовых чисел будут соответствовать обозначения:

$$n = 1, l = 0 \text{ и } m = 0 \quad \Psi_{100} = 1s;$$

$$n = 2, l = 0 \text{ и } m = 0 \quad \Psi_{200} = 2s;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = 1 \quad \Psi_{211} = 2p_1;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = 0 \quad \Psi_{210} = 2p_0;$$

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m = -1 \quad \Psi_{21-1} = 2p_{-1} \text{ и т.д.}$$

Соответственно, электронным конфигурациям можно сопоставить следующие однодетерминантные функции:

$$H \rightarrow (1s)^1 \rightarrow \Psi_{1s}(1);$$

$$He \rightarrow (1s)^2 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\Psi_{1s}(2)\beta(2)\};$$

$$Li \rightarrow (1s)^2(2s)^1 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\Psi_{1s}(2)\beta(2)\Psi_{2s}(3)\alpha(3)\};$$

$$\nearrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_0}(5)\alpha(5)\}$$

$$B \rightarrow (1s)^2(2s)^2(2p)^1 \rightarrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_1}(5)\alpha(5)\}.$$

$$\searrow \det\{\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\dots\Psi_{2p_{-1}}(5)\alpha(5)\}$$

В последнем случае электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ соответствуют несколько электронных состояний (волновых функций), различающихся магнитными квантовыми числами m , вырожденных по энергии. Аналогичная ситуация, когда одной конфигурации соответствуют несколько электронных состояний, имеет место и в следующих случаях:

$$N \rightarrow (1s)^2(2s)^2(2p)^3 \rightarrow {}^4S, {}^2D, {}^2P$$

$$O \rightarrow (1s)^2(2s)^2(2p)^4 \rightarrow {}^1S, {}^1D, {}^3P$$

Для молекул, не обладающих симметрией в равновесной геометрической конфигурации, молекулярные орбитали φ_i нумеруют в порядке возрастания соответствующих одноэлектронных уровней, и электронную конфигурацию характеризуют их числами заполнения: $(\varphi_1)^{n_1}(\varphi_2)^{n_2}\dots(\varphi_N)^{n_N}$, где n_i принимают значения 0, 1 и 2. Замкнутая электронная оболочка описывается конфигурацией $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2\dots(\varphi_N)^2$ для N -электронной молекулы и ей соответствует единственная однодетерминантная функция.

В симметричных молекулах для занятой орбитали указывают неприводимое представление, по которому эта орбиталь преобразуется. Как и для электронных состояний, обозначения МО вводятся в соответствии с принятой в теории групп записью неприводимых представлений. Кроме того, в обозначениях МО принято использовать не заглавные, а строчные буквы.

Например, молекула воды (H_2O , $R_e(OH) \approx 1$ ат. ед., $\angle HOH = 105^\circ$) в равновесной геометрической конфигурации имеет симметрию C_{2v} . Электронная конфигурация основного состояния 1A_1 записывается как $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$, где обозначения a_1, b_2 и b_1 характеризуют низшие занятые орбитали. Аналогичную симметрию ядерного остова (C_{2v}) имеет молекула формальдегида H_2CO . Ее электронная конфигурация для основного состояния 1A_1 записывается как $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(4a_1)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(2b_2)^2$.

Молекула аммиака - NH_3 имеет симметрию C_{3v} , для которой МО могут быть только трех типов: a_1, a_2 и e . При этом, как следует из теории групп, орбитали типа e относятся к дважды вырожденному энергетическому уровню. Основное электронное состояние NH_3 имеет симметрию 1A_1 с электронной конфигурацией $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$.

Определить симметрию электронного состояния по конфигурации можно найдя прямое произведение неприводимых представлений для всех занятых орбиталей.

В приближении Хартри-Фока можно получить МО для гомоядерных двухатомных молекул, используя разложение МО по соответствующим атомным функциям (МО-ЛКАО). При этом также как для H_2^+ появятся орбитали $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_g$ и т.д., где, как уже говорилось, цифра указывает номер МО данного типа в порядке возрастания энергии, буквы $\sigma, \pi, \delta, \phi$... соответствуют величине проекции момента импульса электрона $l_i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ на межъядерную ось, а индексы g и u указывают четность МО по отношению к инверсии в центре симметрии.

П4.4. Правила отбора для колебательных переходов многоатомных молекул.

Для интерпретации спектров поглощения (испускания) молекул, наблюдаемых экспериментально, используется серия последовательно вводимых в строгий теоретический аппарат приближений. В первую очередь, эти приближения касаются описания взаимодействия электромагнитной волны с молекулой.

В качестве основной модели взаимодействия практически всегда используется полуклассическая теория излучения, в рамках которой вводится предположение о малости размеров молекулы по сравнению с длиной волны электромагнитного излучения (так называемое длинноволновое приближение). После введения этого приближения, появление характерной линии в спектре молекулы объясняется переходом между парой стационарных состояний этой молекулы с волновыми функциями Ψ_I и Ψ_{II} . Вероятность перехода с испусканием кванта будет пропорциональна коэффициенту Эйнштейна:

$$A_{I,II} = \frac{64\pi^4 \nu_{I,II}^3}{3hc^3} \left[\left| \langle \mu_x \rangle_{I,II} \right|^2 + \left| \langle \mu_y \rangle_{I,II} \right|^2 + \left| \langle \mu_z \rangle_{I,II} \right|^2 \right], \quad (П4.15)$$

а в случае поглощения – коэффициенту:

$$B_{I,II} = \frac{8\pi^3 \nu_{I,II}^3}{3h^2} \left[\left| \langle \mu_x \rangle_{I,II} \right|^2 + \left| \langle \mu_y \rangle_{I,II} \right|^2 + \left| \langle \mu_z \rangle_{I,II} \right|^2 \right]. \quad (П4.16)$$

Здесь $\langle \mu_\alpha \rangle_{I,II} = \langle \Psi_I | \vec{\mu}_\alpha | \Psi_{II} \rangle$ – компонента матричного элемента оператора электронного дипольного момента перехода ($\alpha=x,y,z$), где $\vec{\mu} = e \sum_{n=1}^N (x_n \vec{i} + y_n \vec{j} + z_n \vec{k})$; $\nu_{I,II} = (E_I - E_{II})/h$ – частота поглощаемого

(испускаемого) при переходе излучения, h – постоянная Планка и c – скорость света в вакууме. В рамках используемого приближения переходы между парами состояний молекулы можно классифицировать по величине коэффициента поглощения (испускания) Эйнштейна, т.е. переход будет возможен, если хотя бы одна из компонент $\langle \mu_\alpha \rangle_{I,II}$ отлична от нуля, и невозможен в противном случае. Экспериментально наблюдаемые переходы, для которых соответствующий коэффициент Эйнштейна не равен нулю, называют разрешенными как электрические дипольные (или $E1$ переходы). Прочие наблюдаемые переходы (как правило, эти переходы имеют малую интенсивность) называют запрещенными.

