КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

С. Ю. Кутовий

ТЕОРІЯ ГРУП В ЗАСТОСУВАННІ ДО СПЕКТРОСКОПІЇ БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

Навчальний посібник

для студентів фізичних спеціальностей університетів

Київ 2012

Теорія груп в застосуванні до спектроскопії багатоатомних молекул

Навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей університетів

© Кутовий С. Ю.

Київ, 2012, 146 с.

Рецензенти: П. І. Голод, д-р фіз.-мат. наук, проф.
М. В. Курик, д-р фіз.-мат. наук, проф.

Рекомендовано до друку
Вченою Радою фізичного факультету
17 квітня 2012 р.

Посібник призначений для студентів фізичних спеціальностей університетів, в першу чергу для експериментаторів, які вивчають спектроскопію багатоатомних молекул та оптику твердого тіла. Спочатку стисло викладено основні поняття про групи симетрії та їх представлення. Далі основна увага приділяється симетрійному аналізу коливного та електронного спектрів багатоатомних молекул та на симетрійних аспектах правил відбору для дипольних переходів. Електронні спектри аналізуються в рамках методу Хюккеля, який є варіантом методу Хартрі-Фока в застосуванні до π-електронних систем. Зміст посібника відповідає програмі курсу “Спектроскопія багатоатомних молекул”, який читається студентам фізичного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка вподовж багатьох років.

ЗМІСТ

Вступ. Спектроскопія, її задачі. Спектроскопія багатоатомних молекул...5

Розділ І. Елементи теорії груп. Представлення. Теорія груп і атомна спектроскопія....……9

1. Групи. Визначення, основні властивості. Ізоморфізм. Гомоморфізм. Прямий добуток груп. Спряжені елементи. Класи....……...……...9

(1.1) Визначення групи. Приклади. (1.2) Ізоморфізм. (1.3) Підгрупи. (1.4) Прямий добуток груп. (1.5) Спряжені елементи. Класи. (1.6) Елементи симетрії фізичних об'єктів (молекул).

2. Представлення груп. Правила відбору....……14

(2.1) Лінійний векторний простір, його базис. Оператори в квантовій механіці. Транспоновані, спряжені, ермітові оператори. (2.2) Симетрія квантових систем. (2.3) Представлення груп. Базис представлення. (2.4) Унітарність. Унітарні перетворення. Властивості. (2.5) Властивості характерів представлень. Звідні та незвідні представлення. Співвідношення ортогональності. (2.6) Розклад звідного представлення на незвідні. (2.7) Регулярне представлення. (2.8) Прямий добуток двох представлень. Базис добутку. Коефіцієнти Клебша-Гордона. (2.9) Фотон. Дипольне наближення. (2.10) Симетрія квантових систем. Правила відбору. Приклади (оптичні переходи).

3. Точкові групи – дискретні та неперервні. Поняття про подвійні групи та неоднозначні представлення....……...……34

(3.1) Точкові групи. Загальний короткий огляд. Приклади. (3.2) Побудова представлень точкової групи симетрії. (3.3) Неперервні точкові групи. (3.4) Поняття про подвійні групи. Двозначні представлення. Поняття про неоднозначні представлення.

4. Симетрія атомних систем…….……44

(4.1) Неперервні групи та їхні представлення. Загальні уваги. Інфінітезимальні оператори. (4.2) Група R_2: незвідні представлення, характери. Інфінітезимальні оператори. (4.3) Група R_3: інфінітезимальні оператори, незвідні представлення, характери. Хвильові функції. Кутовий момент і група R_3. Добуток представлень. Оператор $\boldsymbol{J}^2$ – оператор Казиміра. (4.4) Застосування до атома. Систематика станів. Додавання моментів. Спін.

Розділ ІІ. Спектроскопія молекул. Теоретико-групова класифікація молекулярних коливань……..……..63

1. Двоатомні молекули...…….……..….63

(1.1) Електронні терми. Симетрія електронних термів двоатомних молекул. (1.2) Коливна і обертальна енергія двоатомних молекул.

2. Коливальні терми. Коливання багатоатомних молекул. Класифікація коливань.....……..……71

(2.1) Коливання молекул. Нормальні координати. Нормальні моди. (2.2) Порядок побудови повного коливного представлення. Повне коливне представлення. Характери векторного представлення (вектори - полярні та аксіальні) для елементів симетрії точкових груп. Ротації, трансляції, внутрішні коливання. Розклад повного коливного представлення на незвідні. (2.3) Симетрійний аналіз коливань конкретних молекул. Типові приклади класифікації коливних станів молекул. Правила відбору для КРС та ІЧ-поглинання.

- $NOCl$---(C_s);
- H_2O-----(C_{2v})---- вода; форми нормальних коливань; правила відбору для КРС та ІЧ-поглинання;
- NH_3 ----(C_{3v})-----аміак;
- CH_3Cl --(C_{3v})----хлорид метилу;
- C_2H_4 ----(D_{2h})----етен (етилен);
- C_2H_6 ----(D_{3d})----етан;
- C_6H_6 ----(D_{6h})----бензол;
- $C_{10}H_8$----(D_{2h})----нафталін
- CH_4 -----(T_d)------метан;
- UF_6 -----(O_h)------гексафторид урану;
- OsF_8 ----(O_h)------фторид осмію.

Розділ ІІІ. Спектроскопія молекул. Електронні стани багатоатомних молекул. Конденсовані стани. Поняття про спектри складних молекул в розчинах……98

1. Електронні стани складних молекул……..…..98

(1.1) Класифікація електронних станів складних молекул. (1.2) Правила відбору для електронних станів. (1.3) Розщеплення енергетичних рівнів молекули у кристалічному середовищі. (1.4) Ефект Яна-Теллера. Принцип Кюрі. Адіабатичне наближення. Теорема Крамерса. (1.5) Типи зв'язків в складних молекулах. Симетрія зв'язків.

2. Теорія груп в кількісних розрахунках енергетичних рівнів складних молекул....……121

(2.1) Теорія груп в кількісних розрахунках енергетичних рівнів складних молекул. Гамільтоніан системи. Метод Хюккеля. Розрахунок матричних елементів. Розв'язок отриманих алгебраїчних рівнянь. Побудова енергетичної діаграми проведеними розрахунками. Загальні висновки щодо застосування методу Хюккеля для розрахунку плоских π-систем. (2.2) Побудова хвильових функцій за допомогою проекційного оператора. (2.3) Металічна модель електронних станів складних молекул. (2.4) Правила відбору для електронно-коливальних переходів. Принцип Франка-Кондона. Обертони. Складні тони. (2.5) Конденсовані стани. Поняття про спектри складних молекул в розчинах.

Література.……146

Вчителю

Горбаню І. С., акад.

Вступ.

Задачею ***спектроскопії*** є визначення системи енергетичних рівнів квантової системи, можливих переходів між знайденими рівнями, а також інтенсивності цих переходів. В загальному випадку ця задача є надто складною; її точні аналітичні розв'язки відомі лише для окремих випадків.

Так, для атома водню стаціонарне рівняння Шредінгера $\hat{H}\psi=E\psi$ розв'язується точно, а вже для атомів лужних металів – ні, хоча і в них оптичні властивості (тобто відповідна енергетична структура, що зумовлює переходи в оптичному діапазоні) визначаються також одним зовнішнім електроном. Проте для атомів, навіть багатоелектронних, спектральні задачі все-таки – за допомогою даних експерименту та числових методів – розв'язані досить точно. Для молекул, які містять в собі від кількох до кількох тисяч атомів, пов'язаних різноманітними зв'язками це є надзвичайно важкою, часто і до сьогодні нерозв'язною задачею. Необхідність врахування руху атомів (коливального, обертального) ще більш ускладнює задачу. У багатьох випадках для багатоатомних молекул не вдається розв'язати задачу навіть наближено.

Взагалі, спектроскопія – дуже широке поняття, яке стосується багатьох областей фізики і включає в себе багато різних і часто специфічних методів досліджень. Відповідно, спектроскопія поділяється на більш вузькі області досліджень за різними критеріями і параметрами – за діапазоном електромагнітних хвиль, які є характерними для переходів між енергетичними рівнями системи (*оптична спектроскопія*, яка є предметом розгляду цього посібника – від 100 Å до 10^7Å); за об'єктами дослідження; за експериментальними методами дослідження (або їх особливостями), та ін.

Теорія симетрії та її застосування до конкретних задач оптичної спектроскопії є ефективним методом, за допомогою якого в спектроскопії молекул можна отримати важливі результати відносно легким способом (або й не легким, але який *дає* відповіді на питання!). Так, за допомогою симетрійних правил відбору, які і самі по собі дуже важливі в спектроскопії, в

багатьох випадках можна отримати *числові* значення енергії рівнів, їх послідовність і т.п.

Простий приклад: триатомні молекули A_2B можуть бути лінійними (напр., CO_2 – всі атоми на одній прямій) і нелінійними (H_2O – кут між зв'язками H–O–H - 104°). Основні відмінності в оптичних спектрах таких молекул обумовлені *симетрією*, – отже, природно, що вивчення саме симетрійних аспектів структури може дати відповіді на багато питань.

Оптична спектроскопія багатоатомних молекул

Спектроскопія як метод взагалі, власне, походить від спектроскопії оптичного діапазону, яка поступово розширилась в обидві сторони – тобто в інфрачервону та УФ-області – по мірі поглиблення досліджень інших станів квантової системи.

Термін «багатоатомна молекула», як правило, означає, що молекула містить три і більше атомів.

Суть спектроскопічних досліджень багатоатомних молекул – та ж, що і для атомної спектроскопії (елементи якої вивчаються в курсі атомної фізики), а саме – вивчення проявів різних енергетичних станів (квантової) системи, тут – багатоатомної молекули – зокрема, через реєстрацію інтенсивності I *випромінювання* (або *поглинання* зовнішнього випромінювання), які є наслідком переходів між різними станами системи, і які дають *спектр*, тобто, звичайно, залежність $I(\lambda)$, $I(\omega)$.

При вивченні багатоатомної молекули як квантової системи звичайно потрібно розв'язати хвильове рівняння $\hat{H}\psi=E\psi$, $\psi=\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ – власні функції системи (молекули), де $\boldsymbol{R}=\{R_i\}$ – координати ядер, $\boldsymbol{r}=\{r_i\}$ – електронів.

Як вже було сказано, точно задачу можна розв'язати лише для однієї частинки або двох, зводячи її до одночастинкової, для трьох рівняння розв'язується вже наближено.

Важливим для складних задач є врахування симетрії системи, що дає змогу не тільки полегшити розв'язок рівняння традиційними методами, а й дослідити важливі властивості системи (в т.ч. спектроскопічні), не розв'язуючи квантово-механічну задачу (власне, хвильове рівняння). У цьому випадку власні функції системи в явному вигляді не шукаються, але досліджується їхня симетрія, зокрема:

- як вони перетворюються при операціях симетрії;
- якими симетрійними властивостями характеризуються;
- визначаються симетрійні правила відбору, тобто умови рівності чи нерівності нулю матричних елементів, які є відповідальними за переходи між станами системи.

Зміст посібника відповідає програмі курсу «Спектроскопія багатоатомних молекул», який читається студентам фізичного факультету Київського університету ім. Шевченка і метою якого є викладення основ спектроскопії багатоатомних молекул в оптичному діапазоні довжин хвиль. Головна увага приділяється викладенню базових властивостей енергетичного спектру багатоатомних молекул з врахуванням симетрії системи, а також аналізу збуджень, які визначають їхні спектральні властивості, причому наголос зроблено саме на симетрійних аспектах дослідження станів багатоатомних молекул, які проявляються в оптичній спектроскопії.

Основою посібника є курс лекцій, які протягом ряду років читав студентам фізичного факультету академік І. С. Горбань і який продовжує читати автор. Світлій пам'яті І. С. Горбаня і присвячується цей посібник.

Посібник складається з трьох розділів. Перший містить загальні положення теорії груп та короткий аналіз застосування її методів до визначення спектральних властивостей атомних систем. У другому розділі описано застосування методів теорії груп у коливальній спектроскопії багатоатомних молекул, у третьому – електронній спектроскопії. Детально описано систематику коливальних станів, наведено ряд прикладів симетрійного розрахунку коливального спектру конкретних молекул.

Приклад розрахунку електронних станів проведено в рамках як загального підходу, так і з використанням методу Хюккеля як варіанту методу Хартрі-Фока для π-електронних систем, який звичайно застосовується для розрахунку електронних станів, переходи між якими лежать в оптичному діапазоні.

Зазначимо, що переважна більшість існуючих книг на тему застосувань теорії груп у фізиці адаптована до відповідних галузей фізики як за термінологією, так і за підбором теоретичного матеріалу. Це призводить до певних втрат універсальності застосування теоретико-групових методів, до певних бар'єрів між фізикою та теорією груп як математичною дисципліною. Цей посібник *також* адаптовано до застосувань теорії груп в експериментальній оптичній спектроскопії; для ознайомлення з можливостями більш загального застосування теоретико-групових методів у фізиці читач має звернутися до відповідних джерел; основні з них наведено в бібліографії до цього посібника.

Автор вдячний всім, хто допомагав при створенні цього посібника.

Розділ І. Елементи теорії груп. Представлення. Теорія груп і атомна спектроскопія

1. Групи. Визначення. Властивості. Ізоморфізм. Гомоморфізм. Прямий добуток груп. Спряжені елементи. Класи

1.1. Визначення групи

Сукупність {G} елементів G_1, G_2, ... називається ***групою***, якщо задано *закон множення* елементів, що задовольняє умовам:

1. Добуток G_aG_b довільних двох елементів сукупності також має бути елементом даної сукупності {G}:

$$G_aG_b = G_c \in \{G\} \tag{1.1}$$

2. При добутку трьох елементів G_a, G_b, G_c не має значення, який добуток вираховується першим (асоціативність множення):

$$G_a(G_bG_c) = (G_aG_b)G_c = G_aG_bG_c, \tag{1.2}$$

3. Серед елементів сукупності є *одиничний* елемент E, що має властивість:

$$EG_a = G_a,\ G_aE = G_a \tag{1.3}$$

для будь-якого G_a з {G}.

4. Для кожного елемента G_a можна вказати *обернений* елемент G_a^{-1}, який також є елементом групи:

$$G_aG_a^{-1} = E, \quad G_a^{-1}G_a = E \tag{1.4}$$

В загальному випадку $G_aG_b \neq G_b\,G_a$, але якщо така рівність виконується, то групи називаються *абелевими*, або *комутативними*. *Незвідні представлення* таких груп – одномірні (див. далі, п. 2.7).

Кількість g елементів групи може бути скінченою і нескінченною, відповідно і групи називаються скінченими і нескінченними.

Приклади груп.

1. Два числа: **1** і **-1** утворюють групу. Правило множення елементів групи - звичайне множення дійсних чисел (тоді, очевидно, асоціативність множення виконується автоматично, а одиничним елементом є одиниця). Елемент, обе-

рнений одиничному – одиниця, а елемент -1 обернений сам до себе. Таблиця множення елементів групи (G_a=1, G_b=−1):

	G_a	G_b
G_a	G_a	G_b
G_b	G_b	G_a

	1	−1
1	1	−1
−1	−1	1

2. Дещо ширший набір чисел – **1, -1, *i*, -*i*** також утворює групу. Правило множення для елементів цієї групи – звичайне множення для комплексних чисел. Одиничний елемент – одиниця.

Групи в двох останніх прикладах є *циклічними*, тобто всі їх елементи можуть бути отримані як ступінь одного елемента групи.

В цій групі всі 4 елементи можна отримати з виразу $\boldsymbol{i}^k$, де k=0,1,2,3. Кількість значень k, тут – 4, є *порядком* елемента ***i***, а його *періодом* є набір значень $\boldsymbol{i}^k$: **1, *i*, -1, -*i***. Період є сам по собі групою. Збільшивши показник k ще на одиницю, отримуємо перший елемент сукупності, тобто маємо повторення циклу. Всяка циклічна група є абелевою.

3. Ряд цілих чисел -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3... утворює групу. Для цього випадку законом множення є звичайне додавання; оберненим елементом є число з протилежним знаком, а одиничний елемент – це 0. Тобто виконується вимога $G_a \otimes G_a^{-1} = E$; наприклад: 2+(-2)=0.

4. Приклади груп з фізичними елементами симетрії – поворотами, відбиваннями та ін. – див. далі (п.3.1).

1.2. Ізоморфізм

Визначення груп є досить абстрактним, природа елементів групи не конкретизується, – але при визначенні це і не потрібно. У фізиці є багато випадків, коли групи з різними за природою елементами є подібними з точки зору алгебри, тобто по суті, це одна і та ж група, якщо не конкретизувати природу елементів. Математично це означає, що якщо між елементами G_a групи **G** і H_a групи **H** можна встановити взаємно однозначну відповідність $G_a \leftrightarrow H_a$, таку, що з рівності $G_a G_b = G_c$ випливає $H_a H_b = H_c$, то групи є (називаються) *ізоморфними*. Вони, таким чином, мають *одну і ту ж таблицю множення.* Якщо вказана відповідність існує, але вона не є взаємно однозначною, то групи називають *гомоморфними*.

Приклад.

Група 1: числа 1,-1;

Група 2: повороти E (нуль чи 2π) та R (поворот на π навколо осі).

Ці групи ізоморфні, $1 \leftrightarrow E$, $-1 \leftrightarrow R$. Легко пересвідчитись, що таблиці множення цих груп співпадають.

1.3. Підгрупи

Якщо серед даного набору $g \in G$ елементів можна визначити інший набір з меншого числа елементів, які в свою чергу складають групу (тобто задо-

вольняють вимогам множення елементів групи), то ця група є *підгрупою* групи G.

Так, наприклад, група з елементів **1**, **-1** є підгрупою групи **1**, **-1**, ***i***, ***-i***.

1.4. Прямий добуток груп

Нехай є групи $\boldsymbol{G}$ з g елементами і $\boldsymbol{H}$ з h елементами, причому всі елементи групи $\boldsymbol{G}$ відмінні від елементів групи $\boldsymbol{H}$ і комутують між собою, так, що: $G_a H_b = H_b G_a$, де G_a, H_b – будь-які елементи відповідно груп $\boldsymbol{G}$ і $\boldsymbol{H}$. При цьому кожна з груп $\boldsymbol{G}$ та $\boldsymbol{H}$ може бути некомутативною. Тоді, якщо перемножити кожний елемент групи $\boldsymbol{G}$ з кожним елементом групи $\boldsymbol{H}$, то буде $g \cdot h$ елементів, які також утворять групу $\boldsymbol{F=G\times H}$. Дійсно,

$$G_a H_a G_b H_b = G_a G_b H_a H_b = G_c H_c \in G \times H .$$

Кожен з елементів F_c групи $\boldsymbol{F}$ може бути представлений у вигляді $F_c=G_aH_b$ *єдиним* чином. Утворену групу $\boldsymbol{F}$ називають *прямим добутком* груп $\boldsymbol{G}$ та $\boldsymbol{H}$.

Приклад: Прямий добуток груп C_2 і S_2. Група C_2 містить, крім тотожного елемента E, вісь другого порядку C_2, а група S_2, крім тотожного, містить інверсію I. Інверсія (заміна знаків всіх координат будь-якого вектора на протилежні) комутує з усіма обертаннями, оскільки $Rr = r'$, то $IRr = Ir' = -r'$ і $RIr = -Rr = -r'$. Сукупність елементів $E,\ R,\ I,\ RI$ утворює групу, яка є прямим добутком $C_2 \times S_2$ і позначається через C_{2h}.

1.5. Спряжені елементи. Класи

Елементи G_a та G_b називають *спряженими*, якщо в групі можна вказати такий елемент G_n, що виконується (при цьому необов'язково $G_n \equiv E$):

$$G_a = G_n G_b G_n^{-1} \qquad (1.5);$$

тоді виконується і

$$G_b = G_n^{-1} G_a G_n \qquad (1.6).$$

Тотожний елемент E реалізує самоспряженість елементів групи:

$$G_a = E G_a E^{-1}$$

Якщо до елемента G_a спряженими є елементи G_b і G_c, то вони (G_b і G_c) спряжені і між собою:

Тобто якщо

$$G_a = G_n G_b G_n^{-1}, \quad G_a = G_m G_c G_m^{-1},$$

то і

$$G_b = G_n^{-1} G_a G_n = G_n^{-1} G_m G_c G_m{}^{-1} G_n = (G_n^{-1} G_m) G_c (G_n^{-1} G_m)^{-1} = G_d G_c G_d^{-1}$$

(тут враховано, що $(AB)^{-1} = B^{-1} A^{-1}$:

– якщо $AB=C$ (C - елемент цієї ж групи, що й A та B), то $CC^{-1}=E$, тобто $(AB)(AB)^{-1}=E$; домноживши цей вираз зліва спочатку на A^{-1} : $A^{-1}\cdot AB\cdot(AB)^{-1}=A^{-1}E$, а потім на B^{-1} : $B^{-1}B\cdot(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}E$, отримуємо $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$).

Група елементів, спряжених один до одного, утворює *клас*, тобто сукупність елементів, об'єднаних в цю сукупність іншими елементами. Тобто "спряженість" певних елементів групи означає наявність певної спільної властивості для цих елементів. Виділивши з групи класи, ми тим самим розділяємо сукупність всіх елементів групи на менші сукупності з подібними – в певному розумінні – властивостями. Отже, взагалі, групу можна розбити на класи, що не перетинаються. Тотожний елемент у будь-якій групі спряжений сам із собою й тому утворює окремий клас. Можна показати, що елементи одного класу мають *однакові характери незвідних представлень* (див. далі, п.2.5). Це є важливою властивістю елементів, що належать до одного класу.

Прикладом операцій, які відносяться до одного класу, можуть бути два повороти на однаковий кут навколо різних осей (або дві площини симетрії), якщо в даній групі є третій елемент, який суміщає ці осі (площини).

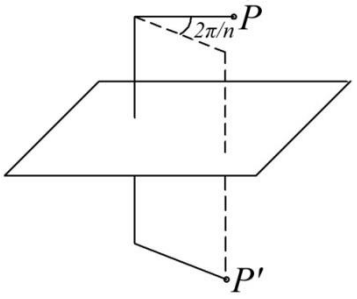
1.6. Елементи симетрії фізичних об'єктів (молекул)

В широкому значенні цього слова *симетрія* означає наявність в об'єктах та явищах чогось незмінного, *інваріантного* по відношенню до певних перетворень. Симетрія фізичного тіла, конкретно, визначається тими переміщеннями, які суміщають тіло саме з собою (*перетворення симетрії*). Будь-яке з можливих перетворень симетрії можна представити у вигляді трьох основних типів перетворень:

• ***Поворот тіла на певний кут навколо вибраної осі***. Якщо тіло суміщається саме з собою при повороті навколо деякої осі на кут $2\pi/n$, то така вісь називається *віссю симетрії n-го порядку*, де n=1,2,3,4,6. Цю операцію позначають C_n. Значення n=1 відповідає повороту на 2π (або на 0), тобто тотожному перетворенню. Якщо повторювати операцію повороту кілька разів, можна отримати повороти на кути – $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, які теж суміщають тіло з самим собою; ці повороти позначають як C_n^2, C_n^3, …C_n^k… Зробивши поворот n разів, ми отримаємо тотожне перетворення: $C_n^n=E$. В реальних кристалах не зустрічається осей 5-го порядку, та осей порядку вище 6-го; в молекулах осі 5-го порядку зустрічаються дуже рідко. Для систем з аксіальною та сферичною симетрією характерними є осі порядку n=∞, C_∞ – про такі системи див. далі, п.3.3 та 4.

• ***Дзеркальне відображення в деякій площині***. Якщо тіло суміщається з самим собою при дзеркальному відбиванні в деякій площині, то така площина називається *площиною симетрії*. Операцію відбивання позначають символом σ. Двократне відбивання в одній площині є тотожне перетворення: $\sigma^2 = E$.

• ***Дзеркально-поворотні перетворення***. Вони є комбінацією перших двох. Тіло має *дзеркально-поворотну вісь* n-го порядку, якщо воно суміщається з самим собою при повороті навколо цієї осі на кут $2\pi/n$ і подальшому відбиванні в площині, перпендикулярній до осі (див. рис.). Дзеркально-поворотні перетворення позначають символом S_n. Позначаючи відбивання в площині, перпендикулярної до даної осі, як σ_h, можемо написати: $S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$. Важливим окремим випадком є дзеркально-поворотна вісь другого порядку. Поворот на кут π з наступним відбиванням в площині, перпендикулярній до осі обертання, еквівалентний перетворенню *інверсії*, що відповідає зміні знаку всіх координат точки, при цьому будь-яка пряма, проведена через особливу точку – *центр симетрії*, або *центр інверсії* – зустрічає відповідні (однакові) точки тіла по обидві сторони від неї і на однаковій відстані (тобто точка P тіла перетворюється в точку P', що лежить на продовженні прямої, яка з'єднує P з точкою O перетину осі з площиною так, що відстані OP і OP' однакові.



• Тіло, симетричне відносно такого перетворення, має *центр симетрії*, або *центр інверсії*. Операцію інверсії позначають символом I: $I \equiv S_2 = C_2\sigma_h$. Також $I\sigma_h = C_2$, $IC_2 = \sigma_h$, тобто наявність будь-яких двох елементів з трьох (I, C_2, σ) означає наявність і третього.

Необхідно зазначити, що S_n є новим елементом симетрії (крім поворотів і відбиття) *лише при парному* n (оскільки має бути $S_n^n = E$, а це виконується лише при парному n). При непарному n: $S_n^n = \sigma_h$ (оскільки кут повороту – 2π, як і має бути, а непарна кількість відбиттів еквівалентна одному відбиттю). При непарному n елемент S_n зводиться до одночасної наявності незалежних C_n та σ_h.

Замість дзеркально-поворотних осей можна ввести інші осі, які також є добутком двох елементів – повороту C_n та інверсії I; відповідні осі називаються *інверсійними*. Із дзеркально-поворотними осями S_n вони пов'язані наступним чином: $\bar{1} = C_1 I = I = S_2$; $\bar{2} = C_2 I = S_1 = \sigma_h$; $\bar{3} = C_3 I = S_6$; $\bar{4} = C_4 I = S_4$; $\bar{6} = C_6 I = S_3$. Звертаємо увагу, що $\bar{3} = S_6$, $\bar{6} = S_3$! (і т.д.). Взагалі кажучи, використання інверсійних осей замість дзеркально-поворотних осей є більш коректним.

Також зазначимо, що, крім перерахованих випадків (перетворень симетрії), об'єкт може суміститись сам з собою в результаті *паралельного переносу* на певну відстань. Зрозуміло, що таке перетворення може існувати лише для необмеженого середовища (яким можна вважати, зокрема, кристалічну гратку). Молекула, очевидно, таким типом симетрії не характеризується, а для кристалічних середовищ *трансляція* як елемент симетрії має дуже велике значення.

Приклад.

Певна сукупність вказаних елементів симетрії фізичних об'єктів (молекул) утворює *групу симетрії* об'єкта (молекули), елементи якої вдовольняють загальним вимогам 1-4 (п.1.1). Для аналізу симетрійних властивостей системи (і інших, напр., спектроскопічних властивостей, що визначаються симетрійними) необхідно знати *таблицю незвідних представлень* відповідної групи симетрії.

Таблиця незвідних представлень ізоморфних груп C_{3v} та D_3:

C_{3v}	D_3	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
		E	$2C_3$	$3u_2$	
$A_1(z)$	A_1	1	1	1	z, x^2+y^2
A_2	$A_2(z)$	1	1	-1	R_z
$E(x,y)$	$E(x,y)$	2	-1	0	x, y R_x, R_y, x^2-y^2, xy, xz, yz

Тут показано:

Елементи симетрії:

- $2C_3$ – повороти на 120^0 та 240^0; їх ще позначають (більш конкретно) як C_3, C_3^{-1}, або C_3, C_3^2.

- $3\sigma_v$ – три відбиття в вертикальних площинах σ_v, які містять вісь C_3. Власне, вісь C_3 співпадає з лінією перетину цих трьох площин.

- $3u_2$ – три повороти на 180^0 навколо горизонтальних осей, перпендикулярних до осі C_3.

Незвідні представлення: $A_1(z)$, $A_2(z)$ – одномірні, $E(x,y)$ – двомірне. (Про представлення – далі, п.2.3,2.5).

Класи (по три в обох групах): E, $2C_3$, $3\sigma_v$, $3u_2$.

Цифри в середньому нижньому відділі таблиці – значення *характерів* незвідних представлень.

Справа – x, y, xy…. – т.зв. *правила відбору,* що визначають можливості переходів в квантовій системі з певною симетрією станів (див. далі п.2.10). По суті, це, вданому випадку, функції, які перетворюються за певним незвідним представленням даної групи симетрії.

Таким чином, з таблиці можна бачити ізоморфність цих груп, класи спряжених елементів, позначення незвідних представлень, а також їхні характери, наведено правила відбору для переходів в квантовій системі.

2. Представлення груп. Правила відбору

2.1. Лінійний векторний простір. Оператори в квантовій механіці

Вектор – це досить широке і загальне поняття; найпростішим (і звичним) є поняття (полярного) вектора у тривимірному просторі, що задає три координати об'єкта відносно початку координат. Більш загально можна вважати, що якщо загалом є N частинок і, відповідно, $3N$ координат для них, а отже і N тримірних векторів, то ці координати можна розглядати як сукупність $3N$ координат *одного* вектора в $3N$-мірному просторі.

Інакше, або ще більш загально: довільну *функцію* $f(x)$ можна розкласти в ряд Фур'є:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin nx \qquad (2.1)$$

і сказати про цей розклад так: *вектор* $f(x)$ розкладено по ортогональному базису векторів $\sin nx$, C_n – „координати" вектора $f(x)$ в цьому базисі. Це є приклад *векторного простору*.

Більш строго: сукупність об'єктів (елементів), які називаються *векторами* $r_1, \dots r_n$ ... утворює *лінійний векторний простір* $\boldsymbol{L}$, якщо сума двох довільно взятих його елементів, а також результат множення елемента на число α (взагалі, комплексне) є елементом цього ж набору.

Кількість елементів простору може бути нескінченною; елементами простору є вектори. Вектори *лінійно незалежні*, якщо вони не пов'язані співвідношенням: $\sum_{k=1}^{p} C_k r_k = 0$, при всіх $C_k \neq 0$. *Розмірність* простору $\boldsymbol{L}$ визначається максимальною кількістю p лінійно незалежних векторів в просторі – і це *не є* кількістю векторів-елементів, їх кількість може бути і нескінченною. Будь-який набір p лінійно незалежних векторів в p-мірному лінійному векторному просторі утворює його *базис*. Для введення в простір метричних співвідношень необхідно ще визначити поняття *скалярного добутку*. Такий простір називається *евклідовим*. Узагальнення його на нескінченновимірний випадок визначає важливий для квантової механіки *гільбертів простір* хвильових функцій квантової системи - *власних функцій* оператора Гамільтона (або/і інших операторів фізичних величин), основними властивостями яких є регулярність (вони затухають на нескінченності: $\psi(r) \to 0$ при $r \to \infty$), і ортонормованість ($\int \psi_m^* \psi_n = \delta_{mn}$), і сукупність яких описує всі можливі стани квантової системи.

З поняттям власної функції тісно пов'язане поняття *оператора* (в квантовій механіці – *оператор фізичної величини*), власними функціями якого вони і є. (Первинним є, звичайно, поняття оператора, а не його власної функції).

Визначимо оператор $\hat{f}$ фізичної величини f як:

$$\overline{f} = \int \psi^*(\hat{f}\psi)dq \qquad (2.2)$$

тобто інтеграл від добутку $(\hat{f}\psi)$ на комплексноспряжену функцію ψ^* дорівнює середньому значенню фізичної величини f. Тут dq - елемент об'єму в *конфігураційному* (гільбертовому) просторі даної квантової системи (для однієї частинки конфігураційний простір системи співпадає з "звичайним"). В загальному випадку *оператор фізичної величини є деяким лінійним інтегральним оператором,* а середнє значення фізичної величини є діагональним матричним елементом цього оператора.

Якщо функція ψ є однією з власних функцій ψ_n оператора $\hat{f}$, то дія оператора $\hat{f}$ на цю функцію є просто множенням її на відповідне власне значення f_n оператора $\hat{f}$:

$$\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n \qquad (2.3)$$

Якщо фізична величина f має дискретний спектр значень $\{f_n\}$ – то функції, що відповідають станам системи, в яких фізична величина f має значення f_n, і є ψ_n – це є власні функції квантовомеханічноїсистеми.Взагалі стан квантової системи ψ є суперпозицією власних станів ψ_n:

$$\psi = \sum a_n\psi_n \qquad (2.4)$$

Це означає, що всяка хвильова функція квантової системи може бути розкладеною за власними функціями будь-якої фізичної величини, що характеризує систему.

Якщо $\psi = \psi_n$ то $f = f_n$ з імовірністю 1, і це приводить до

$$\sum|a_n|^2 = 1 \qquad (2.5)$$

тобто квадрат модуля $|a_n|^2$кожного з коефіцієнтів розкладу (2.4) визначає імовірність відповідного значення f_n фізичної величини f в стані з хвильовою функцією ψ. Середнє значення фізичної величини f тоді:

$$\overline{f} = \sum_n f_n|a_n|^2 \qquad (2.6)$$

Зручно $\overline{f}$ подати у вигляді виразу, що містить не коефіцієнти a_n розкладу хвильової функції ψ, а саму функцію ψ. Так приходимо до визначення оператора фізичної величини (2.2).

Для довільного оператора $\hat{f}$ можна вказати *транспонований* до нього оператор $\hat{\tilde{f}}$. Він вводиться так, щоб виконувалось:

$$\int \phi\left(\hat{f}\psi\right)dq = \int \psi(\hat{\tilde{f}}\phi)dq \qquad (2.7)$$

Поняття транспонованого оператора важливе при розгляді дійсних власних значень фізичної величини f. Дійсна фізична величина має дійсні власні значення $\overline{f} = \overline{f}^*$, тобто$\int \psi^*\hat{f}\,\psi = \left(\int \psi^*\hat{f}\,\psi\right)^* = \int \psi\hat{f}^*\psi^* = \int \psi^*\,\hat{\tilde{f}}^*\psi$ (за умови $\phi \equiv \psi^*$; тут $\hat{f}^*$ – комплексно спряжений оператор).

Тобто, якщо в (2.7) як ϕ вибрати комплексно спряжену до ψ функцію ψ^*, то маємо $\hat{\hat{f}} = \hat{f}^*$, або для дійсних фізичних величин f:

$$\hat{\hat{f}}^* = \hat{f} \tag{2.8}$$

це визначення *ермітового* оператора.

Інакше: формально можна розглянути і комплексні фізичні величини. Так, якщо є фізична величина f, то комплексноспряженою до неї величиною є f^*; оператор, що відповідає цій комплексно спряженій величині – *спряжений* оператор $\hat{f}^+$:

$$\begin{cases} f \to f^* \\ \hat{f} \to \hat{f}^+ \end{cases} \tag{2.9}$$

(зауважимо, що оператор $\hat{f}^+$ *не є* комплексно спряжений оператор $\hat{f}^*$!)

За визначенням:

$$\bar{f}^* = \int \psi^* \hat{f}^+ \psi \tag{2.10}$$

але

$$\left(\bar{f}\right)^* = \left(\int \psi^* \hat{f} \psi\right)^* = \int \psi \hat{f}^* \psi^* = \int \psi^* \hat{\hat{f}}^* \psi$$

тобто

$$\hat{f}^+ = \hat{\hat{f}}^* \tag{2.11}$$

І для дійсних фізичних величин маємо (див. (2.8))

$$\hat{f} = \hat{f}^+ \tag{2.12}$$

Тобто *оператори дійсних фізичних величин співпадають зі своїми спряженими операторами*. Такі оператори називаються *самоспряженими*. Вони є ермітовими. Оскільки фізичні величини і їх середні значення є, як правило, дійсними, то ермітові оператори є дуже важливими для аналізу квантових систем.

2.2. Симетрія КМ-системи, наприклад, молекули, визначається сукупністю певних переміщень, які суміщають її саму з собою. Ці переміщення є перетвореннями симетрії. Основних перетворень симетрії - три, решта – їх комбінації. Цими основними перетвореннями є:

- поворот на певний кут навколо осі;
- дзеркальне відображення (відбиття) в деякій площині;
- паралельний перенос тіла (перетворення справедливе, очевидно, лише для необмеженого середовища).

Нагадаємо (див.п.1.6), що якщо тіло суміщається саме з собою при повороті навколо деякої осі на $2\pi/n$, то тіло має вісь симетрії n-го порядку – C_n; операція p-кратного повороту – $C_n^p = C_{n/p}$. Зрозуміло, що $C_n^n = E$.

Якщо тіло суміщається з собою при дзеркальному відображенні в певній площині, то тіло має площину симетрії σ. Звичайно розрізняють σ_h –

(*horizontal)* – площина, перпендикулярна до осі симетрії (якщо така існує) і σ_v – (*vertical*) – площина, в якій лежить вісь симетрії, та σ_d – (*diagonal*) – різновид σ_v. Якщо в системі немає осей повороту, то площини σ_h та σ_v розрізняти немає сенсу. Очевидно, що $\sigma^2 = E$.

Одночасне застосування C_n та σ_h породжує *дзеркально-поворотну вісь* n-го порядку S_n: тіло суміщається з самим собою при повороті навколо цієї осі на кут $2\pi/n$ і подальшому відбиванні в площині, перпендикулярній до осі. $S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$. Новим елементом симетрії S_n є лише при парному n ($S_n^n = E$ виконується при парному n). При непарному n S_n зводиться до наявності незалежних C_n та σ_h. Дзеркально-поворотна вісь другого порядку, тобто поворот на π з наступним відбиванням в площині, перпендикулярній до осі обертання, є перетворенням *інверсії*, що відповідає зміні знаку всіх координат точки. Тіло, симетричне відносно такого перетворення, має *центр симетрії*, або *центр інверсії I*: $I \equiv S_2 = C_2\sigma_h$. Оскільки $I\sigma_h = C_2$, $IC_2 = \sigma_h$, то наявність будь-яких двох елементів з трьох (I, C_2, σ) означає наявність і третього.