Обсудим свойства волновых функций состояний Ψ_I и Ψ_{II} , для которых должны наблюдаться переходы первого типа. Запрещенные переходы, объяснение причин возникновения которых, требует отказа от введенного выше дипольного приближения, здесь рассматриваться не будет. В первую очередь, проясним, что подразумевать под состояниями, между которыми происходит переход. Для атомов и их ионов под состояниями I и II подразумеваются пары электронных состояний. Очевидно, что для молекул эти состояния можно рассматривать как колебательно-вращательные, соответствующие адиабатическому состоянию с определенной симметрией волновой функции. Здесь, для молекул вводится еще одно приближение: волновая функция состояния представляется в виде произведения:

$$\Psi_{I,II} = \Phi_{I,II}(r, \sigma | R) \chi_{I,II}^{rot}(\theta, \varphi, \chi) \chi_{I,II}(Q_1, \dots, Q_k), \quad (П4.17)$$

где $\chi_{I,II}^{rot}(\theta, \varphi, \chi)$ и $\chi_{I,II}(Q_1, \dots, Q_k)$ – вращательная и колебательная волновые функции, полученные в приближении жесткого ротатора и гармонического осциллятора, соответственно; $k=3N-6(5)$ – число колебательных переменных (степеней свободы). Тогда, выражение для матричного элемента $\langle \mu_\alpha \rangle_{I,II}$

можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I | \vec{\mu}_\alpha | \Psi_{II} \rangle = \\ = \left\langle \Phi_I \chi_I^{rot} \prod_{j=1}^k \chi_j^I(Q_j) \right| \vec{\mu}_\alpha \left| \Phi_{II} \chi_{II}^{rot} \prod_{j=1}^k \chi_j^{II}(Q_j) \right\rangle. \quad (П4.18) \end{aligned}$$

Преобразовав электронные волновые функции и оператор дипольного момента к молекулярной системе координат, в главных осях инерции (a, b, c), получим:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I | \vec{\mu}_\alpha | \Psi_{II} \rangle &= \\ &= \sum_{\xi, \eta = a, b, c} \langle \chi_I^{rot} | A_{\xi\alpha} A_{\eta\alpha} | \chi_{II}^{rot} \rangle_{\theta\varphi\chi} \times \\ &\times \left\langle \prod_{j=1}^k \chi_j^I(Q_j) \middle| \langle \Phi_I | \vec{\mu}_\alpha^\xi | \Phi_{II} \rangle_{r\sigma} \middle| \prod_{j=1}^k \chi_j^{II}(Q_j) \right\rangle_{Q_1 \dots Q_k}, \end{aligned} \quad (П4.19)$$

преобразования к главным осям инерции.

В этом выражении интегралы $\langle \chi_I^{rot} | A_{\xi\alpha} A_{\eta\alpha} | \chi_{II}^{rot} \rangle_{\theta\varphi\chi}$ определяют вероятность перехода между вращательными состояниями. В том случае, когда рассматривается переход между различными вращательными состояниями без изменения колебательной и электронной компонент волновой функции (так называемый вращательный переход), то этот матричный элемент можно привести к виду $\langle \chi_I^{rot} | A_{\xi\alpha} A_{\xi\alpha} | \chi_{II}^{rot} \rangle_{\theta\varphi\chi}$.

Функцию $\langle \Phi_I | \vec{\mu}_\alpha^\xi | \Phi_{II} \rangle_{r\sigma} = \mu_\alpha^\xi$ разложим в ряд около положения равновесия:

$$\begin{aligned} \mu_x^\xi(Q) &= \mu_x^\xi(0) + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_x^\xi}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \\ \mu_y^\xi(Q) &= \mu_y^\xi(0) + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_y^\xi}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \\ \mu_z^\xi(Q) &= \mu_z^\xi(0) + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_z^\xi}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \end{aligned} \quad (П4.20)$$

Если в разложении (П4.) оставить только первый член, то для гармонического осциллятора вероятность перехода $I \rightarrow II$ будет определяться следующим образом:

$$\begin{aligned} \left\langle \prod_{j=1}^k \chi_j^I(Q_j) \middle| \langle \Phi_I | \vec{\mu}_\alpha^\xi | \Phi_{II} \rangle_{r\sigma} \middle| \prod_{j=1}^k \chi_j^{II}(Q_j) \right\rangle_{Q_1 \dots Q_k} &= \\ &= \mu_\alpha^\xi(0) \prod_{j=1}^k \langle \chi_j^I(Q_j) | \chi_j^{II}(Q_j) \rangle + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial \mu_\alpha^\xi}{\partial Q_j} \right)_0 \langle \chi_j^I(Q_j) | Q_j | \chi_j^{II}(Q_j) \rangle. \end{aligned} \quad (П4.21)$$

Очевидно, что в случае вращательных переходов этот интеграл не будет равен нулю. В случае перехода между колебательными состояниями одного и того же электронного состояния второй интеграл будет ненулевым только в случае, если для наборов квантовых чисел колебательных состояний будет иметь место условие: $v_1 = v_1', v_2 = v_2', \dots$ и $v_i = v_i' \pm 1, i=1, 2, \dots, k$.

Таким образом, в гармоническом приближении возможны только переходы с изменением одного квантового числа на единицу, т.е. в спектре поглощения и испускания мы должны видеть лишь фундаментальные частоты: $(0, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow (1, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 1, 0, \dots, 0)$ и т. д. Заметим, что интеграл $\prod_{j=1}^k \langle \chi_j^I(Q_j) | \chi_j^{II}(Q_j) \rangle$ может быть нулем и при $v_k = v_k' \pm 1$. В этом случае одна из фундаментальных частот не будет наблюдаться в спектре.

В случае комбинационного рассеяния интенсивности появления стоксовых $\omega_0 + \omega_k$ и антистоксовых $\omega_0 - \omega_k$ линий определяется матричными элементами индуцированного дипольного момента $\vec{\mu} = \mu_0 + \hat{a} \vec{E}$, где $\vec{\mu}_0$ - вектор дипольного момента, \vec{E} - вектор напряженности электромагнитной волны и \hat{a} - тензор поляризуемости молекулы.

Для нахождения ситуаций, в которых вероятность перехода отлична от нуля, т.е. не равны нулю рассмотренные выше матричные элементы с электронными, колебательными и вращательными компонентами волновых функций, можно использовать теорию групп. В основу применения положена теорема Вигнера, утверждающая, что интеграл $\langle \Psi_\alpha | \hat{P} | \Psi_\beta \rangle$ будет отличен от нуля лишь в том случае,

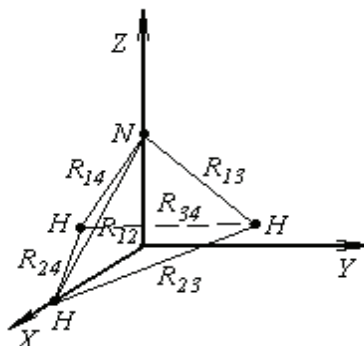
когда прямое произведение представлений $\Gamma = \Gamma(\Psi_\alpha) \times \Gamma(\hat{P}) \times \Gamma(\Psi_\beta)$ содержит полносимметричное представление группы, и равен нулю в противном случае.