Взагалі кажучи, результат двох послідовних перетворень залежить від порядку, в якому вони проводяться, але в ряді випадків порядок операції несуттєвий – перетворення *комутативні*. Це має місце для:

--два повороти навколо однієї осі;

--два відбиття у взаємно перпендикулярних площинах (вони еквівалентні повороту на кут π навколо лінії перетину площин);

--два повороти на кут π навколо взаємно перпендикулярних осей (вони еквівалентні повороту на той же кут π навколо третьої перпендикулярної осі);

--поворот і відбиття в площині, перпендикулярній до осі повороту;

--будь-який поворот та інверсія в точці, що лежить на осі обертання;

--будь-яке відбиття та інверсія в точці, що лежить в площині відбиття.

Сукупність всіх перетворень симетрії даного фізичного тіла утворює *групу симетрії* об'єкта (молекули), елементи якої вдовольняють загальним вимогам 1-4 (п.1.1).

Важливими для розгляду є *точкові групи* симетрії: якщо тіло має скінченні розміри, то перетворення симетрії мають залишати непорушною хоча б одну точку. Отже, всі осі та площини симетрії об'єкта повинні мати принаймі одну спільну точку перетину – інакше це привело би до поступального переміщення тіла, яке, зрозуміло, не може сумістити тіло саме з собою.

В квантовій механіці зручно розглядати *перетворення симетрії як перетворення координат, що залишають гамільтоніан даної системи інваріа-*

нтним. Очевидно, що якщо система суміщається сама з собою при деякому повороті чи відображенні, то гамільтоніан – чи рівняння Шредінгера – не зміниться, бо розподіл потенціалу залишиться тим же. Зазначимо, що така умова дозволяє включити в розгляд інші типи перетворень, крім поворотів та відбиттів, зокрема, перестановки тотожних частинок; відповідна сукупність всіх можливих перестановок утворює *групу перестановок* даної квантової системи.

2.3. Представлення груп

Гамільтоніан – оператор фізичної величини енергії. Інші оператори квантової механіки – також є операторами відповідних фізичних величин. Це інтегральні оператори, які певним чином *діють* на функцію в конфігураційному просторі даної квантової системи (п.2.1). Операціям симетрії – певним *діям* на систему – також можна поставити у відповідність певні оператори. З поняттям оператора тісно пов'язане поняття *матриці оператора* – адже кожному оператору можна поставити у відповідність його матрицю. Таким чином, *операціям* (елементам) симетрії можна поставити у відповідність *оператори*, а їм – відповідні *матриці* операторів. Якщо сукупність операцій симетрії утворює *групу* (з усіма її ознаками), то і сукупність матриць операторів, що відповідають операціям симетрії, також утворюють групу, причому ізоморфну до групи операцій симетрії даної системи. Елементами її є матриці. Сукупність цих матриць називаються *представленням* групи симетрії. Властивості квантовомеханічних систем зручно вивчати, досліджуючи властивості представлень групи симетрії, яка описує дану квантову систему.

Результат дії оператора на функцію записується як:

$$\hat{f}\psi_n = \sum_m f_{mn}\psi_m, \tag{2.13}$$

тут f_{mn}- *матричний елемент* оператора $\hat{f}$:

$$f_{mn} = \int \psi_m^* \hat{f}\psi_n \, dq, \tag{2.14}$$

що відповідає переходу системи між станами $n \to m$ під дією оператора $\hat{f}$.

(Якщо домножити вираз (2.13) на ψ_m^* і проінтегрувати:

$$\int \psi_m^* \hat{f}\psi_n = \sum_k f_{kn} \underbrace{\int \psi_m^* \psi_k}_{\delta_{mk}} = f_{mn},$$

отримаємо (2.14), як і має бути).

Розглянемо довільну групу симетрії:

– нехай є ψ_n - певна однозначна функція координат в конфігураційному просторі даної фізичної системи, яка описується групою симетрії $\boldsymbol{G}$. При перетворенні координат системи, що відповідає елементу G групи, ця функція

переходить в іншу. Виконуючи всі g перетворень групи, отримаємо g інших функцій (або $s \leq g$, якщо деякі функції виявляться лінійно-залежними).

Маємо: $\psi_1 \ldots \psi_s$ лінійно-незалежних функцій, які при перетвореннях симетрії переходять одна в одну; інакше кажучи, в результаті перетворення G кожна з ψ_i $(i = 1 \ldots s)$ переходить в лінійну комбінацію виду

$$\sum_{k=1}^{s} G_{ki}\psi_k \tag{2.15}$$

тут G_{ki} – певні сталі коефіцієнти, сукупність яких утворює деяку матрицю G.

Вищенаведене зручно представити в операторному вигляді, тобто елементу симетрії співставити оператор, що діє на функцію ψ_i:

$$\hat{G}\psi_i = \sum_k G_{ki}\,\psi_k \tag{2.16}$$

де

$$G_{ki} = \int \psi_k^* \,\hat{G}\psi_i \, dq \tag{2.17}$$

(зр. з (2.13),(2.14)).

Якщо ψ_i вибрати ортонормованими, то поняття матриці перетворення (координат) при виконанні операції симетрії співпадає з поняттям матриці оператора.

А сукупність матриць всіх елементів групи утворює *представлення* групи симетрії.

Сукупність функцій $\psi_1 \ldots \psi_s$, за допомогою яких визначені ці матриці, утворюють *базис* представлення, а їх число s – є *розмірністю* представлення.

2.4. Унітарність

Матричні елементи однієї і тієї ж фізичної величини можуть бути визначені по відношенню до різних наборів хвильових функцій. Отже, виникає питання перетворення матриць від одного представлення (в даному випадку набору хвильових функцій) до іншого.

Виконавши над функціями $\psi_1 \ldots \psi_f$ сукупність перетворень:

$$\psi_n' = \hat{S}\psi_n \tag{2.18}$$

або ж

$$\psi_n' = \sum_m S_{mn}\,\psi_m \tag{2.19}$$

отримаємо нову систему функцій $\psi_1' \ldots \psi_f'$. Щоб нова сукупність була також ортонормованою, потрібно, щоб оператор $\hat{S}$ відповідав певним умовам – умовам *унітарності*, які можна визначити наступним чином:

– якщо є ортонормований набір функцій $\{\psi_n\}$, і від нього перетвореннями типу $\psi_n' = \hat{S}\psi_n$ відбувається перехід до іншого ортонормованого набору $\{\psi_n'\}$, то має виконуватись умова $\int \psi_m'^{\,*}\psi_n' = \delta_{mn}$. А це означає

$$\int \left(\hat{S}\psi_m\right)^* \hat{S}\psi_n = \int \left(\hat{S}\psi_n\right)\hat{S}^*\psi_m^* = \int \psi_m^* \hat{\hat{S}}^*\left(\hat{S}\psi_n\right) = \int \psi_m^* \hat{\hat{S}}^*\,\hat{S}\psi_n = \delta_{mn}$$

Тобто

$$\hat{\hat{S}}^*\hat{S} = \hat{S}^+\hat{S} = 1 \quad \text{або} \quad \hat{S}^+ = \hat{S}^{-1} \tag{2.20}$$

Якщо для оператора $\hat{S}$ виконується умова (2.20), то він – *унітарний*, а, відповідно, *унітарне перетворення* дає нову систему ортонормованих функцій – новий базис.

Фізична величина f щодо цього базису:

$$f_{mn} = \int {\psi'_m}^* \hat{f}\, \psi'_n = \int \left(\hat{S}^*\psi^*_m\right)\left(\hat{f}\hat{S}\psi_n\right) = \left\{\text{оскільки } \left(\hat{S}\psi_n\right)^* = \hat{S}^*\psi^*_n\right\} =$$
$$= \int \left(\hat{f}\hat{S}\psi_n\right)\left(\hat{S}^*\psi^*_m\right) = \int \psi^*_m \hat{\hat{S}}^*\left(\hat{f}\hat{S}\psi_n\right) = \int \psi^*_m \hat{\hat{S}}^*\hat{f}\hat{S}\psi_n =$$
$$= \int \psi^*_m \hat{S}^+\hat{f}\hat{S}\psi_n = \int \psi^*_m \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S}\psi_n = \int \psi^*_m \hat{f}'\psi_n = f_{mn}$$

Тобто, "новий" оператор

$$\hat{f}' = \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S} \tag{2.21}$$

А матриця оператора $\hat{f}$ у новому представленні визначається через матрицю f у старому представленні як

$$f' = S^{-1}fS \tag{2.22}$$

При цьому, оскільки виконується:

$$Tr(fg) = Tr(gf)$$
$$Tr(fgh) = Tr(ghf) = Tr(hfg) \tag{2.23}$$

де Trf – *слід* матриці $\hat{f}$, або ж *Трейс* Tr[*)] (англ. – trace), або ж *шпур* Sp (нім. – Spur), або ж *характер* – це сума діагональних елементів матриці:

$$Trf = \sum_n f_{nn} \tag{2.24}$$

То в нашому випадку:

$$Trf' = Tr(S^{-1}fS) = Tr(SS^{-1}f) = Tr(f) \tag{2.25}$$

Таким чином, *при унітарному перетворенні зберігається слід матриці* – отже, слід матриці є незалежним щодо вибору системи функцій (базису представлення). Це важлива властивість: при переході до іншого базису вищевказаним способом (унітарним перетворенням), зберігається слід матриці представлення. Такі представлення, зокрема, називаються *еквівалентними*.

Слід TrG матриці, що відповідає елементу G групи симетрії $\boldsymbol{G}$ надалі позначатимемо як $\chi(G)$. Важливими є представлення не просто різні, а *неекві-валентні*.

2.5. Властивості характерів представлень

1) Раніше було дано визначення спряжених елементів: $B = C^{-1}AC$. Якщо A, B, C – оператори, що відповідають елементам симетрії групи, і вони є унітарними, то видно, що сукупність елементів одного класу характеризується матрицями, що мають однакові характери (див. (2.25)).

[*)] Найбільш коректне позначення в строгій теорії груп як математичній дисципліні. З часто вживаним позначенням Sp можливі певні різночитання.

2) $\chi(E) = s$ (2.26)

Характер одиничного елемента групи (точніше, матриці, що йому відповідає) дорівнює розмірності представлення (очевидно – матриця, що відповідає одиничному елементу – одинична).

3) Якщо в результаті деяких лінійних перетворень виявиться, що набір із s функцій базису певного представлення розіб'ється на набори $s_1 + s_2 + \cdots = s$ таким чином, що при дії елементів групи функції кожного набору перетворюються лише самі через себе, не включаючи функції з інших наборів, то таке представлення – *звідне*, а згадані менші набори реалізують відповідні *незвідні* представлення, якщо кількість функцій в них, що перетворюються одна через іншу не може бути зменшена ніяким лінійним перетворенням.

Всяке звідне представлення може бути розкладене на незвідні.

Важливими, зокрема в спектроскопії, є саме незвідні представлення. Через них виражаються правила відбору, тобто умови нерівності (чи рівності) нулю відповідних матричних елементів переходу; набір незвідних представлень групи симетрії, яка характеризує молекулу, описує типи симетрії коливань цієї молекули, і багато іншого.

4) Можна показати, що *кількість різних незвідних представлень групи дорівнює кількості класів*.

5) Співвідношення ортогональності для матричних елементів:

♦) $\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} \, G_{lm}^{(\beta)^*} = 0$ (2.27)

Сума в (2.27) – по всіх елементах G групи $\boldsymbol{G}$; α, β – індекси різних незвідних представлень.

♦) для кожного з незвідних представлень, тобто при $\alpha = \beta$ справедливе співвідношення:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} \, G_{lm}^{(\alpha)^*} = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{il} \delta_{km} \quad (2.28)$$

(s_α – розмірність представлення (α) – має зміст лише при $\alpha = \beta,\ i = l,\ k = m$); Тоді

$$\sum_G \left| G_{ik}^{(\alpha)} \right|^2 = \frac{g}{s_\alpha} \quad (2.29)$$

тобто *відмінною від нуля є лише сума квадратів модулів матричних елементів*.

♦) попередні співвідношення (2.27), (2.28) можна записати в об'єднаному вигляді:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} \, G_{lm}^{(\beta)^*} = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km} \quad (2.30)$$

Це є *"велика теорема ортогональності" Вігнера*).

♦) покладаючи в (2.30) $i = k,\ l = m$, після сумування лівої і правої частини по i, l отримаємо:

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G)^* = g\delta_{\alpha\beta} \qquad (2.31)$$

(тобто $i = k,\ l = m$; $\sum_i \sum_l \sum_G G_{ii}^{(\alpha)} G_{ll}^{(\beta)^*} = g\delta_{\alpha\beta} \sum_i \sum_l \delta_{il}\delta_{il}$ – маємо (2.31))

Якщо $\alpha = \beta$, отримуємо дуже важливе співвідношення:

$$\sum_G \left|\chi^{(\alpha)}(G)\right|^2 = g \qquad (2.32)$$

Сума квадратів модулів характерів незвідних представлень дорівнює порядку групи. Умова (2.32) є необхідною і достатньою умовою незвідності – *критерієм незвідності*.

♦) Серед незвідних представлень будь-якої групи завжди є одиничне – тривіальне представлення, яке реалізується однією функцією базису, інваріантною щодо всіх перетворень групи. Всі його характери дорівнюють 1; тому в (2.31), якщо покласти, що одне з представлень – (β) – одиничне, і $\alpha \neq \beta$, то для іншого (α) маємо

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = 0 \qquad (2.33)$$

тобто *сума характерів всіх елементів групи для всякого неодиничного представлення рівна нулю*.

2.6. Розклад звідного представлення на незвідні

Довільне звідне представлення T можна представити у вигляді (прямої) суми незвідних представлень $T^{(\alpha)}$:

$$T = \sum_\alpha m_\alpha T^{(\alpha)} \qquad (2.34)$$

Індекс α позначає нееквівалентні незвідні представлення деякої групи, s_α – їх розмірності, число m_α показує, скільки разів кожне з них міститься в звідному представленні T:

$$\sum_\alpha m_\alpha s_\alpha = s \qquad (2.35)$$

Подібне до (2.34) співвідношення можна записати і для відповідних *характерів* представлень. Якщо $\chi(G)$ – характери звідного представлення T розмірності s, а $\chi^{(\alpha)}(G)$ – характери незвідних представлень, то:

$$\chi(G) = \sum_\alpha m_\alpha \chi^{(\alpha)}(G) \qquad (2.36)$$

Домноживши цей вираз на $\chi^{(\beta)^*}(G)$ і просумувавши по елементах групи, маємо, враховуючи (2.31):

$$\sum_G \chi(G)\chi^{(\beta)*}(G) = \sum_G \sum_\alpha m_\alpha \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)*}(G) = m_\beta g \qquad (2.37)$$

або

$$m_\beta = \frac{1}{g}\sum_G \chi(G)\chi^{(\beta)^*}(G) \qquad (2.38)$$

В застосуваннях нас цікавить саме m_α (2.34), бо знаючи групу симетрії системи, ми знаємо (наприклад, з довідників) і незвідні представлення цієї

групи, – але нам необхідно знати, скільки яких незвідних представлень характеризують нашу конкретну квантову систему – молекулу.

2.7. Регулярне представлення

Розглянемо представлення, що реалізується всіма g функціями $\hat{G}\psi$ (всі g функцій є лінійно незалежними), тобто $g = s$. Воно називається *регулярним*.

Для регулярного представлення виконується

$$\chi(E) = s, \quad \chi(G \neq E) = 0 \tag{2.39}$$

(перше співвідношення очевидне – матриця тотожного перетворення діагональна і одинична; можна показати справедливість і другого). Тобто в регулярному представленні матриці елементів $G \neq E$ не містять взагалі діагональних елементів.

Розкладемо регулярне представлення на незвідні:

$$m_\alpha = \frac{1}{g}\sum_G \chi(G)\,\chi^{(\alpha)^*}(G) = \frac{1}{g} g\chi^{(\alpha)}(E) = s_\alpha \tag{2.40}$$

(справа в сумі відмінний від нуля лише один член, для $G = E$).

Тобто *в регулярному представленні кожне незвідне представлення зустрічається таку кількість разів, яка дорівнює його розмірності*.

А оскільки $s = \sum_\alpha m_\alpha\, s_\alpha$, то, враховуючи, що $m_\alpha = s_\alpha$, отримаємо

$$s = \sum_\alpha s_\alpha^2 = g \tag{2.41}$$

Сума квадратів розмірностей незвідних представлень групи дорівнює її порядку.

Це твердження є змістом *теореми Бернсайда*.

Для абелевих груп кількість класів дорівнює порядку групи; в свою чергу кількість незвідних представлень дорівнює кількості класів. Таким чином, для абелевих груп кількість незвідних представлень дорівнює порядку групи, і, отже, всі вони одномірні (усі $s_\alpha = 1$ і $\sum_\alpha s_\alpha^2 = g$).

2.8. Прямий добуток[*)] двох представлень

Прямий добуток матриць A розмірності $(n \times n)$ та B $(m \times m)$ є матриця $A \otimes B$ розмірності $mn \times mn$, з матричними елементами

$$(A \otimes B)_{ij,kl} = A_{ik}B_{jl} \tag{2.42}$$

Кожний рядок і стовпчик матриці $A \otimes B$ позначається подвійним індексом ij (i – рядок A, j – рядок B; k,l – стовпці A та B, відповідно).

(Підкреслимо, що *прямий добуток* матриць не є просто *добуток* матриць: $(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj}$).

Прямий добуток представлень записується аналогічно:

[*)] Тут, як і в [1,3], вжито термін «прямий добуток» для позначення дії (операції), відповідної до *прямого добутку груп*, хоча більш коректним є термін «тензорний добуток» (див.[14]).

$$T^{(\alpha\times\beta)}_{ij,kl} = T^{(\alpha)}_{ik}(G_a)T^{(\beta)}_{jl}(G_a) \quad (2.43)$$

Для *характерів*:

$$\chi^{(\alpha\times\beta)}(G_a) = \sum_{ij} T^{(\alpha\times\beta)}_{ij,ij}(G_a) = \sum_{ij} T^{(\alpha)}_{ii}(G_a)T^{(\beta)}_{jj}(G_a) = \chi^{(\alpha)}\chi^{(\beta)}(G_a),$$

тобто

$$\chi^{(\alpha\times\beta)}(G_a) = \chi^{(\alpha)}\chi^{(\beta)}(G_a) \quad (2.44)$$

Характерами прямого добутку представлень є добуток характерів представлень-співмножників для відповідних елементів.

Причому, якщо $T^{(\alpha)}, T^{(\beta)}$ – незвідні, то представлення $T^{(\alpha\times\beta)}$ з розмірністю $s_\alpha s_\beta$ взагалі кажучи, звідне. Але, знаючи його характери $\chi^{(\alpha\times\beta)}$, представлення $T^{(\alpha\times\beta)}$ можна розкласти на незвідні звичайним чином:

$$T^{(\alpha\times\beta)} = \sum_\gamma m_\gamma T^{(\gamma)} \quad (2.45)$$

де

$$m_\gamma = \frac{1}{g}\sum_G \chi^{(\alpha\times\beta)}(G)\chi^{(\gamma)}(G)^* = \frac{1}{g}\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G)\chi^{(\gamma)}(G)^* \quad (2.46)$$

Базисні функції добутку представлень:

Якщо набір з s_α функцій $\varphi^{(\alpha)}_k$ перетворюється за представленням $T^{(\alpha)}$ (тобто виконується $\hat{T}\varphi^{(\alpha)}_i = \sum_j T^{(\alpha)}_{ji}\varphi^{(\alpha)}_j$, і цей набір утворює базис $T^{(\alpha)}$), а набір s_β функцій $\varphi^{(\beta)}_l$ – за $T^{(\beta)}$, то набір $s_\alpha s_\beta$ добутків $\left\{\varphi^{(\alpha)}_k\varphi^{(\beta)}_l\right\}$ буде перетворюватись за прямим добутком представлення $T^{(\alpha\times\beta)}$.

$$T^{(\alpha\times\beta)}(G)\left\{\varphi^{(\alpha)}_k\varphi^{(\beta)}_l\right\} = \sum_i\sum_j T^{(\alpha)}_{ik}(G)\,T^{(\beta)}_{jl}(G)\left\{\varphi^{(\alpha)}_i\varphi^{(\beta)}_j\right\} = \\ = \sum_{ij} T^{(\alpha\times\beta)}_{ij,kl}(G)\left\{\varphi^{(\alpha)}_i\varphi^{(\beta)}_j\right\} \quad (2.47)$$

Якщо $T^{(\alpha\times\beta)} = \sum_\gamma m_\gamma T^{(\gamma)}$, то можна вибрати певні лінійні комбінації

$$\psi^{(\gamma)t}_k = \sum_{ij} C(\alpha\beta\gamma t, ijk)\left\{\varphi^{(\alpha)}_i\varphi^{(\beta)}_j\right\}, \quad (2.48)$$

змінивши тим самим початковий базис переходом до зручнішого. (Тут позначення: індекс t – для розрізнення функцій з однаковими γ та k; k нумерує рядок представлення, якщо його розмірність $s_\gamma > 1$. Це потрібно, якщо $m_\gamma > 1$ – тобто в розкладі $T^{(\alpha\times\beta)}$ представлення $T^{(\gamma)}$ зустрічається більше одного разу, а базисні функції, взагалі кажучи, їм повинні відповідати різні. Якщо $m_\gamma = 0$ або 1, індекс t не потрібен. $C(\alpha\beta\gamma, ijk)$ - *коефіцієнти Клебша-Гордона.* Для них виконується:

$$\sum_{ij}|C(\alpha\beta\gamma, ijk)|^2 = 1 \quad (2.49)$$

Тоді набір $\psi_k^{(\gamma)t}$ є ортонормованим, що і треба. Коефіцієнти Клебша-Гордона є матричними елементами деякого унітарного оператора C, що переводить набір базисних векторів (функцій) $\left\{\varphi_i^{(\alpha)}\varphi_j^{(\beta)}\right\}$ в інший набір $\psi_k^{(\gamma)t}$.

Представлення, які перемножаються, можуть, зокрема, співпадати ($\alpha = \beta$); тоді маємо два набори функцій $\psi_1 \ldots \psi_{s_\alpha}$ та $\varphi_1 \ldots \varphi_{s_\alpha}$, які є базисом одного і того ж представлення. Прямий добуток цих представлень реалізується $(s_\alpha)^2$ функціями $\psi_i\varphi_k$ і має характери

$$\chi^{(\alpha\times\alpha)}(G) = (\chi^{(\alpha)}\chi^{(\alpha)})(G) = (\chi^{(\alpha)}(G))^2$$

Це представлення, взагалі кажучи, звідне, і може бути розбитим на два представлення меншої розмірності (які теж можуть бути звідними). Одне з них реалізується $s_\alpha(s_\alpha+1)/2$ функціями виду $\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i$, а інше - $s_\alpha(s_\alpha-1)/2$ функціями виду $\psi_i\varphi_k - \psi_k\varphi_i$ $(i \neq k)$. Перше називається *симетричним добутком* представлення самого на себе (або ж *симетризованим квадратом* представлення), його характери позначаються і визначаються так:

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 + \chi(G^2)\};$$

друге - *антисиметричним добутком* представлення самого на себе (*або ж антисиметризованим квадратом* представлення), його характери:

$$\{\chi^2\}(G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 - \chi(G^2)\}.$$

Симетризований квадрат представлення є дуже важливим при визначенні правил відбору в процесах раманівського розсіяння.

Антисиметризований квадрат представлення актуальний при порушенні симетрії щодо зміни знаку часу, тобто якщо при $t\to -t$ середнє значення фізичної величини змінює знак: $\bar{f} \to -\bar{f}$.

Приклад.

Група D_3.

Розглянемо добуток представлень $T^{(3)} \times T^{(3)} = T^{(3\times3)}$, тобто $E \times E$.

Для характерів: $\chi^{(E\times E)}(G) = \chi^{(E)}\chi^{(E)}(G) = (4, (1,1), (0,0,0))$.

m_γ:

$$m_{A_1} = {}^1\!/_6\,(1\cdot4 + 1\cdot1 + 1\cdot1 + 1\cdot0 + 1\cdot0 + 1\cdot0) = 1$$
$$m_{A_2} = {}^1\!/_6\,(1\cdot4 + 1\cdot1 + 1\cdot1 + (-1)\cdot0 + (-1)\cdot0 + (-1)\cdot0) = 1$$
$$m_E = {}^1\!/_6\,(2\cdot4 + (-1)\cdot1 + (-1)\cdot1 + 0\cdot0 + 0\cdot0 + 0\cdot0) = 1$$

Таким чином, $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$.

2.9. Фотон. Дипольне наближення

Фотон є дуже специфічною квантовою частинкою: так, для нього не можна записати «класичне» рівняння Шредінгера, поняття координати фотона у більшості випадків є беззмістовним; відповідно, до його «хвильової фун-

кції», якою б вона не була, неможливо застосувати традиційну імовірнісну інтерпретацію, оскільки з неї неможливо сформувати величину, яка б відігравала роль густини імовірності. Звичайно «хвильовою функцією» фотона називають вектор-потенціал в імпульсному представленні – $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k})$. Якщо на основі рівнянь Максвела для компонент поля $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ та $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$ записати хвильове рівняння для $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$, його розв'язок розкласти на сукупність плоских гармонічних хвиль, далі перейти до канонічних змінних Q_k, P_k, то функція Гамільтона такої системи буде сукупністю незалежних членів, кожен з яких відповідає біжучій хвилі з певним хвильовим вектором і поляризацією, маючи при цьому вигляд функції Гамільтона одномірного гармонічного осцилятора. Про такий розклад кажуть як про розклад поля на осцилятори. Якщо далі перейти від канонічних змінних до відповідних операторів $\widehat{\boldsymbol{P}}$, $\widehat{\boldsymbol{Q}}$, $\widehat{H}(\boldsymbol{P},\boldsymbol{Q})$ (процедура «квантування поля»), то власними значеннями операторів імпульсу $\widehat{\boldsymbol{P}}$ та енергії $\widehat{H}$ в *представленні чисел заповнення* будуть величини

$$\boldsymbol{P} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar \boldsymbol{k} \left(N_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2} \right), \qquad E = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar \omega \, (N_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2})$$

де $N_{\boldsymbol{k}}$ – *числа заповнення*. Можна записати і оператори поля – $\widehat{\boldsymbol{E}}$ та $\widehat{\boldsymbol{H}}$, проте їхній фізичний зміст є *дуже обмежений*.

Зазначимо, що суть дипольного наближення при аналізі оптичних переходів, як і багато інших процесів, можна пояснити без застосування поняття фотона (див., напр. роботи У. Лемба), проте для послідовності викладення тут використано традиційні уявлення про фотон та відповідну термінологію.

Повний момент імпульсу частинки (не фотона) є $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$; при цьому власний момент – спін $\boldsymbol{s}$ – обумовлює "спінорний" характер хвильової функції ($2s+1$ компонента, що при поворотах системи координат перетворюється одна через інші за певним законом); орбітальний момент $\boldsymbol{l}$ пов'язаний з координатною залежністю хвильової функції – станам з моментом $\boldsymbol{l}$ відповідають хвильові функції, компоненти яких виражаються через сферичні функції Y_{lm} порядку l. Можливість розрізняти спін та орбітальний момент вимагає незалежності "спінових" та "координатних" властивостей хвильової функції. Для фотона такої незалежності властивостей не існує, тому поділ повного моменту на власний та орбітальний ($\boldsymbol{s}$ та $\boldsymbol{l}$) позбавлений фізичного змісту, можна говорити лише про повний момент $\boldsymbol{j}$; він цілочисельний, отже фотон є бозоном. Крім *моменту*, у фотона є ще інша характеристика – *парність*, яка описує поведінку хвильової функції при інверсії системи координат, причому парність визначається моментом $\boldsymbol{l}$: $P = (-1)^{l+1}$. Оскільки спінор рангу $2s=2$ еквівалентний вектору, то для фотона з $s=1$ це означає векторність «хвильової» функ-

ції. Отже, з формальних міркувань і для фотона $\boldsymbol{l}$ та $\boldsymbol{s}$ у певному сенсі розрізняти зручно.

Можна показати, що для фотона з $j \neq 0$ існує один парний і один непарний стан. Прийнято вважати: фотон в стані з моментом $\boldsymbol{j}$ і парністю $P = (-1)^j$ є електричним 2^j-польним фотоном (*Ej*-фотон), з моментом $\boldsymbol{j}$ та парністю $P = (-1)^{j+1}$ є магнітним 2^j-польним фотоном (*Mj*-фотон). При цьому електродипольний фотон (j=1) – непарний, електроквадрупольний (j=2) – парний, магнітодипольний (j=1) – парний, і т.д. Тобто, щодо парності електричні та магнітні фотони "зсунуті на 1". Це важливо, зокрема, при симетрійному розгляді правил відбору – відповідні оператори моментів переходу є парними або непарними. Стан фотона з j=0 не реалізується.

Координатна частина "хвильової" функції фотона $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k})$– виражається через сферичні функції Y_{lm}, по різному для *Ej*- та *Mj*-фотонів (оскільки це різні фотони - власне, стани фотона). Через функції Y_{lm} виражається і загальний 4-вектор-потенціал $A = (\varphi, \boldsymbol{A})$ фотона.

Роль "спінової частини" хвильової функції для фотона відіграє вектор поляризації. Довільну поляризацію можна представити як суму вибраних певним чином двох ортогональних поляризацій. Ними можуть бути дві лінійні перпендикулярні поляризації, або ж дві колових з протилежними напрямками обертання. Цим двом останнім відповідають два значення проекції моменту $\boldsymbol{s}$ на вісь – напрям руху фотона. Тобто значенням проекцій моменту s=±1 (т.зв. "спіральність" фотона) відповідають права та ліва колові поляризації. Значення проекції s=0 для безмасової частинки – фотона – неможливе.

Природно, що характеристики випромінювання (тобто системи фотонів) закладені в характеристиках системи, яка їх випромінює (зарядів, що рухаються з прискоренням), хоча систему фотонів можна розглядати і незалежно.

Як і фотони, система зарядів описується мультипольними (2^l-польними) моментами, що характеризують розміщення зарядів в системі; їх можна виразити через сферичні функції Y_{lm}. Мінімальна кількість зарядів, що забезпечують відповідний момент - 2^l. Потенціал поля, породженого системою зарядів, і його напруженість також виражаються через функції Y_{lm} порядку l.

Представляючи (розкладаючи) випромінене поле $(\varphi, \boldsymbol{A})$ у вигляді ряду типу (тут – запис для «електричної» частини)

$$\varphi(r) = \varphi^{(0)}+\varphi^{(1)}+\varphi^{(2)}+...+\varphi^{(l)}+...;\ \varphi^{(l)} \sim 1/r^{l+1}$$

$$E(r) = E^{(0)}+E^{(1)}+E^{(2)}+...+E^{(l)}+...; \quad E^{(l)} \sim 1/r^{l+2}; \quad E^{(l)} = -grad\varphi^{(l)}$$

по ступенях R/r (або v/c, v – швидкість зарядів (рух яких і породжує випромінювання) в системі розмірами $\sim R$; r – точка спостереження, $r>>R$), можна

отримати, що перший член розкладу описує потенціал і поле точкового заряду – тобто в нульовому наближенні система представляється (сумарним) точковим зарядом; відповідно, його поле і потенціал – кулонівські: $\varphi^{(0)} = \frac{q}{r}$, $E^{(0)} = \frac{qr}{r^3}$; другий – потенціал і поле диполя: $\varphi^{(1)} = \frac{\boldsymbol{pr}}{r^3}$, $E^{(1)} = \frac{3\boldsymbol{r}(\boldsymbol{pr})-\boldsymbol{p}r^2}{r^5}$; третій – квадруполя:

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{6}\sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left(\frac{1}{r}\right), \text{ де } D_{\alpha\beta} = \sum_i q_i\left(3x_\alpha^i x_\beta^i - (R^i)^2\delta_{\alpha\beta}\right), \text{ і т.д.}$$

Геометрично, як просторовий об'єкт, система (а, відповідно, і порядок наближення) описується тензорами *l*-рангу: нульове (1 заряд) – тензор нульового рангу – скаляр, перше (2 заряди) – тензор першого рангу - вектор (дипольного моменту), друге (4 заряди) – тензор другого рангу (квадрупольного моменту), і т. д.

Аналізуючи характеристики електромагнітного поля (або ж фотонів, що випромінюються системою) можна переконатися, що інтенсивність випромінювання, що відповідає першим порядкам наближення в згаданому розкладі:

$$I = \frac{2}{3c^3}\ddot{\boldsymbol{d}}^2 + \frac{1}{180c^5}\ddot{D}_{\alpha\beta}^2 + \frac{2}{3c^3}\ddot{\boldsymbol{m}}^2 + \cdots \qquad (2.50)$$

сформована електродипольним випромінюванням (фотони типу *E1*, перше наближення за інтенсивністю), електроквадрупольним (*E2*) та магнітодипольним (*M1*) (друге наближення), електрооктупольним (*E3*) та магнітоквадрупольним (*M2*) (третє), і т.д. (тут $\boldsymbol{d}$ - електродипольний момент, $\boldsymbol{m}$ – магнітодипольний, $\boldsymbol{D}$ – електроквадрупольний).

З (2.50) видно, що вирази для інтенсивності випромінювання однакової мультипольності (напр., фотонів типу *E1* та *M1*) схожі, проте *інтенсивність випромінювання* різна. Це пов'язано з тим що у третій доданок розкладу (2.50) неявно входить малий параметр v/c. Магнітодипольне та електроквадрупольне випромінювання, хоч і малої інтенсивності порівняно з електродипольним, суттєве у випадках, наприклад, коли дипольний момент системи рівний нулю і електродипольне випромінювання взагалі відсутнє.

Дія електромагнітного поля (або ж потоку фотонів) на систему приводить, взагалі кажучи, до зміни її стану; при цьому ефективність дії випромінювання на систему різна – в залежності від характеристик фотонів. Ця дія визначається матричним елементом переходу, де оператором переходу виступає оператор відповідного мультипольного (2^j) моменту: електричного (при виборі $A_i = (\varphi, 0)$) та магнітного ($A_i = (0, \boldsymbol{A})$, з відповідними парностями, і у вирази яких входить малий параметр в різних ступенях. Важливо, що парність

операторів електроквадрупольного і магнітодипольного моментів однакова (вони парні), отже, правила відбору для них подібні.

Зазначимо, що магнітодипольне випромінювання в багатьох випадках відсутнє, зокрема в системі з двох частинок ($\boldsymbol{m} = 0$).

Таким чином, *дипольне наближення* означає нехтування дією на систему всіх видів фотонів, крім електродипольних ($E1$); або ж, іншими словами, система взаємодіє лише з *електродипольним* випромінюванням.

2.10. Симетрія квантових систем. Правила відбору

Нехай є система, що описується гамільтоніаном $H(\boldsymbol{r})$ та хвильовою функцією $\psi(\boldsymbol{r})$.

Група $\mathbf{G}$ перетворень координат $G_a\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}'$ задає відповідний набір індукованих перетворень в просторі функцій $T(G_a)$.

$$T(G_a)\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}) = \psi(G_a^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{2.51}$$

Трансформований оператор Гамільтона

$$T(G_a)HT^{-1}(G_a) = H' \tag{2.52}$$

Якщо оператор H інваріантний щодо всіх G_a з групи $\mathbf{G}$, то ця група є *групою симетрії гамільтоніана*

$$H' = THT^{-1} = H \tag{2.53}$$

Тоді з (2.53) маємо

$$TH = HT \text{, або } [TH] = 0 \tag{2.54}$$

При багатьох перетвореннях – повороти, відбиття, трансляції – оператор кінетичної енергії інваріантний щодо перетворень координат, так що умова інваріантності гамільтоніану зводиться до умови інваріантності потенціалу (потенціальної енергії) $V(\boldsymbol{r}) = V(G_a\boldsymbol{r})$.

Існування групи симетрії гамільтоніана приводить до важливих наслідків:

1. Власні функції ψ та власні значення E гамільтоніана H можна класифікувати за незвідними представленнями $\mathrm{T}^{(\alpha)}$ групи симетрії (гамільтоніана) $\mathbf{G}$ – відповідно $\psi^{(\alpha)}$ та $E^{(\alpha)}$.
2. Енергетичний рівень $E^{(\alpha)}$ повинен бути принаймі s_α-кратно виродженій (s_α – розмірність відповідного незвідного представлення $\mathrm{T}^{(\alpha)}$).

Показати це можна наступним чином. Перш за все, набір всіх вироджених власних функцій, які відповідають власному значенню E (енергія), утворює певний векторний простір V. (Якщо функції φ та ψ відповідають енергії E, то і будь-яка їх лінійна комбінація також відповідає E). Далі, простір V інваріантний щодо перетворень $T(G_a)$ групи $\mathbf{G}$, оскільки і трансформована фун-

кція $\psi' = T(G_a)\psi$ і функція ψ є власними функціями гамільтоніана H з енергією E:

$$H\psi' = HT(G_a)\psi = T(G_a)H\psi = ET(G_a)\psi = E\psi \qquad (2.55)$$

Таким чином, представлення групи симетрії **G** в просторі V реалізується через перетворення $T(G_a)$. Це представлення є або незвідним, або може бути зведене до своїх незвідних компонент, так що в будь-якому разі можна вибрати в V базис, вектори якого $\psi_i^{(\alpha)}$ позначаються індексом α незвідного представлення групи **G** і індексом i рядка представлення. Ступінь виродження визначається розмірністю простору V: вона рівна принаймі s_α, і вища, якщо простір звідний.

Правила відбору. З фізичної точки зору діагональні матричні елементи є середніми значеннями відповідних спостережуваних величин, а недіагональні (точніше, їхні квадрати модулів) пропорційні ймовірностям переходу з одного стаціонарного стану в інший:

$$\int \psi_k^{(\gamma)^*} \hat{f}^{(\beta)} \psi_i^{(\alpha)} dq \qquad (2.56)$$

Відповідно, рівність чи нерівність нулю матричних елементів є сутністю *правил відбору*, які показують, чи заборонений, чи дозволений перехід з одного стану квантової системи в інший. Більш загально, *правила відбору визначають умови переходу квантової системи з одного стану в інший*. Ці правила є *дозволом*, а не *вимогою* виконання. В оптичній спектроскопії правила відбору визначають можливість випромінювання чи поглинання світла, а також інтенсивність процесу цього випромінювання чи поглинання. (Спектральна лінія $\omega_{ij} = T_i - T_j$ - є завжди комбінація термів, але навпаки – ні – комбінація термів *не завжди* дасть спостережувану частоту – тобто деякі переходи *заборонені,* отже, мають існувати *правила відбору*.