Так как электронные компоненты волновых функций преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, определить когда не будет равен нулю матричный элемент $\langle \Phi_I | \vec{\mu}_\alpha^\xi | \Phi_{II} \rangle_{r\sigma} = \mu_\alpha^\xi$ несложно. Поскольку, электронные компоненты могут быть представлены как произведения пространственных и спиновых составляющих, то, учитывая ортогональность спиновых функций разной симметрии, необходимо ввести дополнительное условие вида: $\Delta S_{I,II} = S_I - S_{II} = 0$.

Существует два способа нахождения симметрии нормальных колебаний. Первый (простейший) заключается в построении приводимого представления в базе внутренних координат (длин связей, углов и т.д.). Проблема лишь в одном – для произвольной многоатомной молекулы не так уж и легко выбрать эти координаты. Более общий способ решения использует построение базиса из $3N$ - бесконечно малых смещений ядер относительно равновесной геометрической конфигурации молекулы. Далее, для этого базиса находят характеры приводимого представления. Потом полученное приводимое представление вполне уже обычным способом разлагается на неприводимые. В финале, из полученного набора неприводимых представлений необходимо исключить представления, отвечающие поступательным (3) и вращательным координатам (3 или 2). В качестве примера нахождения симметрии нормальных координат рассмотрим молекулу аммиака NH_3 , симметрия равновесной геометрической конфигурации которой C_{3v} . Таблица характеров для этой группы приведена ниже.

C_{3v}	E	$2C_3^z$	$3\sigma_v$	$f^{(j)}$
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$R_x, R_y, x^2-y^2, x, y, xy, yz, xz$

Способ А найдем число нормальных мод $N_{vib} = 3N - 6 = 3 \cdot 4 - 6 = 6$. В качестве внутренних координат выберем межъядерные расстояния R_{12}, R_{13}, R_{14} и R_{23}, R_{24}, R_{34} .



Построим представление, по которому эти вектора преобразуются, построив соответствующие матрицы в выбранном базисе: $\Gamma(E) = 6$, $\Gamma(C_3^z) = 0$, $\Gamma(\sigma_v) = 2$. Приведем полученное представление, используя формулу (7):

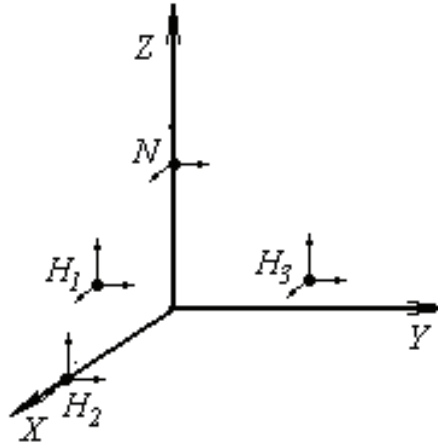
$$n(A_1) = \frac{1}{6} (6 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2) = \frac{12}{6} = 2$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6} (6 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1)) = 0$$

$$n(E) = \frac{1}{6} (6 \cdot 2 - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 0) = 2;$$

т.е. $\Gamma = 2A_1 \otimes 2E$.

Способ Б Построим представление, по которому преобразуются декартовы компоненты векторов смещений ядер относительно их равновесного положения: $\Gamma(E) = 12$, $\Gamma(C_3^z) = 0$, $\Gamma(\sigma_v) = 2$.



Вычтем из характеров найденного представления характеры приводимых представлений, по которым преобразуются компоненты полярного $\Gamma(P)$ и аксиального $\Gamma(R)$ векторов.

$\Gamma(NH_3)$	12	0	0	2	2	2	
$\Gamma(P)$	3	0	0	1	1	1	x, y, z
$\Gamma(R)$	3	0	0	-1	-1	-1	R_x, R_y, R_z
$\Gamma(NH_3) - [\Gamma(P) + \Gamma(R)]$	6	0	0	2	2	2	

Приведем полученное представление, и получим тот же результат, что и предыдущем случае - $\Gamma = 2A_1 \otimes 2E$.

Рассмотрим симметричные свойства колебательных функций основного и возбужденного состояний. В основном состоянии молекулы $(0,0,0,\dots)$ волновая функция имеет вид:

$$\Psi(Q_1, Q_2 \dots Q_k) = N \cdot e^{-\frac{\omega_1 Q_1^2}{2}} \cdot e^{-\frac{\omega_2 Q_2^2}{2}} \dots e^{-\frac{\omega_k Q_k^2}{2}}, \quad (4.22)$$

Эта функция не меняется при любых симметричных преобразованиях колебательных координат, так как $Q_i \rightarrow \pm Q_i$ и Q_i^2 остается неизменным. В случае вырожденных координат Q_i и Q_k остается неизменным квадрат $Q_i^2 + Q_k^2$. Таким образом, функция основного состояния $(000\dots 0)$ принадлежит полностью симметричному представлению. Волновая функция $(000\dots 010\dots 0)$, в которой возбуждается только одно состояние, отвечающее координате Q_i , имеет вид

$$\Psi'(Q_1, Q_2 \dots Q_k) = N' \cdot e^{-\frac{\omega_1 Q_1^2}{2}} \cdot e^{-\frac{\omega_2 Q_2^2}{2}} \dots e^{-\frac{\omega_k Q_k^2}{2}} Q_i, \quad (4.23)$$

так как полином Эрмита $H_{v_i}(\sqrt{\omega_i} Q_i)$ для v_i есть $H_1(\sqrt{\omega_i} Q_i) = 2\sqrt{\omega_i} Q_i$. Функция (7) преобразуется при операциях симметрии также как Q_i , то есть имеет симметрию координаты Q_i ($H_0(Z) = 1; H_1(Z) = 2Z; H_2(Z) = 4Z^2 - 2$). Волновые функции более высоких колебательных состояний будут иметь другую симметрию, которая заранее не очевидна. В случае обертонов $(000\dots v_i 0)$ волновая функция будет полностью симметричной для четных v_i и преобразовываться, так же как Q_i для нечетных v_i . Для составных переходов, когда возбуждаются несколько осцилляторных состояний, например $v_i = 1$ и $v_j = 1$, симметрия функции будет определяться произведением $Q_i Q_j$ нормальных координат. Если Q_i относится к неприводимому представлению Γ^i , а Q_j к Γ^j , то представление составного уровня Γ будет определяться прямым произведением $\Gamma = \Gamma^i \times \Gamma^j$, которое может быть разложено на неприводимые представления, с использованием таблиц характеров неприводимых представлений группы:

$$\Gamma = \sum_m n_m \Gamma^m, \text{ где } n_m = \frac{1}{g} \sum_g X_m^*(g) X_\Gamma(g).$$

Пример. Пусть у нас есть молекул CH_4 , которая имеет симметрию тетраэдра T_d . Таблица характеров представлений для этой группы следующая.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$T_1(F_1)$	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$T_2(F_2)$	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)
$E \times F_2$	6	0	-2	0	0	

Приводимое представление $E \times F_2 = F_1 + F_2$. Если Q_{ia} и Q_{ib} нормальные координаты типа E, а Q_{ja}, Q_{jb}, Q_{jc} - типа F_2 , то для составного уровня с $\nu_i = 1$ и $\nu_j = 1$ из шести возможных волновых функций $\Psi_{aa}, \Psi_{ab}, \Psi_{ac}, \Psi_{ba}, \Psi_{bb}, \Psi_{bc}$ образуются шесть линейных комбинаций, из которых три будут давать базис неприводимого представления F_1 , а три других образуют базис представления F_2 .