Симетрійно це формулюється наступним чином:

Якщо процес переходу зі стану $\psi^{(\alpha)}$ заданий оператором $f^{(\beta)}$, то перехід можливий лише в ті стани $\psi^{(\gamma)}$, представлення яких $\mathrm{T}^{(\gamma)}$ містяться в розкладі добутку

$$\mathrm{T}^{(\alpha)} \otimes \mathrm{T}^{(\beta)} = \sum\nolimits_{\gamma}^{\oplus} m_\gamma \mathrm{T}^{(\gamma)} \qquad (2.57)$$

Інакше, розклад прямого добутку трьох представлень, що відповідають початковому стану, кінцевому, а також оператору переходу

$$\mathrm{T}^{(\alpha)} \otimes \mathrm{T}^{(\beta)} \otimes \mathrm{T}^{(\gamma)} \ni A \qquad (2.58)$$

має містити одиничне (повносиметричне) представлення (A).

(Домноживши (2.57) на $\mathrm{T}^{(\gamma)}$, отримаємо:

$$T^{(\gamma)} \otimes T^{(\alpha)} \otimes T^{(\beta)} = \sum_{\gamma}^{\oplus} m_{\gamma} T^{(\gamma)} \otimes T^{(\gamma)} \ni A; \qquad (2.59)$$

оскільки прямий добуток представлення самого на себе містить *A*.)

Останнє формулювання є більш загальним, воно строго доводиться за допомогою певної теореми (див.III, п.2.1), суть якої полягає в тому, що матричний елемент типу

$$\int \psi_k^* \hat{f} \psi_i dq \equiv \int \Phi \, dq \qquad (2.60)$$

відмінний від нуля, якщо підінтегральна функція Φ перетворюється за повносиметричним представленням.

Якщо ж представлення, що відповідає оператору фізичної величини $T^{(\beta)}$ є звідним: $T^{(\beta)} = \sum_{\gamma} m_{\gamma} T^{(\gamma)}$ - то маємо невелике ускладнення:

$$\sum_{\gamma}^{\oplus} T^{(\alpha)} \otimes T^{(\beta)} \otimes T^{(\gamma)} \ni A \qquad (2.61)$$

Приклади:

1. *Група* D_3

Елементи групи: R_1, R_2 – повороти на 2π/3 та 4π/3 навколо осі z, вона ж – вісь третього порядку C_3; R_3, R_4, R_5 – повороти на π навколо осей C_2 в площині (*xy*) (інші позначення: R_1, R_2 – $C_3, C_3^2 (C_3^{-1})$; $R_{3,4,5}$ – C_2 або U_2), тобто це група поворотів рівностороннього трикутника, див. рис. п.3.1, с.37).

	$G(E)$	$G(R_1R_2)$	$G(R_3R_4R_5)$
$T^{(1)}$	1	1	1
$T^{(2)}$	1	1	-1
$T^{(3)}$	2	-1	0

Власні стани – невироджені для $\alpha = 1,2$ і двічі вироджені для $\alpha = 3$; стани $\psi^{(1)}$ - інваріантні щодо всіх операцій групи; $\psi^{(2)}$ - інваріантні щодо поворотів R_1, R_2 навколо осі C_3, але міняють знаки при операціях $R_{3,4,5}$ (повороти навколо $C_2(U_2)$).

Правила відбору для електродипольних переходів:

Відповідний оператор $\hat{f} = eR$ - є вектор з характером $2\cos\theta + 1$. Оператори типу $\hat{R} \equiv e\vec{R}$*=(x,y,z)* електричних дипольних переходів перетворюються як полярні вектори при поворотах; вони є непарними при інверсії. Отже, відповідним представленням є тримірне представлення довільної групи поворотів на кут θ з матрицями $T(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ та характерами $2\cos\theta + 1$.

Отже,

	$G(E)$	$G(R_1R_2)$	$G(R_3R_4R_5)$	
$T^{(1)}$	1	1	1	
$T^{(2)}$	1	1	-1	
$T^{(3)}$	2	-1	0	
$T^{(\theta)}$	3	0	-1	$= T^{(2)} \oplus T^{(3)}$
$T^{(\theta)} \otimes T^{(1)}$	3	0	-1	$= T^{(2)} \oplus T^{(3)}$
$T^{(\theta)} \otimes T^{(2)}$	3	0	1	$= T^{(1)} \oplus T^{(3)}$
$T^{(\theta)} \otimes T^{(3)}$	6	0	0	$= 2T^{(3)} \oplus T^{(2)} \oplus T^{(1)}$

Видно, що $\mathrm{T}^{(\theta)}$ є для цієї групи звідним, перетворюється як $\mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}$, тобто дозволені переходи:

$\mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)}$ $\mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$ $\mathrm{T}^{(2)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$ $\mathrm{T}^{(3)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$

заборонені:

$\mathrm{T}^{(1)} \not\leftrightarrow \mathrm{T}^{(1)}$ $\mathrm{T}^{(2)} \not\leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)}$

Покажемо це.

1) $\mathrm{T}^{(\theta)} \otimes \mathrm{T}^{(1)} = (\mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}) \otimes \mathrm{T}^{(1)} = \mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}$. Отже, якщо початковий стан $\mathrm{T}^{(1)}$, то можливі переходи в $\mathrm{T}^{(2)}, \mathrm{T}^{(3)}$; в $\mathrm{T}^{(1)}$ - заборона.

2) $\mathrm{T}^{(\theta)} \otimes \mathrm{T}^{(2)} = (\mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}) \otimes \mathrm{T}^{(2)} = (\mathrm{T}^{(2)} \otimes \mathrm{T}^{(2)}) \oplus (\mathrm{T}^{(3)} \otimes \mathrm{T}^{(2)}) = \mathrm{T}^{(1)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}$

Тобто з $\mathrm{T}^{(2)}$ можливі переходи в $\mathrm{T}^{(1)}, \mathrm{T}^{(3)}$; в $\mathrm{T}^{(2)}$ - ні.

3) $\mathrm{T}^{(\theta)} \otimes \mathrm{T}^{(3)} = (\mathrm{T}^{(2)} \otimes \mathrm{T}^{(3)}) \oplus (\mathrm{T}^{(3)} \otimes \mathrm{T}^{(3)}) = \mathrm{T}^{(3)} \oplus (\mathrm{T}^{(3)} \otimes \mathrm{T}^{(3)}) = \mathrm{T}^{(3)} \oplus (\mathrm{T}^{(1)} \oplus \mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)})$

(Добуток $(\mathrm{T}^{(3)} \otimes \mathrm{T}^{(3)})$ є звідним з характерами (4,1, 0);

за формулою $m_\gamma = \frac{1}{g}\sum_g \chi^{(\gamma)}\chi^{(\alpha)}\chi^{(\beta)}$ розкладаємо його на незвідні:

$$m_{\mathrm{T}^{(1)}} = (1/6)(1\cdot 2\cdot 2 + 2\cdot 1\cdot(-1)\cdot(-1) + 3\cdot 1\cdot 0\cdot 0) = 1$$

$$m_{\mathrm{T}^{(2)}} = (1/6)(1\cdot 2\cdot 2 + 2\cdot 1\cdot(-1)\cdot(-1) + 3\cdot 1\cdot 0\cdot 0) = 1$$

$$m_{\mathrm{T}^{(3)}} = (1/6)(1\cdot 2\cdot 2 + 2\cdot 1\cdot(-1)\cdot(-1) + 3\cdot 1\cdot 0\cdot 0) = 1$$

Отримуємо: $\mathrm{T}^{(3)} \otimes \mathrm{T}^{(3)} = \mathrm{T}^{(1)} \oplus \mathrm{T}^{(2)} \oplus \mathrm{T}^{(3)}$).

Дозволені, таким чином, переходи з $\mathrm{T}^{(3)}$ в $\mathrm{T}^{(1)}, \mathrm{T}^{(2)}, \mathrm{T}^{(3)}$; тобто заборони $\mathrm{T}^{(3)} \to \mathrm{T}^{(3)}$ тут немає.

Якщо світло *поляризоване*:

– вздовж осі *z*: тоді $\hat{f} = ez$, $\mathrm{T}^{(\theta)} = \mathrm{T}^{(2)}$ (при повороті *z*-компоненти вектора навколо осі *z* знак не змінюється, навколо *x* чи *y* – змінюється на протилежний).

Дозволеними тоді є переходи: $\mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)}$, $\mathrm{T}^{(3)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$.

– в площині (*xy*): $\hat{f} = e\{\alpha x + \beta y\}$, $\mathrm{T}^{(\theta)} = \mathrm{T}^{(3}$ (при повороті вектора, який лежить в площині (*xy*), змінюються обидві його компоненти, отже він перетворюється за двомірним представленням, тут - $\mathrm{T}^{(3)}$).

Дозволеними є переходи: $\mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$, $\mathrm{T}^{(2)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$, $\mathrm{T}^{(3)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(3)}$.

2. *Група* S_2

Містить лише два елементи – тотожний E та інверсію I; $I^2 = E$;

	E	I
$\mathrm{T}^{(1)}$	1	1
$\mathrm{T}^{(2)}$	1	-1

Відповідно, власні стани гамільтоніана, інваріантні щодо інверсії, належать, $\mathrm{T}^{(1)}$ або $\mathrm{T}^{(2)}$ і звуться *парними* чи *непарними*. (Інші позначення: A_g, A_u або Γ^+, Γ^-). Виродження немає; характери векторного представлення $\mathrm{T}^{(R)}$, що відповідають оператору $\hat{R} \equiv e\vec{R}$: $\chi(E) = 3; \chi(I) = -3$. Отже,

$$\mathrm{T}^{(R)} = 3\mathrm{T}^{(2)} \qquad \left(m_{\mathrm{T}^{(1)}} = \frac{1}{2}(3-3) = 0; \quad m_{\mathrm{T}^{(2)}} = \frac{1}{2}(3+3) = 3 \right).$$

Тоді правила відбору:

Переходи з $\mathrm{T}^{(1)}$: $\mathrm{T}^{(R)} \otimes \mathrm{T}^{(1)} = \mathrm{T}^{(2)} \otimes \mathrm{T}^{(1)} = \mathrm{T}^{(2)}$

Переходи з $\mathrm{T}^{(2)}$: $\mathrm{T}^{(R)} \otimes \mathrm{T}^{(2)} = \mathrm{T}^{(2)} \otimes \mathrm{T}^{(2)} = \mathrm{T}^{(1)}$

Отже: $\mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)}$; $\mathrm{T}^{(1)} \not\leftrightarrow \mathrm{T}^{(1)}$; $\mathrm{T}^{(2)} \not\leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)}$

Таким чином, в системах з інверсією можливими є переходи між станами з різною парністю (*правило Лапорта*).

Зазначимо, що це твердження має місце в *дипольному наближенні*, тобто при *непарному* щодо інверсії операторі переходу (збурення), тут це оператор електричного *дипольного* моменту, який перетворюється як полярний вектор; якщо ж оператор переходу *парний* щодо інверсії – наприклад, оператор *квадрупольного електричного* моменту, або *дипольного магнітного*, які перетворюються як *квадратичні* функції координат (добутки координат, або ж, кажуть, як "квадрат вектора"), то йому відповідає (в групі S_2) представлення $\mathrm{T}^{(1)}$, і, відповідно, переходи між станами однієї парності *дозволені*:

$$\mathrm{T}^{(1)} \otimes \mathrm{T}^{(1)} = \mathrm{T}^{(1)} \Rightarrow \mathrm{T}^{(1)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(1)} (A_g \leftrightarrow A_g)$$

$$\mathrm{T}^{(1)} \otimes \mathrm{T}^{(2)} = \mathrm{T}^{(2)} \Rightarrow \mathrm{T}^{(2)} \leftrightarrow \mathrm{T}^{(2)} (A_u \leftrightarrow A_u)$$

(зр. ці правила відбору для т.зв. «квадрупольних» переходів з правилами відбору для КРС, див.II, п.2.3).

Інтенсивність електроквадрупольних та магнітодипольних переходів, як правило, мала (див. п.2.9), вони лише, як кажуть, «злегка порушують» правила відбору, отримані в дипольному наближенні, проте є системи, де такі переходи – основні (напр., якщо в системі заборонені переходи в дипольному наближенні).

3. *Електрон в центральному полі*

Якщо симетрію не враховувати, принаймі, в сенсі понять групи симетрії гамільтоніана, то правила відбору можна отримати при безпосередньому обчисленні матричних елементів типу:

$$x_{ij} = \int \psi_i^* x_\alpha \psi_j d^3x \ (x_\alpha = x, y, z)$$

Розглянемо атом водню. Для нього, як відомо, власними функціями є функції типу

$$\psi_i = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

де $R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$, $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ є поліномами Лагерра, $Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$ - сферичні функції, P_l^m - поліноми Лежандра.

Після обчислення матричних елементів, тобто досить складного інтегрування, можна отримати правила дозволених змін квантових чисел при переходах під впливом випромінювання: Δn - *довільне;* $\Delta m = 0, \pm 1$; $\Delta l = \pm 1$.

І це - для атому водню, одної з найпростіших квантових систем; для інших – ще складніше; видно, таким чином, що врахування симетрії системи, і опис її в термінах теорії груп має, зокрема, і досить утилітарну мету – спрощення обрахунків, в даному випадку правил відбору в дипольному наближенні. (Детальніше про симетрію атомних систем див. п.4).

3. Точкові групи – дискретні та неперервні. Поняття про подвійні групи та неоднозначні представлення

3.1. Точкові групи. Загальний короткий огляд

Тут і далі для позначень точкових груп симетрії застосовуються позначення Шенфліса.

I.(1-5) Групи C_n $(C_1, C_2, C_3, C_4, C_6)$ – *циклічні* – містять лише одну вісь симетрії n-порядку, це є групи поворотів навколо осі C_n. Групи циклічні, кожний з елементів групи є класом, група C_1 містить лише елемент E і відповідає відсутності будь-якої симетрії. Як вже було сказано, в реальних кристалах не зустрічається осей 5-го порядку, та осей порядку вище 6-го; в молекулах осі 5-го порядку зустрічаються дуже рідко.

II.(6-8) Групи S_{2n} (S_2, S_4, S_6) – *сфероїдальні*. Це групи поворотів навколо дзеркально-поворотної осі S_{2n}=$C_{2n}\sigma_v$ парного порядку $2n$ (див. раніше, п.1.6); якщо n – непарне, то це означає наявність простіших незалежних елементів C_n і σ_h). Групи циклічні, містять $2n$ елементів. Група S_2 містить лише E та I (позначають її C_i). Якщо n=$2k$, то група містить центр інверсії: $S_{4k+2}^{2k+1} = C_2\sigma_h = I$. $S_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes S_2$. Група S_6 іноді позначається як C_{3i}.

III.(9-13) Групи C_{nh} $(C_{1h} \equiv C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h})$. Результат додавання до осі C_n перпендикулярної площини симетрії σ_h. Містить $2n$ елементів: n поворотів C_n і n дзеркально-поворотних перетворень $C_n^k\sigma_h$ (в тому числі відбивання $C_n^n\sigma_h = \sigma_h$). Група також циклічна: всі елементи в групі комутують. Кількість елементів дорівнює кількості класів. Якщо n парне, то в групі є центр інверсії, оскільки $C_{2k}^k\sigma_h = C_2\sigma_h = I$. Найпростіша група всього з двох елементів (E, σ_h) - C_{1h}. Її позначають C_s.

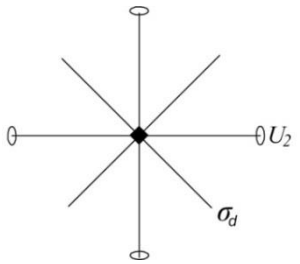
IV.(14-17) Групи C_{nv} $(C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v})$. Якщо до осі C_n додати площину σ_v, то з'являються ще $(n\text{-}1)$ вертикальних площин з кутом між ними π/n. Група містить $2n$ елементів: n поворотів навколо осі C_n и n відбиттів в n площинах σ_v. Вісь C_n двостороння, тобто повороти на один кут в протилежних напрямках належать одному класу.

V.(18-21) Групи D_n $(D_2 \equiv V, D_3, D_4, D_6)$ – *діедральні*. Якщо до осі C_n додати перпендикулярну до неї вісь C_2, то це генерує появу ще $(n\text{-}1)$ осей C_2 в площині, перпендикулярній до осі C_n; кут між цими осями рівний π/n. Група D_n містить $2n$ елементів: n поворотів навколо C_n и n поворотів навколо n горизонтальних осей C_2 (позначаються як U_2). Вісь C_n є двосторонньою. Група $D_2 \equiv V$ містить три взаємно перпендикулярні осі C_2.

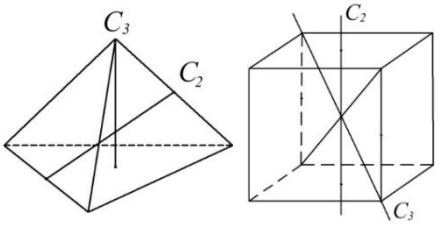
VI. (22-25) Групи $D_{nh}(D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h})$. Якщо до системи осей D_n додати горизонтальну площину симетрії, що проходить через n осей U_2, то

з'являються ще n вертикальних площин, кожна з яких проходить через одну вертикальну і одну горизонтальну осі. Група містить $4n$ елементів: $2n$ елементів групи D_n, а також n відбиттів та n дзеркально-поворотних перетворень $C_n^k\sigma_h$. Оскільки σ_h комутує з усіма елементами групи, то D_{nh} можна записати у вигляді прямого добутку $D_n \times C_s$. При парному n серед елементів групи є інверсія, тому можна написати також $D_{2k,h} = D_{2k} \times C_i$. Звідси випливає, що кількість класів в D_{nh} дорівнює подвоєній кількості класів в D_n. Половина з них співпадає з класами D_n (повороти навколо осей), інша половина отримується з них множенням на σ_h. Відбиття в σ_h відносяться до одного класу при непарному n та до двох при n парному.

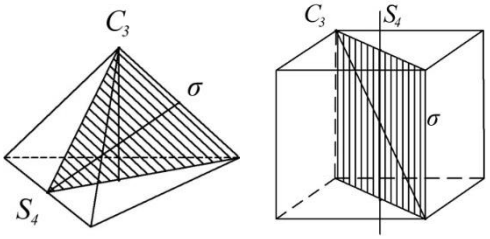
VII. (26-27) Групи $D_{nd}(D_{2d}, D_{3d})$. Ще один спосіб приєднання площин до системи осей D_n: провести їх вертикально через C_n посередині між кожними двома сусідніми осями U_2. Це діагональна площина - σ_d. Приєднання такої площини вимагає появу ще n-1 таких же площин. Такі діагональні площини відображають дві сусідні горизонтальні осі C_2 одна в іншу, тому всі осі C_2 еквівалентні (тобто такі, які переводяться одна в другу якимось груповим перетворенням) і для парного, і для непарного n. З тої ж причини еквівалентними є і всі діагональні площини. Група містить $4n$ елементів: $2n$ групи D_n, а також n відбиттів σ_d і n перетворень типу $U_2\sigma_d$: оскільки $U_2 = \sigma_h\sigma_v$, то $U_2\sigma_d = \sigma_h\sigma_v\sigma_d = \cdots = \sigma_h C_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, отже це є дзеркально-поворотні перетворення навколо вертикальної осі, яка є не простою C_n, а дзеркально-поворотною S_{2n}. Всі осі другого порядку (U_2) еквівалентні бо дві сусідні σ_d відображають їх одна в одну. Оскільки кут між площиною σ_d та віссю C_2 завжди є $\pi/2n$, то при n непарному одна з вертикальних площин перпендикулярна до однієї з горизонтальних осей C_2, а отже при n=$2k+1$ група має центр інверсії. Тобто можна написати: $D_{2k+1,d} = D_{2k+1} \times C_i$. Зокрема, $D_{3d} = D_3 \times C_i$.



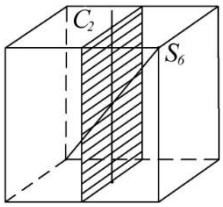
VIII. (28) Група T (*тетраедра*). Це система *осей* тетраедра, яка отримується додаванням до осей D_2 чотирьох похилих осей C_3. Таку систему осей зручно зображати в кубі, де три осі C_2 проходять через центри протилежних граней куба, а чотири осі C_3 є просторовими діагоналями куба. Група містить 12 елементів, розподілених по чотирьом класам: E; $3C_2$; $4C_3$; $4C_3^2$.



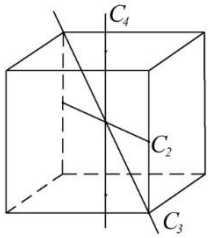
IX.(29) Група T_d. Це *всі* перетворення симетрії тетраедра. Отримується додаванням площини симетрії, що проходить через одну вісь C_2 і дві C_3. Шість таких площин проходять через кожну пару протилежних ребер куба. При цьому осі C_2 стають дзеркально-поворотни-ми осями S_4 (як в D_{2d}). Три такі осі проходять через центри протилежних граней куба. Чотири осі третього порядку є просторовими діагоналями куба. Осі C_3 та $C_3^{-1} \equiv C_3^2$ є спряженими. Всього група містить 24 елементи, розподілені по 5 класам: E; $8C_3$, C_3^2; $6\sigma_d$; $6S_4$, S_4^3; $3C_2$.



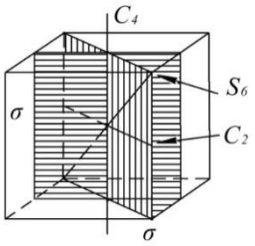
X. (30) Група T_h. Отримана з T додаванням центру симетрії: $T_h = T \times C_i$. В результаті з'являються три взаємно-перпендикулярних площини симетрії, що проходять через кожні дві осі C_2, а осі C_3 стають осями S_6. У групі 24 елементи, 8 класів (вдвічі більше, ніж в T): E, $4C_3$, $4C_3^2$, $3C_2$, I, $4S_6$, $4S_6^5$, $3S_4$.



XI.(31) Група O (*октаедра*). Це система осей куба: $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$. Всі осі одного порядку еквівалентні; кожна з них – двостороння. Три осі C_4 проходять через центри протилежних граней куба, чотири осі C_3 – через протилежні вершини, шість осей C_2 – через середини протилежних ребер. 24 елементи, 5 класів: E; $8C_3$,C_3^2; $6C_4$,C_4^3; $3C_4^2(C_2')$; $6C_2$.



XII. (32) Група O_h. Це група всіх перетворень куба. Отримується додаванням до групи O центра інверсії, тому її можна представити як $O_h = O \times C_i$. Осі третього порядку групи O перетворюються в дзеркально-поворотні осі шостого порядку S_6 (просторові діагоналі куба). Крім того, з'являються ще шість площин, що проходять через кожну пару протилежних ребер, і три площини, паралельні граням куба. Група містить 48 елементів, 10 класів – 5 класів групи O, а також I; $8S_6$,S_6^5; $6S_4$,S_4^3; $3\sigma_h$; $6\sigma_v$. Площини σ_h; горизонтальні щодо осей четвертого порядку, σ_v – вертикальні щодо цих осей.



XIII. (33) Група Y (*ікосаедра*). Це система осей ікосаедра (правильний 20-тигранник з трикутними гранями), або ж пентагонального додекаедра (правильний 12-тигранник з п'ятикутними гранями), яка включає в себе 60 поворотів навколо осей симетрії: $6C_5$, $10C_3$, $15C_2$. Осі C_5 та C_3 – двосторонні. В групі 60 елементів. Розбиття на класи: E, $12C_5$, $12C_5^2$, $20C_3$, $15C_2$.

XIV. (34) Група Y_h. Повна група симетрії ікосаедра та додекаедра. Група утворюється додаванням інверсії до групи Y, і таким чином, є прямим до-

бутком груп $Y_h = Y \times C_i$. Містить 120 елементів.

Це всі можливі точкові групи з скінченною кількістю елементів; Детальніше опис точкових груп див. [1,3,8,10].

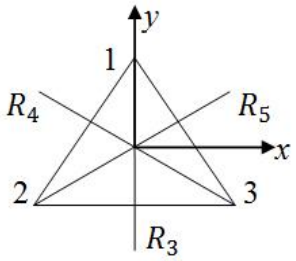
Приклади груп.

1. Елементи симетрії R_1, R_2 – повороти на $2\pi/3$ та $4\pi/3$ навколо осі z. Сукупність елементів E, R_1, R_2 утворюють групу – C_3 (симетрія рівностороннього трикутника, «поміченого» з одного боку, тобто *без* площини симетрії, яка лежить в площині трикутника). Її таблиця множення:

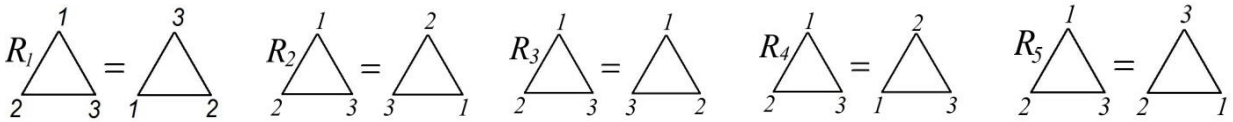
	E	R_1	R_2
E	E	R_1	R_2
R_1	R_1	R_2	E
R_2	R_2	E	R_1

(ER_1=R_1, ER_2=R_2 ,$R_1R_2 = E$, R_1R_1 =R_2,R_2R_2 =R_1).

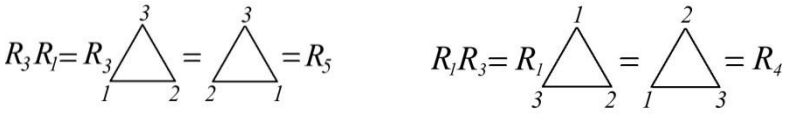
2. Додавання до елементів групи C_3 (E, R_1, R_2) горизонтальної осі $U_2 \equiv R_3$ породжує ще n–1=2 осі U_2, тобто елементи R_3, R_4, R_5– повороти на π навколо трьох осей в площині xy. Сукупність елементів E, R_1, R_2 , R_3, R_4, R_5 утворює групу D_3 – групу поворотів рівностороннього трикутника.



Дія елементів симетрії на об'єкт (трикутник):



Дія двох елементів на об'єкт:



Тобто R_3R_1 =R_5, але R_1R_3 =R_4! Отже, група *не комутативна*. Проробляючи такі дії і для всіх інших пар елементів, отримуємо таблицю множення групи D_3 :

G_b \ G_a	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
E	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
R_1	R_1	R_2	E	R_4	R_5	R_3
R_2	R_2	E	R_1	R_5	R_3	R_4
R_3	R_3	R_5	R_4	E	R_2	R_1
R_4	R_4	R_3	R_5	R_1	E	R_2
R_5	R_5	R_4	R_3	R_2	R_1	E

Шість елементів групи розбиваються на три класи: $\{E\}$, $\{R_1R_2\}$, $\{R_3R_4R_5\}$. Або, в більш звичних позначеннях – E, $2C_3$, $3u_2$.

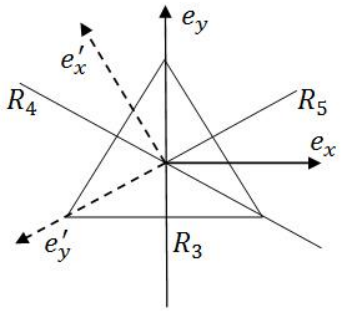
3. Додавши до елементів групи D_3 площину σ_h - отримуємо групу D_{3h}. Всього в групі 12 елементів – шість елементів групи D_3 та шість нових – результати добутків "старих" елементів на елемент σ_h.

Старі: $E, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$.

Нові: $E\sigma_h = \sigma_h$, $R_1\sigma_h = S_3$, $R_2\sigma_h = S_3^2$, $(R_3, R_4, R_5)\sigma_h = 3\sigma_v$.

(Відбивання в горизонтальній площині з подальшим поворотом на π навколо горизонтальної ж осі u_2 еквівалентне відбиванню у площині *вертикальній*).

3.2. Побудова представлень точкової групи симетрії



Як приклад, побудуємо представлення для відомої вже групи D_3.

(Вісь *z* перпендикулярна до площини трикутника).

Дія елементів симетрії (операторів) на об'єкт (чи на орти системи координат):

$$\hat{T}(R_1)e_x = e'_x = -\frac{1}{2}e_x + \frac{\sqrt{3}}{2}e_y$$

$$\hat{T}(R_1)e_y = e'_y = -\frac{\sqrt{3}}{2}e_x - \frac{1}{2}e_y \qquad (3.1)$$

$$\hat{T}(R_1)e_z = e'_z = e_z$$

Тобто матриця перетворень координат при дії оператора $\hat{T}(R_1)$:

$$T(R_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (3.2)$$

Для $T(R_2)$:

$$\hat{T}(R_2)e_x = e''_x = -\frac{1}{2}e_x - \frac{\sqrt{3}}{2}e_y$$

$$\hat{T}(R_2)e_y = e''_y = +\frac{\sqrt{3}}{2}e_x - \frac{1}{2}e_y$$

Відповідна матриця:

$$T(R_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & +\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (3.3)$$

Причому щодо написаних рядків перетворень матриці є "транспонованими", згідно визначення

$$\hat{T}(G_a)e_i = \sum_j T_{ji}\, e_j,$$

звідки $T_{ji} = (e_j, Te_i)$, і, наприклад,

$T_{12}(R_1) = (e_1, Te_2) \equiv (e_x, Te_y) = -\frac{\sqrt{3}}{2}$ - елемент з *другого* рядка (3.1).

Інші матриці:

$$T(R_3)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \qquad T(R_4)=\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$T(R_5)=\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & +\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \qquad T(E)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

Важливо, що добуток матриць, які відповідають елементам R_i, відповідає таблиці множення самих елементів.

Важливо, що в D_3 при перетворенні системи координат $(e_i \to e_i')$ пара векторів (e_x', e_y') виражається через пару (e_x, e_y) для *всіх* елементів R_i - і *не виражається* через e_z, тобто

$$e_x' = \alpha e_x + \beta e_y$$
$$e_y' = \beta e_x - \alpha e_y$$
$$e_z' = \pm e_z$$

Тобто базисні вектори утворюють два інваріантні підпростори – двовимірний та одновимірний. Це означає, що тривимірне матричне представлення є звідним і розкладається на два незвідних – двовимірне та одновимірне; крім того, завжди є одиничне (повносиметричне) представлення. Всього, таким чином, в D_3 є три незвідні представлення:

	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
$T^{(1)}$	1	1	1	1	1	1
$T^{(2)}$	1	1	1	-1	-1	-1
$T^{(3)}$	$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$

Які звичайно представляють у вигляді таблиці характерів

	E	$2C_3$	$3C_2(U_2)$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Зазначимо наостанок, що тут ми діяли операторами елементів симетрії на “звичайні” одиничні вектори, а не на базис більш загального виду – сукупність функцій; але загальність результатів це не змінює.

3.3. Неперервні точкові групи

На відміну від розглянутих *скінченних* точкових груп існують групи симетрії з нескінченною кількістю елементів - *неперервні* точкові групи. Вони

ще називаються *граничними* групами симетрії, або ж *групами Кюрі*. Це групи, які описують системи з аксіальною та сферичною симетрією. Таких груп є сім, і кожна з 32 точкових скінченних груп симетрії є підгрупою однієї з граничних груп. Див. також п. I.4, II.1.

Найпростішою групою є група C_∞, яка містить повороти на довільний кут φ навколо осі. Це граничний випадок C_n при $n\to\infty$. При окремому розгляді – в застосуваннях – цю групу звичайно позначають R_2. Таким чином, це неперервна група довільних поворотів навколо осі z. Так, якщо потенціал $V(\boldsymbol{r})$ інваріантний щодо операцій симетрії цієї групи, то він залежить лише від r, θ; від φ він не залежить – система характеризується аксіальною симетрією.

Аналогічно, як граничні групи C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh} отримуються відповідні неперервні групи. Молекула, що має аксіальну симетрію, повинна складатись із атомів, розміщених на одній прямій. Якщо вона не симетрична відносно своєї середини, її точкова група буде $C_{\infty v}$, оскільки, крім поворотів ще є відбивання в площинах σ_v. Якщо ж молекула симетрична відносно свого центра, то її точкова група $D_{\infty h}=C_{\infty v}\times C_i$.

Іншим прикладом може бути група R_3 - група поворотів у тримірному просторі навколо осей, що проходять через дану точку. Якщо розширити групу R_3 до O_3, включивши інверсію, то, отримаємо повну групу сферичної симетрії. оскільки $O_3=R_3\times S_2$. Групи R_2, R_3, O_3 важливі, зокрема, для опису властивостей атома (див. далі, п.4).

Представлення неперервних груп – неперервний за певним параметром ряд матриць скінченного розміру, тобто базис таких груп – скінченної розмірності. Кількість представлень – нескінченна, але вони складають дискретний ряд і можуть бути пронумеровані.

Співвідношення ортогональності (2.28), (2.31), записані раніше для *дискретних* груп, також відповідним чином змінюються і стають «неперервними» після інтегрування:

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{s_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km} \to \int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} d\tau_G = \frac{1}{S_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km}\int d\tau_G$$

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G)^* = g\delta_{\alpha\beta} \to \int \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G)^* d\tau_G = \delta_{\alpha\beta}\int d\tau_G$$

$d\tau_G$ містить параметри групи та диференціали; наприклад, параметрами для групи R_3 є кути Ейлера, а $d\tau_G = sin\beta\cdot d\alpha\cdot d\beta\cdot d\gamma, \quad \int d\tau_G = 8\pi^2$.

3.4. Поняття про подвійні групи. Двозначні представлення

Станам систем з напівцілим спіном (отже, і напівцілим повним моментом) відповідають *двозначні* представлення. Це є загальною властивістю *спі-*

норів (див. напр., [1]), і справедливе і для скінченних, і для неперервних точкових груп.

Двозначні представлення не є істинними представленнями груп – для них *не виконується* співвідношення ортогональності.

Одним з методів побудови двозначних представлень є метод Бете. Вводять формально новий елемент $\overline{E}$ – поворот на 2π, але це *не є* тотожний елемент, тобто кути вимірюються, як кажуть, „по модулю 4π", а не 2π, як зазвичай. Тоді операцією, еквівалентною тотожному перетворенню (E) є поворот на 4π, а не на 2π: $\overline{E}^2 = E$, причому елемент $\overline{E}$ комутує з усіма g елементами вихідної групи. Наприклад, тепер повороти навколо C_n дають тотожне перетворення не після n-кратного повороту (було $C_n^n = E$), а після $2n$-кратного: $C_n^{2n} = E$, $C_n^n = \overline{E}$; $\sigma^2 = \overline{E}$, $\sigma^4 = E$; $I^2 = E$ (оскільки I – елемент, що комутує з будь-яким поворотом).

Введення нового елемента $\overline{E}$ породжує нову, фіктивну точкову т.зв. „*подвійну групу*", порядок якої $2g$ вдвічі більший від порядку вихідної групи (елементи нової групи – це g „старих" елементів R_i плюс g добутків $R_i \cdot \overline{E}$.

Незвідними представленнями подвійної групи є представлення вихідної простої групи, при цьому і E і $\overline{E}$ відповідає одинична матриця, і т.зв. *двозначні* представлення простої групи – тепер елементу $\overline{E}$ відповідає від'ємна одинична матриця, а $\chi(E) = -\chi(\overline{E}R)$.

Отже, тепер двозначні представлення простої групи стали однозначними, тобто істинними для відповідної подвійної – «*універсальної накриваючої групи*».

Для таким чином побудованої подвійної групи всі групові закони і співвідношення для характерів справедливі – оскільки неоднозначних представлень тепер немає.

Відмінності між початковою простою групою і відповідною подвійною проявляються в деяких правилах відбору – в залежності від того, як фізична величина f поводить себе щодо *інверсії часу*.

Наприклад, група D_2:

D_2	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z
A	1	1	1	1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	1	-1	-1

D_2'	E	$\overline{E}$	C_2^x $\overline{E}C_2^x$	C_2^y $\overline{E}C_2^y$	C_2^z $\overline{E}C_2^z$
A	1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1	1
B_2	1	1	-1	1	-1
B_3	1	1	1	-1	-1
E'	2	-2	0	0	0

В цьому випадку маємо: чотири нових елементи додали ще один клас ($\overline{E}$ сам по собі є класом) і, відповідно, одне нове представлення; три інших

нових елементи додались по одному до існуючих трьох класів. Отже, всього маємо 5 класів, 5 представлень, але тепер п'яте E' – двомірне.

Ще один приклад – група D_4 (g=8):

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'(U_2)$	$2C_2''(2U_2')$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Відповідна подвійна група D_4' (g=16):

D_4'	E	$\bar{E}$	$C_4^3\bar{E}, C_4$	$C_4\bar{E}, C_4^3$	$C_2\bar{E}, C_2$	$2C_2'\bar{E}, 2C_2'$	$2C_2''\bar{E}, 2C_2''$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	1	-1	-1
B_1	1	1	1	1	1	1	-1
B_2	1	1	1	-1	1	-1	1
E	2	2	-2	0	-2	0	0
E_1'	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
E_2'	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

Тут нові 8 елементів дали два нових класи (відповідно, і два представлення E_1', E_2'), а також розбили клас в D_4 (було $2C_4 = \{C_4,\ C_4^{-1} = C_4^3\}$), додавши до кожного з елементів по одному новому.

Як було сказано, для „старих" представлень матриця $\bar{E}$ також одинична, тому розширення старих представлень новими елементами ($R\bar{E}$) дає такі ж самі характери (див. аналогію з точковими групами, де додано інверсію: парні (g) щодо інверсії представлення для нових елементів (RI) дають ті ж характери, непарні (u) – протилежні за знаком). Тут саме за рахунок нових представлень розбився клас $2C_4$.

Зазначимо, що, як сказано вище, двозначні представлення пов'язані зі станами систем з напівцілим моментом; в системах з іншими дробовими моментами, напр., 1/3, 1/4, ... з'являються не двозначні, а три-, чотири- і т.д.-значні представлення, тобто *неоднозначні*. Відповідно, одиничним елементом E тепер є поворот не на 4π, а 6π, 8π...