Правила отбора для колебательных переходов определяются интегралами

$$\langle \Psi_v | \mu_x, \mu_y, \mu_z | \Psi_{v'} \rangle. \quad (4.24)$$

Компоненты дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z определены во вращающейся вместе с молекулой системе координат и преобразуются при операциях симметрии также как координаты x, y, z . В случае комбинационного рассеяния света μ_x, μ_y, μ_z являются компонентами индуцированного в молекуле

$$\text{дипольного момента } \vec{\mu} = \hat{\alpha} \vec{E} \text{ или } \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Компоненты тензора поляризуемости $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \dots$ преобразуются также как xx, xy, \dots .

И в том и в другом случае для выяснения правил отбора нужно рассматривать интегралы $\langle \Psi_v | A | \Psi_{v'} \rangle$.

Для того чтобы интеграл $\langle \Psi_v | A | \Psi_{v'} \rangle$ существовал ($\neq 0$) необходимо, чтобы прямое произведение типов симметрии $\Psi_v, A, \Psi_{v'}$ содержало полносимметричный тип. То есть: $\Gamma = \Gamma' \times \Gamma'' \times \Gamma''' = n_1 \Gamma_1 + n_2 \Gamma_2 + \dots$ и $n_1 \neq 0$, если Γ_1 – полносимметричное представление.

Как нам известно, характер прямого произведения представлений равен произведению характеров: $X(G) = X'(G)X''(G)X'''(G)$ и для определения n_1 необходимо воспользоваться известной формулой

$$n_1 = \frac{1}{f} \sum_G X^*(G)X_1(G).$$

Если $n_1 = 0$, то интеграл $\langle \Psi_v | A | \Psi_{v'} \rangle = 0$. При $n_1 \neq 0$ интеграл, будет нулевым лишь случайно.

Таким образом, если рассматриваются только переходы между основным состоянием $(0,0,\dots)$ и однократно возбужденными $(0,1,0,\dots)$, которым соответствуют фундаментальные частоты, то правила отбора достаточно просты. Фундаментальная частота ω_i будет появляться в спектре ИК, если она имеет тот же тип симметрии, что и одна из компонент вектора дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z .

Аналогичные правила отбора будут для фундаментальных переходов в спектре комбинационного рассеяния, только для ненулевой интенсивности, в этом случае, требуется совпадение типа симметрии ω_i с одним из типов симметрии компонент тензора поляризуемости $\hat{\alpha}$.

Задача.

ИК спектр поглощения молекул BF_3 в газовой фазе содержит три интенсивные линии: $\nu_1=480,4 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=691,3 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3=1445,9 \text{ см}^{-1}$, в спектре КР проявляются колебания ν_1 и $\nu_4=888 \text{ см}^{-1}$. Какая из частот относится к полносимметричному представлению (колебанию), если известно, что при изотопном замещении атома фтора частоты ν_1, ν_3 расщепляются на две близкие частоты, а ν_2 и ν_4 только смещаются? Из эксперимента известно, что все ядра молекулы лежат в одной плоскости.

Решение.

Молекула трехфтористого бора (BF_3) характеризуется точечной группой симметрии D_{3h} . Для выяснения возможных типов симметрии ее нормальных колебаний рассмотрим приводимое представление группы, реализующееся в базисе возможных смещений ядер молекулы, и найдем характеры этого представления. Для этой цели введем несколько систем внутренних координат, таким образом, что каждое из ядер молекулы было помещено в начало одной из таких систем, как изображено на рисунке.

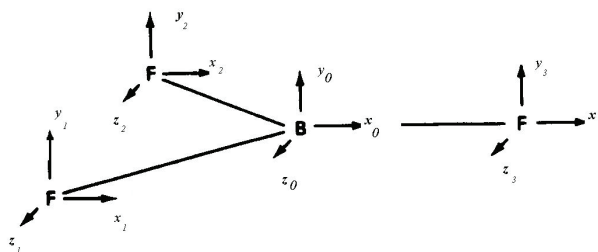


Рис. Система внутренних координат молекулы трехфтористого бора.

В этих системах координат смещения ядер задаются вектором-столбцом \vec{c} с компонентами $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3, x_0, y_0, z_0$. Найдем характеры $X(g)$ приводимого представления Γ группы. При единичной операции E все компоненты вектора \vec{c} остаются на месте, и характер представления равен 12 ($X(E)=12$). При операции C_3 ядра фтора меняются местами, так что шпур матрицы определяется только преобразованием компонент x_0, y_0, z_0 , так как остальные диагональные элементы матрицы будут нулевыми. При вращении на угол 120° матрица преобразования координат имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos 120^\circ & \sin 120^\circ & 0 \\ -\sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \text{ Таким образом, характер } X(C_3)=2 \cos 120^\circ + 1 = 0. \text{ При операции } C_2$$

(рассматриваем вращение вокруг оси, проходящей через ядра 3 и 0) ядра 1 и 2 меняются местами, координаты x_3 и x_0 не меняются, а координаты y_3, z_3, y_0, z_0 меняют знак, так что $X(C_2) = -2$.

Аналогичным образом находим $X(\sigma_h) = 8 - 4 = 4$, $X(S_3) = X(\sigma_h C_3) = 2 \cos(120^\circ) - 1 = -2$ и $X(\sigma_v) = 2$.

И

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$X(g)$	12	0	-2	4	-2	2		

Далее, используя формулу $m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi_i^*(g) \chi(g)$, раскладываем приводимое представление $X(g)$ на неприводимые представления:

$$m_{A_1'} = \frac{1}{12}(12 + 4 - 4 - 6 + 6) = 1,$$

$$m_{A_2'} = \frac{1}{12}(12 + 4 - 4 + 6 - 6) = 1,$$

$$m_{A_1''} = \frac{1}{12}(12 - 4 + 4 + 6 - 6) = 0,$$

$$m_{A_2''} = \frac{1}{12}(12 - 4 + 4 + 6 + 6) = 2,$$

$$m_{E'} = \frac{1}{12}(24 + 8 + 4) = 3,$$

$$m_{E''} = \frac{1}{12}(24 - 8 - 4) = 1.$$

Получаем следующее разложение приводимого представления Γ по неприводимым:

$$\Gamma = A_1' + A_2' + 2A_2'' + 3E' + E''.$$

Вычтем из Γ трансляционное представление молекулы $\Gamma_T = E' + A_2''$ и вращательное представление $\Gamma_R = A_2' + E''$. В результате для колебательного представления $\Gamma_V = \Gamma - \Gamma_T - \Gamma_R$ получаем разложение $\Gamma_V = A_1' + A_2'' + 2E'$.

Таким образом, шесть возможных колебаний молекулы BF_3 разделены на одно полносимметричное колебание (A_1'), колебание симметрии A_2'' и на два дважды вырожденных колебания симметрии E' .

Для выяснения правил отбора в спектрах ИК и КР нужно рассматривать интегралы $\langle \Psi_v | A | \Psi_{v'} \rangle$, где A есть компоненты дипольного момента или тензора поляризуемости. Для того чтобы интеграл $\langle \Psi_v | A | \Psi_{v'} \rangle$ существовал ($\neq 0$) необходимо, чтобы прямое произведение типов симметрии $\Psi_v, A, \Psi_{v'}$ содержало полносимметричный тип. То есть: $\Gamma = \Gamma' \times \Gamma'' \times \Gamma''' = n_1\Gamma_1 + n_2\Gamma_2 + \dots$ и $n_1 \neq 0$, если Γ_1 – полносимметричное представление.

Обозначая основное состояние как (0,0,0,0), а первые возбужденные состояния как (1,0,0,0), (0,1,0,0), (0,0,1,0) и (0,0,0,1), где соответственно возбуждены основные колебания типов A_1' , A_2'' и два колебания симметрии E' , получим следующие интегралы, определяющие интенсивность переходов в ИК спектре: $\langle 0000 | \mu_{xyz} | 1000 \rangle$, $\langle 0000 | \mu_{xyz} | 0100 \rangle$, $\langle 0000 | \mu_{xyz} | 0010 \rangle$, $\langle 0000 | \mu_{xyz} | 0001 \rangle$.

Так как компоненты дипольного момента преобразуются по неприводимым представлениям A_2'' и E' , то интеграл $\langle 0000 | \mu_{xyz} | 1000 \rangle$ будет обращаться в ноль так как прямые произведения $A_1' \times A_2'' \times A_1'$ и $A_1' \times E' \times A_1'$ не содержат полносимметричного представления оставшиеся три интеграла будут ненулевыми. Следовательно, в ИК спектре могут быть видны три фундаментальные частоты, одна из которых относится к колебанию симметрии A_2'' и две к симметрии E' . В спектре КР будут активны переходы из состояния (0,0,0,0) в состояния (1,0,0,0), (0,0,1,0) и (0,0,0,1), то есть должна появиться частота, соответствующая полносимметричному колебанию A_1' и пропасть частота колебания A_2'' .

Таким образом, учитывая, что при изотопном замещении расщепляются только частоты вырожденных колебаний типа E' , наблюдаемые фундаментальные частоты молекулы BF_3 относятся к следующим типам симметрии:

$$\omega_1 = 480 \text{ см}^{-1} - \text{симметрия } E',$$

$$\omega_2 = 691 \text{ см}^{-1} - \text{симметрия } A_2'',$$

$$\omega_3 = 1445,9 \text{ см}^{-1} - \text{симметрия } E'$$

$$\omega_4 = 888 \text{ см}^{-1} - \text{симметрия } A_1'.$$

П5. Построение спиновых функций.

Как уже говорилось ранее, многочастичные волновые функции $\Psi_{SM}(1,2,\dots,N)$ должны быть собственными для операторов квадрата полного спинового момента и одной из его проекций (z):

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2\Psi_{SM}(1,2,\dots,N) &= S(S+1)\Psi_{SM}(1,2,\dots,N), \\ \widehat{S}_z\Psi_{SM}(1,2,\dots,N) &= M\Psi_{SM}(1,2,\dots,N),\end{aligned}\quad (\text{П5.1})$$

где оператор \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z имеет вид:

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_z^2 + \widehat{S}^+\widehat{S}^- - \widehat{S}_z = \widehat{S}_z^2 + \widehat{S}^-\widehat{S}^+ + \widehat{S}_z, \quad (\text{П5.2})$$

его проекции:

$$\begin{aligned}S_x &= S_x(1) + S_x(2) + \dots + S_x(N), \\ S_y &= S_y(1) + S_y(2) + \dots + S_y(N), \\ S_z &= S_z(1) + S_z(2) + \dots + S_z(N),\end{aligned}\quad (\text{П5.3})$$

а операторы повышения $S^+ = S_x + iS_y$ и понижения $S^- = S_x - iS_y$ определяются как:

$$S^\pm = S^\pm(1) + S^\pm(2) + \dots + S^\pm(N). \quad (\text{П5.4})$$

Построение многочастичной функции осуществляют в два этапа. На первом шаге, строится функция $\Theta_{SM}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$, зависящая только от спиновых координат электронов (так называемая спиновая функция) и собственная для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z . Далее, полная волновая функция $\Psi_{SM}(1,2,\dots,N)$, строится путем антисимметризации спиновой функции $\Theta_{SM}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ и произведения пространственных одночастичных функций (орбиталей) $R(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \cdot \phi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(r_N)$.

Для построения спиновой функции, собственной для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z , имеется около десяти способов, наиболее простыми из которых являются метод проекционных операторов, метод Яманучи, метод спаривания, метод перестановок, диагонализация матриц \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z .

Разберем некоторые из этих способов. Пусть у нас есть волновая функция $|\Psi\rangle$, представляющая собой линейную комбинацию функций $|\Psi_i^{S_i}\rangle$:

$$|\Psi\rangle = c_1|\Phi_1^{S_1}\rangle + c_2|\Phi_2^{S_2}\rangle + \dots + c_M|\Phi_M^{S_M}\rangle, \quad (\text{П5.5})$$

собственных для оператора \widehat{S}^2 с собственными значениями $S_1(S_1+1)$, $S_2(S_2+1)$, $S_i(S_i+1)$, ..., $S_M(S_M+1)$. Построим оператор \widehat{P}^{S_i} , вырезающий из $|\Psi\rangle$ только компоненту с собственным значением $S_i(S_i+1)$ в виде произведения:

$$\widehat{P}^{S_i} = \prod_{k \neq i} \frac{\widehat{S}^2 - S_k(S_k+1)}{S_i(S_i+1) - S_k(S_k+1)}. \quad (\text{П5.6})$$