Так, в *групі* R_2 – двомірній групі поворотів навколо осі (оскільки вісь повороту задана – то поворот в площині, звідси випливає *двомірність*) незвідні представлення мають вигляд (детальніше див. п.I.4):

$T^{(m)}(\varphi) = \exp(-im\varphi)$, m – ціле додатне або від'ємне число; воно ж нумерує представлення. Представлення одномірні, їх характери:

$$\chi^{(m)}(\varphi) \equiv T^{(m)}(\varphi) = \exp(-im\varphi)$$

Добуток представлень:

$$T^{(m_1)} \otimes T^{(m_2)} = T^{(m_1+m_2)} = e^{-im_1\varphi} \cdot e^{-im_2\varphi} = e^{-i(m_1+m_2)\varphi}$$

В квантовій механіці група R_2 і її представлення описують симетрію фізичної величини - проекції момента імпульсу, функції $\exp(-im\varphi)$ є власними функціями, а числа m – власні числа (власні значення) оператора проекції момента імпульсу: $\hat{\boldsymbol{J}}_z\psi = m\psi$.

Але в системах з півцілим спіном:

$$m = {}^1\!/_2\colon\ T^{(1/2)}(\varphi = 0) = 1; T^{(1/2)}(\varphi = 2\pi) = e^{-i\frac{1}{2}2\pi} = e^{-i\pi} = -1.$$

Тобто поворот на 2π не є тотожним з поворотом на 0, а отже, елементу "начебто E – тотожному" – тобто повороту на 2π – відповідає характер $\chi = -1$; $\chi = +1$ буде при повороті на 4π - тобто при *розширенні* області значень φ з $0..2\pi$ до $0..4\pi$.

При $m = {}^1\!/_3$:

$$T^{(1/3)}(\varphi = 0) = 1; T^{(1/3)}(\varphi = 2\pi) = e^{-i\frac{2}{3}\pi};$$
$$T^{(1/3)}(\varphi = 4\pi) = e^{-i\frac{4}{3}\pi}; T^{(1/3)}(\varphi = 6\pi) = 1$$

В цьому випадку область значень φ розширюється до $0..6\pi$.

Група R_3 - група поворотів у тримірному просторі навколо осей, що проходять через дану точку. Ця група характеризує повний момент імпульсу (в сферично-симетричному полі); базисні функції – сферичні гармоніки Y_{jm} при значеннях моменту j і проекції m.

Представлення $\mathbf{D}^{(j)}$ – $(2j+1)$-мірні (кількість значень $m = \overline{-j, j}$); їхні характери:

$$\chi_\varphi^{(j)} = \frac{\sin(j+\frac{1}{2})\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}$$

Для $j = 1$: $\chi_\varphi^{(1)} = 2\cos\varphi + 1$, що і має бути для векторного представлення;

зокрема $\chi^{j=1}(\varphi = 0) = \frac{\sin\frac{3}{2}0}{\sin 0} = \frac{3}{2}$; (це видно з того, що $\lim_{\varphi\to 0}\frac{\sin N\varphi}{\sin\varphi} = N$);

Взагалі можна отримати:

$\chi^j(\varphi + 2\pi) = \pm\chi^j(\varphi)$, причому (+) реалізується при j – цілому; а $(-)$ при j–напівцілому.

При $j = \frac{1}{2}\chi(\varphi) = \chi(4\pi - \varphi)$, (а не $\chi(2\pi - \varphi)$

Зокрема,

$$\chi^j(\varphi = 0) = 2j + 1;$$
$$\chi^j(\varphi = 2\pi) = 2j + 1,\ j - \text{ціле};$$
$$(\chi^{j=1}(2\pi) = \frac{\sin\frac{3}{2}2\pi}{\sin\frac{1}{2}2\pi} = \frac{\sin 3\pi}{\sin\pi} = 3);$$
$$\chi^j(\varphi = 2\pi) = -(2j + 1),\ j - \text{півціле}.$$
$$(\chi^{j=\frac{1}{2}}(2\pi) = \frac{\sin\frac{2}{2}2\pi}{\sin\pi} = -2).$$

Детальніше про групи поворотів R_2, R_3 див. наступний розділ.

4. Симетрія атомних систем

4.1. Неперервні групи та їхні представлення. Інфінітезимальні оператори

Неперервна група $\mathbf{G}(a_1,a_2,\ldots,a_n)$ – це нескінченна група, елементи якої задаються значеннями з деякої множини неперервних дійсних параметрів $a_1,a_2,\ldots,a_n$, де n - розмірність групи. Параметри a_q є суттєвими в тому сенсі, що з меншою кількістю параметрів елементи групи розрізнити між собою неможливо. Кожний параметр має певну визначену область значень. Оскільки $\mathbf{G}$ є елементами групи**,** для них виконується закон множення, згідно з яким добуток двох елементів

$$\mathbf{G}(a_1,a_2,\ldots,a_n)\cdot\mathbf{G}(b_1,b_2,\ldots,b_n) = \mathbf{G}(c_1,c_2,\ldots,c_n) \qquad (4.1)$$

і є також елементом $\mathbf{G}(c_1,c_2,\ldots,c_n)$ групи. Отже, нові параметри c_q повинні бути функціями аргументів a і b:

$$c_q = \varphi_q(a_1,a_2,\ldots,a_n;\, b_1,b_2,\ldots,b_n) \qquad (4.2)$$

Звичайно параметри визначаються так, щоб одиничному елементу групи відповідали нульові значення всіх параметрів. На функції φ_q накладається ряд умов, щоб виконувались групові закони. Такі групи називають *групами Лі* (Софус Лі – 1842-1899).

Інфінітезимальні оператори

Майже всі властивості неперервної групи з нескінченною кількістю елементів, визначаються скінченною кількістю операторів, які називаються *інфінітезимальними*.

Нехай

$$\mathbf{T}(\boldsymbol{a})=\mathbf{T}(a_1,a_2,\ldots,a_n) \qquad (4.3)$$

є представленням деякої групи, і параметри обрані таким чином, що одиничний елемент має всі параметри $a_q=0$, тобто

$$\mathbf{T}(0,0,\ldots,0) = 1 \qquad (4.4)$$

За малих значень параметрів a_q, з точністю до членів першого порядку по цих параметрах

$$\mathbf{T}(\boldsymbol{a})\approx 1+\sum_{q=1}^{n} a_q\cdot \boldsymbol{X}_q, \qquad (4.5)$$

де $\boldsymbol{X_q}$ - деякі фіксовані лінійні оператори, які не залежать від параметрів a_q. Ці оператори називаються ***інфінітезимальними***, і визначаються з (4.5) як частинні похідні:

$$\boldsymbol{X}_q = \lim_{a_q\to 0}\{\mathbf{T}(0,0,\ldots,0,a_q,\ldots,0)-1\}/a_{\mathrm{q}} = \left[\frac{\partial}{\partial a_q}\mathbf{T}(\boldsymbol{a})\right]_{\boldsymbol{a}=0} \qquad (4.6)$$

Можна показати, що для однопараметричної (n=1) групи (напр., $\boldsymbol{R_2}$, див. далі)

$$\mathbf{T}(a) = \lim_{k\to\infty}\left(1 + ({}^{a}/_{k})\boldsymbol{X}\right)^{k} = \exp\{a\boldsymbol{X}\} \qquad (4.7)$$

Таким чином будується скінченний оператор $\mathbf{T}(a)$ з інфінітезимального $\boldsymbol{X}$. Можна довести, що в загальному випадку оператор $\mathbf{T}(a)$ повністю визначаються параметрами a_q та інфінітезимальними операторами $\boldsymbol{X_q}$.

Також можна показати, що якщо представлення **T** – унітарне, то оператори $\boldsymbol{X_q}$ – антиермітові:

$$\widehat{\boldsymbol{X}}_{\boldsymbol{q}}{}^{+} = -\widehat{\boldsymbol{X}}_{\boldsymbol{q}} \qquad (4.8)$$

Зробити їх ермітовими можна, поділивши на *i* (уявну одиницю).

Теорема 1. Якщо два представлення групи **G** мають однакові інфінітезимальні оператори, то вони є еквівалентними.

Сенс теореми полягає в тому, що представлення повністю визначається своїми інфінітезимальними операторами; це є узагальненням результату (4.7) для однопараметричної групи.

Теорема 2. Для будь-якого представлення **T** групи **G** множина інфінітезимальних операторів $\boldsymbol{X_q}$ задовольняє перестановочним співвідношенням

$$[\boldsymbol{X}_q, \boldsymbol{X}_p] = \sum_t C_{qp}^{t} \cdot \boldsymbol{X}_t \qquad (4.9)$$

Тут C_{qp}^{t} – числові коефіцієнти – т.зв. *структурні константи*, однакові для всіх представлень **T** групи **G**.

Тобто цим співвідношенням задається «закон множення» для інфінітезимальних операторів.

Теорема 3. Будь-який набір операторів $\boldsymbol{X}_q$, визначених в просторі $\boldsymbol{L}$, визначає множину інфінітезимальних операторів представлення **T** групи **G,** якщо вони задовольняють перестановочне співвідношення (4.9).

З теореми 2 можна отримати, що інфінітезимальний оператор, що відповідає добутку двох елементів групи, є сумою інфінітезимальних операторів для співмножників:

$$\mathbf{T}(\boldsymbol{a}) \cdot \mathbf{T}(\boldsymbol{b}) \approx (1 + \sum_q a_q \cdot \boldsymbol{X}_q)(1 + \sum_{\boldsymbol{p}} b_{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{X}_{\boldsymbol{p}}) \approx 1 + \sum_q (a_q + b_q) \cdot \boldsymbol{X}_q \qquad (4.10)$$

(при малих параметрах $\boldsymbol{a}$ та $\boldsymbol{b}$).

Дослідження неперервних груп у порівнянні з скінченними є простішим у тому сенсі, що можна обмежитись розглядом лише алгебри інфінітезимальних операторів, а замість таблиці множення групи користуватись набором структурних констант (таблицю множення для неперервних груп взагалі не можна побудувати, оскільки у неперервної групи нескінченна кількість елементів).

4.2. Група R_2

Нагадаємо, що R_2 – абелева група, єдиний параметр якої, кут повороту a, змінюється в межах $0 \le a \le 2\pi$. Параметр адитивний, тобто якщо $R(c)=R(a)R(b)$, то $c=a+b$. Оскільки група абелева, то її незвідні представлення одномірні, і можна показати [3], що вони представляють собою експоненціальні функції кута повороту a. А саме,

$$\mathbf{T}^{(m)}(a) = \exp[-ima], \tag{4.11}$$

($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ – номер представлення).

Вектор $\mathbf{e}_m$, що перетворюється за незвідним представленням $\mathbf{T}^{(m)}$, задовольняє рівняння

$$\mathbf{T}(a)\boldsymbol{e}_m = \exp[-ima]\boldsymbol{e}_m.$$

Зазначимо, що, розглядаючи напівцілі $m = \pm1/2, \pm3/2, \ldots$ можна побудувати представлення, неперервні на *розширеній* області значень $0 \le \boldsymbol{a} \le 4\pi$. Ці представлення є двозначними в області $0 \le \boldsymbol{a} \le 2\pi$. Такі представлення актуальні для опису систем з напівцілим спіном (п.3.4).

Оскільки для одномірних представлень характер співпадає з самим представленням, то

$$\chi^{(m)} = \mathbf{T}^{(m)}(a) = \exp[-ima] \tag{4.12}$$

і є неперервною функцією a.

Характером добутку двох представлень $\mathbf{T}^{(m_1)} \otimes \mathbf{T}^{(m_2)}$ є функція $\exp[-i(m_1 + m_2)a]$, яка є характером представлення $\mathbf{T}^{(m_1+m_2)}$. Тобто

$$\mathbf{T}^{(m_1)} \otimes \mathbf{T}^{(m_2)} = \mathbf{T}^{(m_1+m_2)} \tag{4.13}$$

Приклади базисних векторів.

1. Дія оператора повороту на одиничні вектори вздовж осей x та y

$$\mathbf{R}_z(a)\boldsymbol{e}_x = \cos a \cdot \boldsymbol{e}_x + \sin a \cdot \boldsymbol{e}_y$$
$$\mathbf{R}_z(a)\boldsymbol{e}_y = -\sin a \cdot \boldsymbol{e}_x + \cos a \cdot \boldsymbol{e}_y$$

або

$$\mathbf{R}_z(a)(\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y) = \exp[\mp ia] \cdot (\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y) \tag{4.14}$$

(а саме: $\mathbf{R}_z(a)(\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y) = (\cos a - i\sin a)\cdot\boldsymbol{e}_x \pm (\sin(a) + i\cos(a))\cdot\boldsymbol{e}_y =$
$= (\cos a - i\sin a)\cdot\boldsymbol{e}_x \mp (\cos a - i\sin a)\cdot\boldsymbol{e}_y = \exp(\mp ia)\cdot(\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y)$)

Тобто вектори $(\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y)$ перетворюються за незвідними представленнями з $m = \pm1$. З геометрії слідує, що в xy-площині не існує вектора з дійсними коефіцієнтами, який би в результаті повороту навколо осі z просто множився би на дійсне число; потрібно вводити комплексні коефіцієнти.

2. Дія $\mathbf{R}_z$ на функцію $\psi(r,\varphi)$:

Згідно з означенням

$$\mathbf{T}(G)\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}) = \psi(G^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{4.15}$$

Тоді індуковане операцією G (тут – поворот $\mathbf{R}_z$) перетворення функції:

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a))\ \psi(r,\varphi) = \psi(r,\ \varphi - a), \qquad (4.16)$$

Отже, функція виду $\psi(r,\varphi)=\psi(r)\exp[im\varphi]$ перетворюється за представленням $\mathbf{T}^{(m)}$:

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a))\ \exp[im\varphi] = \exp[im(\varphi\text{-}a)] = \exp[-ima]\ \exp[im\varphi]$$

Так, зокрема, розклад довільної функції в комплексний ряд Фур'є :

$$\psi(r,\varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \psi_m(r)\exp[im\varphi]$$

(де $\psi_m(r)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\psi(r,\varphi))\exp[-im\varphi]d\varphi$)

є розклад на компоненти, кожна з яких перетворюється за певним незвідним представленням $\mathbf{T}^{(m)}$ групи R_2.

Інфінітезимальні оператори:

Матриця оператора $\mathbf{R}_z(a)$ має вигляд:

$$\boldsymbol{R}_z(a) = \begin{pmatrix}\cos a & -\sin a\\ \sin a & \cos a\end{pmatrix}$$

при малих кутах a ця матриця приблизно рівна

$$1 + \begin{pmatrix}0 & -a\\ a & 0\end{pmatrix} = 1 + a\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

(тут 1 є одиничною матрицею).

Тобто, матрицею інфінітезимального оператора є

$$\boldsymbol{X}=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \qquad (4.17)$$

При цьому $\boldsymbol{X}^2=-1$.

Використавши отримані співвідношення, можна показати справедливість загальної формули (4.7) для даного випадку, тобто що справедливим є:

$$\widehat{\mathbf{R}}_z(a)=\exp[a\widehat{\boldsymbol{X}}],$$

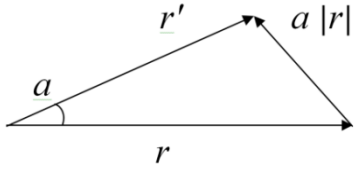
А саме:

$$\exp[a\widehat{\boldsymbol{X}}]=1+a\widehat{\boldsymbol{X}}+\frac{1}{2}(a\widehat{\boldsymbol{X}})^2+\frac{1}{6}(a\widehat{\boldsymbol{X}})^3+\frac{1}{24}(a\widehat{\boldsymbol{X}})^4+\ldots =$$

$$= (1-\tfrac{1}{2}(a)^2+\tfrac{1}{24}(a)^4+\ldots)+\widehat{\boldsymbol{X}}(a-\tfrac{1}{6}a^3+\ldots) = \boldsymbol{1}\cos a+\widehat{\boldsymbol{X}}\sin a = \begin{pmatrix}\cos a & -\sin a\\ \sin a & \cos a\end{pmatrix}=\widehat{\mathbf{R}}_z(a)$$

З геометрії відомо, що перетворення вектора $\boldsymbol{r}$ при повороті його в площині xy на малий кут a приблизно дорівнює добавці до нього малого вектора $a|\boldsymbol{r}|$, перпендикулярного до $\boldsymbol{r}$:

$$\widehat{\boldsymbol{R}}_z(a)\ \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}'\approx\boldsymbol{r}+a(\boldsymbol{e}_z\times\boldsymbol{r}), \qquad (4.18)$$



тобто

$$\widehat{\boldsymbol{R}}_z(a)=1+ a(\boldsymbol{e}_z\times \qquad (4.19)$$

Звідки слідує, що для наведеного вище прикладу 1 інфінітезимальний оператор має вигляд

$$\widehat{\boldsymbol{X}}=(\boldsymbol{e}_z\times \qquad (4.20)$$

Для функції $\psi(r,\varphi)=\psi(r)\exp[im\varphi]$ (приклад 2), розклавши в ряд праву частину виразу $\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a))\ \psi(r,\varphi)=\psi(r,\ \varphi-a)$:

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a))\psi(r,\varphi)=\psi(r,\varphi) - a\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(r,\varphi) + \frac{1}{2}a^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi(r,\varphi) + \ldots \qquad (4.21)$$

При малих a це можна записати як

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a)) \approx 1 - a\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (4.22)$$

тобто у цьому випадку інфінітезимальним оператором є диференціальний оператор

$$\widehat{\boldsymbol{X}} = -\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (4.23)$$

Дійсно, ряд Тейлора (4.21) є експоненціальним рядом для диференціального оператора $\frac{\partial}{\partial\varphi}$, тобто

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}_z(a))= \exp[-a\frac{\partial}{\partial\varphi}], \qquad (4.24)$$

що також узгоджується з (4.7).

Остаточно для прикладу 2 маємо $\mathbf{T}(\mathbf{R}(a))=\exp[a\widehat{\boldsymbol{X}}]$, що і потрібно.

В квантовій механіці

$$\widehat{\boldsymbol{X}} = -\frac{\partial}{\partial\varphi} = -i(\boldsymbol{r}\times\widehat{\boldsymbol{p}})_z/\hbar = -i\widehat{\boldsymbol{L}}_z/\hbar; \qquad \widehat{\boldsymbol{L}}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (4.25)$$

Тобто $\widehat{\boldsymbol{X}}$ відповідає $\widehat{\boldsymbol{L}}_z$ – оператору z-компоненти оператора кутового моменту $\widehat{\boldsymbol{L}}$ (як і раніше, $\widehat{\boldsymbol{X}}$ – антиермітовий, помноживши його на i – отримаємо ермітовий оператор $\widehat{\boldsymbol{L}}_z$. Надалі вважаємо $\hbar$=1).