Подействовав оператором (П5.6) на функцию $|\Psi\rangle$, получим сумму вида:

$$\begin{aligned}\widehat{P}^{S_i}|\Psi\rangle &= \widehat{P}^{S_i}c_1|\Phi_1^{S_1}\rangle + \dots + \widehat{P}^{S_i}c_i|\Phi_i^{S_i}\rangle + \dots + \\ &\quad + \widehat{P}^{S_i}c_M|\Phi_M^{S_M}\rangle.\end{aligned}\quad (\text{П5.7})$$

Очевидно, что от этой суммы должна остаться только одна ненулевая компонента: $\widehat{P}^{S_i}c_i|\Phi_i^{S_i}\rangle = c_i\widehat{P}^{S_i}|\Phi_i^{S_i}\rangle$. Поясним; при действии оператора \widehat{P}^{S_i} на любую функцию $|\Phi_j^{S_j}\rangle$ с индексом $j \neq i$, будет получаться ноль, так как в числителе обязательно будет присутствовать нулевой множитель $[S_j(S_j+1) - S_j(S_j+1)] = 0$. При действии \widehat{P}^{S_i} на $c_i|\Phi_i^{S_i}\rangle$ мы будем иметь:

$$\prod_{k \neq i} \frac{S_i(S_i+1) - S_k(S_k+1)}{S_i(S_i+1) - S_k(S_k+1)} \cdot c_i|\Phi_i^{S_i}\rangle = c_i|\Phi_i^{S_i}\rangle, \quad (\text{П5.8})$$

то есть $P^{S_i} |\Psi\rangle = c_i |\Phi_i^{S_i}\rangle$.

Таким образом, поскольку оператор P^{S_i} проектирует функцию $|\Psi\rangle$ на состояние с определенной проекцией спина $|\Phi_i^{S_i}\rangle$, то его называют проекционным оператором. С помощью оператора P^{S_i} можно найти спиновые функции с различными значениями проекции спина, т.е. собственные для оператора \widehat{S}_z , а уже из них получить собственные функции оператора \widehat{S}^2 .

Например, для системы с двумя электронами будем иметь четыре собственные функции оператора \widehat{S}_z : $|\alpha(1)\alpha(2)\rangle = |\alpha\alpha\rangle$, $|\beta(1)\beta(2)\rangle = |\beta\beta\rangle$, $|\alpha(1)\beta(2)\rangle = |\alpha\beta\rangle$, $|\beta(1)\alpha(2)\rangle = |\beta\alpha\rangle$. Действуя на эти функции оператором проектирования:

$$\widehat{P}^{S_1} = \frac{\widehat{S}^2 - S_2(S_2 + 1)}{S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)}, \quad (\text{П5.9})$$

где $S_1=0$, $S_2=1$, получим спиновую функцию $\Theta_{00} = |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$. Заметим, что в этом случае оператором P^{S_1} имеет смысл действовать лишь на функции $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$, т.е. на те, у которых $S_z = 0$, так как проекция вектора на определенное направление не может быть больше его модуля. Убедимся, что найденная функция является собственной для оператора \widehat{S}^2 :

$$\widehat{S}^2 \Theta_{00} = \widehat{S}^2 |\alpha\beta - \beta\alpha\rangle = 0 \Theta_{00}. \quad (\text{П5.10})$$

При действии проектором \widehat{P}^{S_2} на функции $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ получим три функции, собственные для оператора \widehat{S}^2 с собственным значением $S_2(S_2 + 1) = 2$:

$$\begin{aligned} |\alpha\alpha\rangle &= P^{S_2} |\alpha\alpha\rangle, \\ |\beta\beta\rangle &= P^{S_2} |\beta\beta\rangle, \\ |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle &= P^{S_2} |\alpha\beta\rangle = P^{S_2} |\beta\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П5.11})$$

Метод проекционного оператора P^{S_i} удобен для машинного построения собственных по спину функций. Для построения собственных функций \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z без использования вычислительных машин можно рекомендовать более простую методику, известную как метод спиновых спариваний. Ранее уже говорилось, что эта техника построения многочастичных волновых функций является основой метода валентных схем и состоит из следующих шагов.

Сначала найдем все возможные функции, у которых значение спина совпадает с его проекцией, т.е. $S = S_z$. Это построение начинаем с функции с максимальным значением S_z :

$$\Phi_1 = |\alpha(1)\alpha(2)\dots\alpha(N)\rangle = |\alpha\alpha\dots\alpha\rangle. \quad (\text{П5.12})$$

Функция Φ_1 является собственной для операторов \widehat{S}_z ($\widehat{S}_z \Phi_1 = \frac{N}{2} \Phi_1$) и \widehat{S}^2 ($\widehat{S}^2 \Phi_1 = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \Phi_1$).

Далее, из этой функции получаем $2N/2 + 1 = N + 1$ функций мультиплета, последовательно действуя оператором \widehat{S}^- :

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^- \Phi_1 &= \Phi_2 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2} - 1 \right); \\
\widehat{S}^- \Phi_2 &= \Phi_3 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2} - 2 \right); \\
\widehat{S}^- \Phi_3 &= \Phi_4 \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = \frac{N}{2} - 3 \right); \\
&\text{-----} \\
\widehat{S}^- \Phi_N &= \Phi_{N+1} \quad \left(S = \frac{N}{2}, \quad S_z = -\frac{N}{2} \right).
\end{aligned}
\tag{П5.13}$$

Следующим этапом, применив одну спиновую скобку (спаривая спины 1-ой и 2-ой частицы), получим собственную функцию для операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z с проекцией спина $S_z = S = N/2 - 1$:

$$\Phi'_1 = \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \alpha(3)\alpha(4)\dots\alpha(N). \tag{П5.14}$$

Из полученной функции Φ'_1 , действуя оператором \widehat{S}^- , получаем $N-1$ функций мультиплета:

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^- \Phi'_1 &= \Phi'_2 \\
&\text{-----} \\
\widehat{S}^- \Phi'_{N-2} &= \Phi'_{N-1}.
\end{aligned}
\tag{П5.15}$$

Далее, строим функцию с $S = S_z = \frac{N}{2} - 2$, используя две спиновые скобки:

$$\begin{aligned}
\Phi'_1 &= \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \cdot \left[\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4) \right] \times \\
&\quad \times \alpha(5)\dots\alpha(N).
\end{aligned}
\tag{П5.16}$$

из этой функции, как и ранее, воспользовавшись оператором понижения \widehat{S}^- , получаем набор из $N-3$ функций. Процедура построения продолжается до тех пор, пока не будут построены все функции мультиплета.

Пример 1. Построение спиновых функций для системы из четырех частиц.

Четырехэлектронная система должна иметь три типа собственных по спину функций, соответствующих (в порядке убывания величины \widehat{S}_z) квинтету, триплету и синглету.

Процедуру нахождения спиновых функций начнем с определения функции с максимальной величиной проекции \widehat{S}_z ($S=2, S_z=2$):

$$\Phi_1 = \left| \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4) \right\rangle. \tag{П5.17}$$

Построение квинтета.

$$\begin{aligned}
\Phi_1 &= \left| \alpha\alpha\alpha\alpha \right\rangle \\
S^- \Phi_1 &= \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\alpha\beta) \quad S_z = 1; \\
S^- \Phi_2 &= \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \\
&\quad + \alpha\beta\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\beta) \quad S_z = 0; \\
S^- \Phi_3 &= \Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta) \quad S_z = -1; \\
S^- \Phi_4 &= \Phi_5 = \left| \beta\beta\beta\beta \right\rangle \quad S_z = -2; \\
S^- \Phi_5 &= 0.
\end{aligned}$$

Для построения элементов триплета используем одну спиновую скобку (спаривание спинов у первой и второй частиц):

$$\Phi_6 = |(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha\alpha\rangle = |(\alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)\rangle, \quad S_z = 1. \quad (\text{П5.18})$$

$$S^-\Phi_6 = \Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta) \quad S_z = 0;$$

$$S^-\Phi_7 = \Phi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta) \quad S_z = -1;$$

$$S^-\Phi_8 = (\beta\beta\beta\beta - \beta\beta\beta\beta) = 0.$$

Для построения элементов синглета используем две спиновые скобки.

$$\begin{aligned} \Phi_9 &= |(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)\rangle = \\ &= |(\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)\rangle \quad S_z = 0; \end{aligned}$$

$$S^-\Phi_9 = 0 \quad \text{è} \quad S^+\Phi_9 = 0.$$

Пример 2. Построение спиновых функций для системы из трех частиц.

Техника построения спиновых функций для трехчастичной системы полностью аналогична рассмотренному выше примеру четырехчастичной системы.

Квартет ($S=3/2$):

$$\Phi_1 = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = |\alpha\alpha\alpha\rangle \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = \frac{3}{2};$$

$$\Phi_2 = S^-\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = \frac{1}{2};$$

$$\Phi_3 = S^-\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta) \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_4 = S^-\Phi_3 = |\beta\beta\beta\rangle \quad S = \frac{3}{2}, \quad S_z = -\frac{3}{2}.$$

Дублет ($S=1/2$):

$$\Phi_5 = (\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) \quad S = \frac{1}{2}, \quad S_z = \frac{1}{2};$$

$$\Phi_6 = S^-\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta) \quad S = \frac{1}{2}, \quad S_z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_7 = S^-\Phi_6 = (\beta\beta\beta - \beta\beta\beta) = 0.$$

Вместо функции Φ_5 можно построить функции $\Phi_5' = \alpha(\alpha\beta - \beta\alpha) = (\alpha\alpha\beta) - (\alpha\beta\alpha)$ и $\Phi_5'' = \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha$. Так как функции Φ_5 , Φ_5' , Φ_5'' линейно зависимы, то из них можно построить две ортогональные функции:

$$\Phi_5 = \Phi_5$$

$$\Phi_{51} = \Phi_5' + c\Phi_5''$$

Значение коэффициента c можно определить из условия ортогональности $\langle \Phi_5 | \Phi_{51} \rangle = 0$:

$$\langle (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) | (\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + c\alpha\alpha\beta - c\beta\alpha\alpha) \rangle = -1 + c = 0;$$

$$c = 1.$$

Следовательно, функции будут иметь вид:

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{51} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle) \end{aligned}$$

Таким же путем получим еще две ортогональные функции с $S = \frac{1}{2}$ и $S_z = -\frac{1}{2}$:

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta);$$

$$\Phi_{61} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\rangle - |\beta\beta\alpha\rangle).$$

П6. Математическое дополнение.

Расчет интегралов в эллиптических координатах

Интеграл перекрытия

Вычислим интеграл перекрытия:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(x, y, z) \chi_b(x, y, z) d\tau, \quad (\text{П6.1})$$

где функции χ_a и χ_b есть 1s атомные орбитали атома водорода:

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}, \quad \chi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}. \quad (\text{П6.2})$$

Для этого, перейдем к эллиптическим координатам:

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (1 \leq \mu < \infty)$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (-1 \leq \nu \leq 1) \quad (\text{П6.3})$$

$$\varphi = (0 \div 2\pi)$$

с элементом объема $d\tau = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$ (Рис.П6.1).

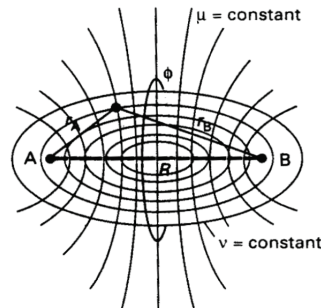


Рис П6.1 Эллиптические координаты

В эллиптических координатах интеграл перекрытия будет иметь вид:

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_a + r_b)} d\tau = \\ &= \frac{R^3}{8\pi} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R} d\mu d\nu d\varphi = \quad (\text{П6.4}) \\ &= \frac{2\pi R^3}{8\pi} \int_{-1}^1 \mu^2 e^{-\mu R} d\mu d\nu - \frac{2\pi R^3}{8\pi} \int_{-1}^1 \nu^2 e^{-\mu R} d\mu d\nu \end{aligned}$$

Используя выражения для неопределенных интегралов:

$$\left[\begin{array}{l} \int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left[\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right] \\ \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax} \\ \int x^2 dx = \frac{1}{3} x^3 \end{array} \right], \quad (\text{П6.5})$$

получим:

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \frac{R^3}{4} \left\{ e^{-R\mu} \left[-\frac{\mu^2}{R} - \frac{2\mu}{R^2} - \frac{2}{R^3} \right] \Big|_1^\infty \right\} \left\{ \nu \Big|_{-1}^1 \right\} + \\ &- \frac{R^3}{4} \left\{ -\frac{1}{R} e^{-R\mu} \Big|_1^\infty \right\} \left\{ \frac{1}{3} \nu^3 \Big|_{-1}^1 \right\} = \\ &= \frac{R^3 \cdot 2}{4} e^{-R} \left(\frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3} \right) + \frac{2 \cdot R^3}{3 \cdot 4 \cdot R} e^{-R} = \\ &= e^{-R} \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right). \end{aligned} \quad (\text{П6.6})$$

Интегралы электронно-ядерного взаимодействия

Вычислим интеграл вида:

$$\langle \chi_a \Big| \frac{1}{r_b} \Big| \chi_a \rangle = \int \chi_a^*(x, y, z) \frac{1}{r_b} \chi_a(x, y, z) d\tau, \quad (\text{П6.7})$$

где функции χ_a и χ_b определены как (П6.2). В эллиптических координатах (П6.3) интеграл (П6.7) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} &\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{R^3}{8\pi} (\mu^2 - \nu^2) \frac{2e^{-R(\mu+\nu)}}{(\mu-\nu)R} d\mu d\nu d\varphi = \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\mu+\nu) e^{-R(\mu+\nu)} d\mu d\nu d\varphi = \\ &= \frac{R^2}{2} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\mu+\nu) e^{-R(\mu+\nu)} d\mu d\nu = \\ &= \frac{R^2}{2} \left\{ \int_{-1}^1 \left[\int_{-1}^{\infty} \mu \cdot e^{-\mu R} d\mu \right] e^{-\nu R} d\nu + \int_{-1}^1 \left[\int_{-1}^{\infty} e^{-\mu R} d\mu \right] \nu e^{-\nu R} d\nu \right\} = \\ &= \frac{1}{R} \{ 1 - e^{-2R} (1+R) \}. \end{aligned} \quad (\text{П6.8})$$

Аналогичным образом вычисляется интеграл $\langle \chi_a \Big| \frac{1}{r_b} \Big| \chi_b \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \Big| \frac{1}{r_b} \Big| \chi_b \rangle &= \frac{2 \cdot R^3}{8\pi R} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\mu^2 - \nu^2) e^{-\mu R}}{(\mu - \nu)} d\mu d\nu d\varphi = \\ &= e^{-R} (1+R). \end{aligned} \quad (\text{П6.9})$$

Углы Эйлера

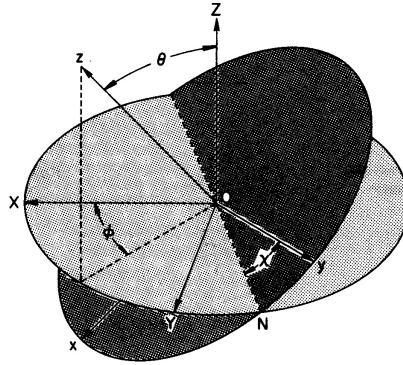


Рисунок Пб.2. Эйлера φ, θ и χ , связывающие лабораторную и молекулярную системы координат..

Углы Эйлера φ, θ и χ определяются следующим образом.

1. Вращаем систему координат XYZ против часовой стрелки на угол φ вокруг оси OZ так, что ось OY переходит в линию узлов N . Этому повороту отвечает матрица:

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{Пб.10})$$

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}.$$

2. Вращаем систему координат на угол ϑ вокруг линии узлов N т.о., чтобы ось OZ совместить с осью Oz . Поворот $R_N(\vartheta)$ (будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}. \quad (\text{Пб.11})$$

3. Вращение системы координат против часовой стрелки на угол χ вокруг оси Oz , матрица $R_z(\chi)$, до тех пор, пока узловая линия не перейдет в ось y :

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{vmatrix}. \quad (\text{Пб.12})$$

Окончательно, матрица поворота будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = R_z(\chi) R_N(\vartheta) R_z(\varphi) \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}. \quad (\text{Пб.13})$$

Если перемножить матрицы в (Пб.13), то получим матрицу преобразования, R :

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \cos \vartheta \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & -\cos \varphi \cos \vartheta \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & \cos \varphi \sin \vartheta \\ -\cos \varphi \cos \vartheta \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & -\sin \varphi \cos \vartheta \sin \chi + \cos \varphi \sin \chi & \sin \varphi \cos \vartheta \\ \cos \varphi \sin \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = R \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = R^{-1} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \quad \boxed{R^{-1} = R^T}$$

или

$$\begin{pmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{pmatrix} = R^{-1} \begin{pmatrix} J_a \\ J_b \\ J_c \end{pmatrix}$$

Можно получить операторы J_X, J_Y, J_Z и J_x, J_y, J_z (или J_a, J_b, J_c), явно выраженные через углы Эйлера:

$$J_X = -i \cos \varphi \left[-\cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] + i \sin \frac{\partial}{\partial \vartheta};$$

$$J_Y = -i \sin \varphi \left[-\cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] - i \cos \frac{\partial}{\partial \vartheta};$$

$$J_Z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi};$$

$$J_x(J_a) = -i \cos \chi \left[\cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] - i \cos \chi \frac{\partial}{\partial \vartheta};$$

$$J_y(J_b) = -i \sin \chi \left[\cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] - i \cos \vartheta;$$

$$J_z(J_c) = -i \frac{\partial}{\partial \chi}.$$

Так как операторы $J^2, J_Z, J_z(J_c)$ коммутируют, то они имеют общие собственные функции, которые называют функциями Вигнера D_{MK}^J или обобщенными сферическими функциями.

По определению

$$J^2 D_{MK}^J = J(J+1) D_{MK}^J$$

$$J_Z D_{MK}^J = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} D_{MK}^J = M D_{MK}^J$$

$$J_z D_{MK}^J = -i \frac{\partial}{\partial \chi} D_{MK}^J = K D_{MK}^J$$

и $D_{MK}^J = e^{iM\varphi} e^{iK\chi} \cdot d_{MK}^J(\vartheta)$, где числа J, M, K - целые: $J=0,1,2,\dots$; $-J \leq M \leq J$ и $-J \leq K \leq J$.

Литература

1. И.В. М. Татевский «Классическая теория химического строения молекул и квантовая механика». Москва, изд-во «Химия», 1973 г., 515 с.
2. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, Г. Г. Филиппов «Методы линейной алгебры в физической химии». Москва, изд-во МГУ, 1976, 359 с.
3. Фок В.А., Начала квантовой механики Москва, 2007, 376 с.
4. Степанов Н.Ф., Квантовая механика и квантовая химия, Москва, Мир, 2001, с.69.
5. С.Эпштейн «Вариационный метод в квантовой химии», «Мир», Москва, 1977, 362 с.
6. Дж.Слейтер «Электронная структура молекул», из-во «Мир», Москва, 1965, 587 стр.
7. А. Дементьев, Ю. Абашкин «Оптимизация базисных функций для расчета молекул методом ССП» Теоретическая и экспериментальная химия 1984, т.20, №2, стр.136-141.
8. Г.Бете «Квантовая механика простейших систем», ОНТИ, Москва-Ленинград, 1935 г., 399 с.
9. Е.Вигнер «Теория групп», из-во ИЛ, Москва, 1961.
10. Р.Хохштрассер «Молекулярные аспекты симметрии», «Мир», Москва, 1968.
11. А.Б.Болотин, Н.Ф.Степанов «Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул», Vilnius, «ELCOM», 1999.
12. Дж.Робертс, «Расчеты по методу молекулярных орбит», Москва, Издательство иностранной литературы, 1963.
13. «Полуэмпирические методы расчета электронной структуры», ред. Дж.Сигал, Москва, «Мир», 1980, тт. 1-2.
14. Н. Heitler, F.London, Z.Phys. 44, 556 (1927).
15. Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф «Квантовая механика молекул», Москва, «Мир», 1972.
16. Р. Зар, « Теория углового момента», Москва, «Мир», 1993.
17. Р.Хохштрассер, Молекулярные аспекты симметрии, Москва, Мир, 1968.
18. А.Б.Болотин, Н.Ф.Степанов, Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул, UAB "Elcom", Вильнюс, Литва, 1999.