Оскільки $\mathbf{T}^{(m)}(a) = \exp[-ima]$, то видно, що для незвідного представлення $\mathbf{T}^{(m)}$ групи R_2 матричним елементом інфінітезимального оператора $\widehat{\boldsymbol{X}}$ є $-im$. Дійсно, якщо функція ψ задовольняє рівнянню

$$\widehat{\boldsymbol{X}}\psi = -im\psi, \qquad (4.26)$$

то вона має перетворюватись за незвідним представленням $\mathbf{T}^{(m)}$ групи R_2:

$$\widehat{\boldsymbol{X}}\psi = -\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(r,\varphi) = -\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_m(r)\exp[im\varphi] = -im\psi_m(r)\exp[im\varphi] = -im\psi.$$

4.3. Група R_3

Це група поворотів у тримірному просторі навколо осей, що проходять через дану точку. Для опису таких поворотів потрібні три параметри; звичайно вибирають два полярні кути, що фіксують вісь обертання, і кут повороту навколо цієї осі; в цьому випадку операцію повороту позначають як $\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)$, де a – кут повороту, $\boldsymbol{k}$ – одиничний вектор-орт вздовж осі повороту. Можна також як параметри ввести кути Ейлера, що описують положення тіла відносно певної вибраної позиції. Елементи симетрії цієї групи є елементами симетрії сфери.

Інколи для опису просторових поворотів простіше користуватись параметрами $a_q=ak_q$, де k_q – три складові вектора $\boldsymbol{k}$ в певній системі координат. При цьому позначення $\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)\rightarrow\mathbf{R}(\boldsymbol{a})$.

Інфінітезимальні оператори

З геометрії: при повороті вектор перетворюються як

$$\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)\,\boldsymbol{r} = \cos a\boldsymbol{r}+(1-\cos a)(\boldsymbol{r}\boldsymbol{k})\boldsymbol{k}+\sin a(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{r})$$

З цього можна отримати елементи матриці перетворення $\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)$ в декартовому базисі, наприклад

$$[\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)]_{xx}= \cos a+(1-\cos a)k_x^2$$

$$[\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)]_{yx}= (1-\cos a)k_xk_y+ k_z\sin a \quad \text{і т.д.}$$

Поворот на малий кут відносно осі $\boldsymbol{k}$, аналогічно до (4.18):

$$\mathbf{R}_{\boldsymbol{k}}(a)\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r} + a(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{r}+a\textstyle\sum_{q=xyz} k_q(\boldsymbol{e_q}\times\boldsymbol{r})=\boldsymbol{r}+\sum_q\, a_q(\boldsymbol{e}_q\times\boldsymbol{r}) \qquad (4.27)$$

Отже, маємо три інфінітезимальні оператори, що визначаються параметрами a_q:

$$\widehat{\boldsymbol{X}}_q=(\boldsymbol{e}_q\times \qquad (4.28)$$

і які відповідають нескінченно малим поворотам навколо осей x,y,z. Відповідно, в базисі $\boldsymbol{e}_x$, $\boldsymbol{e}_y$, $\boldsymbol{e}_z$ матриці цих інфінітезимальних операторів мають вигляд:

$$\widehat{\boldsymbol{X}}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{\boldsymbol{X}}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{\boldsymbol{X}}_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (4.29)$$

Можна показати, що для будь якого $\boldsymbol{r}$ виконується

$$[\widehat{\boldsymbol{X}}_x, \widehat{\boldsymbol{X}}_y]\boldsymbol{r}=\boldsymbol{e}_x\times(\boldsymbol{e}_y\times\boldsymbol{r})-\boldsymbol{e}_y\times(\boldsymbol{e}_x\times\boldsymbol{r})=x\boldsymbol{e}_y-y\boldsymbol{e}_x=(\boldsymbol{e}_z\times\boldsymbol{r})=\widehat{\boldsymbol{X}}_z\boldsymbol{r} \qquad (4.30)$$

І звідси можна отримати *перестановочні співвідношення* для інфінітезимальних операторів групи $\boldsymbol{R}_3$:

$$[\widehat{\boldsymbol{X}}_x, \widehat{\boldsymbol{X}}_y]=\widehat{\boldsymbol{X}}_z, \qquad [\widehat{\boldsymbol{X}}_y, \widehat{\boldsymbol{X}}_z]=\widehat{\boldsymbol{X}}_x, \qquad [\widehat{\boldsymbol{X}}_z, \widehat{\boldsymbol{X}}_x]=\widehat{\boldsymbol{X}}_y. \qquad (4.31)$$

Як видно з (4.28), три оператори $\widehat{\boldsymbol{X}}_q$ утворюють вектор, який перетворюється як вектор $\boldsymbol{e}_q$.

Інфінітезимальні оператори групи поворотів $\boldsymbol{R}_3$ пов'язані в квантовій механіці з операторами кутового моменту – і, отже, перестановочні співвідношення для $\widehat{\boldsymbol{X}}$ співпадають з перестановочними співвідношеннями для операторів проекцій кутового моменту; оскільки $\widehat{\boldsymbol{X}}$ - антиермітові, то для зручності можна винести i, прийнявши позначення

$$\hat{\boldsymbol{J}}_q= i\widehat{\boldsymbol{X}}_q \qquad (4.32)$$

Тепер $\hat{\boldsymbol{J}}_q$ – ермітові, і для них буде виконуватись

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_x,\hat{\boldsymbol{J}}_y]=i\hat{\boldsymbol{J}}_z, \qquad [\hat{\boldsymbol{J}}_y,\hat{\boldsymbol{J}}_z]= i\hat{\boldsymbol{J}}_x \qquad [\hat{\boldsymbol{J}}_z,\hat{\boldsymbol{J}}_x]=i\hat{\boldsymbol{J}}_y \qquad (4.33)$$

Ці співвідношення співпадають з перестановочними співвідношеннями для операторів проекцій кутового моменту, поділених на сталу Планка $\hbar$.

Оскільки власними значеннями оператора $\widehat{\boldsymbol{X}}_z$ є $-im$ (див. (4.26)), то власними значеннями оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ є числа m.

Для зручності часто замість операторів $\hat{\boldsymbol{J}}_x,\hat{\boldsymbol{J}}_y$ використовують їх лінійну комбінацію

$$\hat{\boldsymbol{J}}_\pm = \hat{\boldsymbol{J}}_x\pm i\hat{\boldsymbol{J}}_y \qquad (4.34)$$

Для них перестановочні співвідношення є дещо простішими:

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_\pm] = i\hat{\boldsymbol{J}}_y \pm \hat{\boldsymbol{J}}_x = \pm(\hat{\boldsymbol{J}}_x \pm i\hat{\boldsymbol{J}}_y) = \pm\hat{\boldsymbol{J}}_\pm \qquad (4.35)$$

Звідси випливає, що якщо функція $\psi(m)$ є власним вектором оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_z$, який належить представленню $T^{(m)}$ групи R_2, то функції $\hat{\boldsymbol{J}}_\pm\psi(m)$ належать до представлення $T^{(m+1)}$, і, отже, оператори $\hat{\boldsymbol{J}}_\pm$ перетворюються за представленням $T^{(\pm1)}$

$$\hat{\boldsymbol{J}}_z\{\hat{\boldsymbol{J}}_\pm\psi(m)\} = (\hat{\boldsymbol{J}}_\pm\hat{\boldsymbol{J}}_z \pm \hat{\boldsymbol{J}}_\pm)\psi(m) = \hat{\boldsymbol{J}}_\pm(\hat{\boldsymbol{J}}_z \pm 1)\psi(m) =$$
$$= \hat{\boldsymbol{J}}_\pm(m\pm1)\psi(m) = (m\pm1)\{\hat{\boldsymbol{J}}_\pm\psi(m)\}. \qquad (4.36)$$

Оператор $\hat{\boldsymbol{J}}_+$ називають *підвищуючим*, а оператор $\hat{\boldsymbol{J}}_-$ – *понижуючим*, оскільки перший збільшує, а другий зменшує власне значення оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ на одиницю. Ця властивість є наслідком лише перестановочних співвідношень, а тому воно справедливе для інфінітезимальних операторів в будь-якому представленні групи R_3.

Представлення.

Вище було показано, що для групи R_2 незвідні представлення нумеруються цілими числами m, а матричними елементами її одномірних представлень є $\exp[-ima]$. Це є наслідком абелевості групи і наявності лише одного інфінітезимального оператора. В загальному випадку неперервні групи мають цілий набір інфінітезимальних операторів $\boldsymbol{X_q}$, що ускладнює побудову їхніх представлень, властивості яких визначаються перестановочними співвідношеннями типу (4.9). Для групи R_3 це є співвідношення (4.31), або, що еквівалентно, (4.33), (4.35), а також рівність

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_+, \hat{\boldsymbol{J}}_-] = [\hat{\boldsymbol{J}}_x + i\hat{\boldsymbol{J}}_y,\ \hat{\boldsymbol{J}}_x - i\hat{\boldsymbol{J}}_y] = 2\hat{\boldsymbol{J}}_z \qquad (4.37)$$

Нехай **D** – деяке представлення групи R_3 у векторному просторі L. Виберемо базис, в якому оператор $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ - діагональний. Вектори базису $\boldsymbol{e}_m$ мають індекс m, що відповідає власному значенню m оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_z$, тобто незвідному представленню $\mathbf{T}^{(m)}$ групи R_2, якому вони належать (не плутати вектори базису $\boldsymbol{e}_m$, де m – ціле число, з одиничними базисними векторами $\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z$ тримірного фізичного простору).

Нехай j – максимальне значення індексу m для векторів базису представлення **D**; відповідно, вектор $\boldsymbol{e}_{m=j}$ називають вектором «старшої ваги». Для вектора старшої ваги має виконуватись

$$\hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_j = 0, \qquad (4.38)$$

інакше новий вектор $\hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_j$ мав би вагу, більшу від ваги вектора $\boldsymbol{e}_j$.

Послідовно діючи на вектор $\boldsymbol{e}_j$ понижуючим оператором $\hat{\boldsymbol{J}}_-$, отримаємо сукупність нормованих (за допомогою коефіцієнтів A_m) лінійно незалежних (всі індекси m різні) взаємно ортогональних векторів

$$\boldsymbol{e}_{j-k}=A_{j-k}\,\hat{\boldsymbol{J}}_-\,\boldsymbol{e}_{j-k+1} \tag{4.39}$$

Векторний простір L повинен бути інваріантним відносно групових перетворень, отже всі вектори цієї послідовності належать простору L. Якщо простір має скінченну розмірність, то на певному кроці t пониження послідовність має обірватись, а саме на тому, при якому отримаємо

$$\hat{\boldsymbol{J}}_-\boldsymbol{e}_{j-t}=0 \tag{4.40}$$

Можна показати, що отримана сукупність $(t+1)$ векторів $\boldsymbol{e}_j, \boldsymbol{e}_{j-1}, \boldsymbol{e}_{j-2}, \ldots \boldsymbol{e}_{j-t}$ є інваріантною щодо дії операторів $\hat{\boldsymbol{J}}_z, \hat{\boldsymbol{J}}_-, \hat{\boldsymbol{J}}_+$, а отже, *є інваріантною щодо дії будь-якого елемента групи* R_3, атому *утворює базис деякого представлення групи* R_3.

Введемо оператор

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{J}}^2_x+\hat{\boldsymbol{J}}^2_y+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z, \tag{4.41}$$

для якого, в силу (4.31), (4.33) виконується

$$[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{\boldsymbol{J}}_q]=0, \quad (q=x,y,z) \tag{4.42}$$

Цей оператор $(\hat{\boldsymbol{J}}^2)$ також є інваріантом, що можна довести на підставі твердження (яке також доводиться), що *інваріантний оператор* $\boldsymbol{S}$ *комутує з усіма інфінітезимальними*: $[\hat{\boldsymbol{X}}_q, \boldsymbol{S}]=0$.

Оператор $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ можна виразити через підвищуючий і понижуючий оператори:

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=\tfrac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}_+\hat{\boldsymbol{J}}_-+\hat{\boldsymbol{J}}_-\hat{\boldsymbol{J}}_+)+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z$$

Або, на підставі (4.37):

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}_-\hat{\boldsymbol{J}}_++\hat{\boldsymbol{J}}^2_z+\hat{\boldsymbol{J}}_z; \qquad \hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}_+\hat{\boldsymbol{J}}_-+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z-\hat{\boldsymbol{J}}_z \tag{4.43}$$

А на підставі (4.38), (4.43) можна показати,що

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\boldsymbol{e}_j=(\hat{\boldsymbol{J}}_+\hat{\boldsymbol{J}}_-+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z-\hat{\boldsymbol{J}}_z)\boldsymbol{e}_j=j(j+1)\boldsymbol{e}_j \tag{4.44}$$

тобто $\boldsymbol{e}_j$ є власним вектором оператора $\hat{\boldsymbol{J}}^2$.

Використовуючи перестановочне співвідношення $[\hat{\boldsymbol{J}}^2,\hat{\boldsymbol{J}}_-]=0$, можна отримати, що і для будь-якого вектора $\boldsymbol{e}_m$ із сукупності (а не тільки з максимальним $m=j$, як в (4.44)) виконується

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\boldsymbol{e}_m=j(j+1)\boldsymbol{e}_m \tag{4.45}$$

Тоді, з (4.39),(4.43):

$$\hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_m=A_m\,\hat{\boldsymbol{J}}_+\hat{\boldsymbol{J}}_-\,\boldsymbol{e}_{m+1}=A_m(\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{J}}^2_z+\hat{\boldsymbol{J}}_z)\boldsymbol{e}_{m+1}=$$

$$=A_m\{j(j+1)-(m+1)^2+(m+1)\}\,\boldsymbol{e}_{m+1}=A_m(j+m+1)(j-m)\boldsymbol{e}_{m+1} \tag{4.45a}$$

що і треба: $\hat{\boldsymbol{J}}_+$ не дає векторів, що не належать сукупності $(t+1)$ векторів $\boldsymbol{e}_j, \boldsymbol{e}_{j-1}, \boldsymbol{e}_{j-2}, \ldots \boldsymbol{e}_{j-t}$, тобто множина цих векторів є інваріантною щодо дії оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_+$.

На підставі (4.40), (4.43):

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\boldsymbol{e}_{j-t}=(\hat{\boldsymbol{J}}_+\hat{\boldsymbol{J}}_-+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z-\hat{\boldsymbol{J}}_z)\boldsymbol{e}_{j-t}=\{(j-t)^2-(j-t)\}\boldsymbol{e}_{j-t}=(j-t)(j-t-1)\boldsymbol{e}_{j-t} \tag{4.46}$$

Порівнюючи з (4.45), маємо $(j-t)(j-t-1)=j(j+1)$, або ж $(2j-t)(t+1)=0$, звідки $2j=t$, і число j може бути лише цілим, або напівцілим, бо t – ціле і додатне.

Отже, розмірність представлення **D** дорівнює $(2j+1)$, і незвідні представлення групи R_3 можна нумерувати по j: $\mathbf{D}^{(j)}$, $j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ …, причому розмірність $\mathbf{D}^{(j)}$ дорівнює $(2j+1)$, а вектори базису $\boldsymbol{e}_m$ можна вибрати так, щоб вони перетворювались за незвідними представленнями $\mathbf{T}^{(m)}$ підгрупи R_2, де $m = j, j-1, j-2, \ldots, 1-j, -j$.

При звуженні групи R_3 на групу R_2 можна записати розклад представлення $\mathbf{D}^{(j)}$:

$$\mathbf{D}^{(j)} = \sum_{m=-j}^{m=j} \mathbf{T}^{(m)} \tag{4.47}$$

Для отримання матриць інфінітезимальних операторів $\hat{\boldsymbol{J}}_q$ в представленні $\mathbf{D}^{(j)}$ потрібно проробити ще деякі операції.

Оператор $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ в базисі векторів $\boldsymbol{e}_m$ - діагональний, і його матричні елементи m даються рівністю

$$\hat{\boldsymbol{J}}_z \boldsymbol{e}_m = m\boldsymbol{e}_m. \tag{4.48}$$

Матричні елементи для $\hat{\boldsymbol{J}}_+$ та $\hat{\boldsymbol{J}}_-$ визначаються за (4.39), (4.45а), але треба знайти A_m. Оскільки $\hat{\boldsymbol{J}}_q$ ермітовий, то $\hat{\boldsymbol{J}}_-^+ = \hat{\boldsymbol{J}}_+$ ($\hat{\boldsymbol{J}}^+$ - спряжений оператор), і тому

$$(\boldsymbol{e}_m, \hat{\boldsymbol{J}}_- \boldsymbol{e}_{m+1}) = (\hat{\boldsymbol{J}}_+ \boldsymbol{e}_m, \boldsymbol{e}_{m+1}) = (\boldsymbol{e}_{m+1}, \hat{\boldsymbol{J}}_+ \boldsymbol{e}_m)^* \tag{4.49}$$

З (4.39), (4.46) можна отримати

$$|A_m|^{-2} = (j+m+1)(j-m),$$

Фазові множники векторів базису не визначаються ні з умов ортогональності, ні з нормування, тому в них можна ввести будь-яке комплексне число з модулем одиниця. Звичайно множники A_m вважають дійсними і додатними, і тоді матричні елементи операторів $\hat{\boldsymbol{J}}_\pm$: задаються рівностями (умова Кондона – Шортлі)

$$\hat{\boldsymbol{J}}_- \boldsymbol{e}_{m+1} = ((j+m+1)(j-m))^{1/2} \boldsymbol{e}_m$$
$$\hat{\boldsymbol{J}}_+ \boldsymbol{e}_m = ((j+m+1)(j-m))^{1/2} \boldsymbol{e}_{m+1} \tag{4.50}$$

Можна показати, що множина представлень $\mathbf{D}^{(j)}$ *повна*, і у випадку однозначної функції ψ можна обмежитись лише цілими числами j:

$$\psi = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{m=j} \psi_{jm} \tag{4.51}$$

***Характер*и $\mathbf{D}^{(j)}$**

Незалежно від напряму осі обертання всі повороти на один кут належать до одного класу спряжених елементів групи R_3. Тому характер повороту залежить лише від кута повороту, і тому для обчислення характеру можна вибрати довільну вісь обертання. Найзручніше – навколо осі z.

Тоді, на підставі розкладу (4.47), а також формули (4.11), маємо:

$$\chi_a^{(j)} = \sum_{m=-j}^{j} \exp[-ima] =$$

$$= \exp[-ija]\,(1+\exp[ia]+\exp[2ia]+ \ldots.+\exp[2jia]) =$$

$$= \exp[-ija]\{\exp[(2j+1)ia]-1\}/\{\exp[ia]-1\} =$$

$$= \{\exp[(j+1/2)ia] - \exp[-(j+1/2)ia]\}\{\exp[(1/2)ia]-\exp[-(1/2)ia]\} =$$

$$= \sin((j+1/2)a)/\sin(1/2)a \qquad (4.52)$$

Зокрема, для $j=1$, тобто для *векторного представлення*, отримаємо відоме

$$\chi_q^{(1)} = \sin(3/2)a/\sin(1/2)a = \ldots = 2\cos a+1 \qquad (4.53)$$

Одиничному елементу відповідає кут повороту $a=0$, при цьому характер дорівнює $2j+1$, що співпадає з розмірністю $\mathbf{D}^{(j)}$.

Можна показати, що *співвідношення ортогональності для групи* R_2 містить в лівій частині інтеграл:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{a=0}^{2\pi} \chi_a^{(j_1)}\chi_a^{(j_2)}(1-2\cos a)da = \delta_{j_1 j_2} \qquad (4.54)$$

Повна ортогональна група O_3 є прямим добутком груп $O_3 = R_3 \times S_2$ (де S_2 – група інверсії); її представлення позначають $\mathbf{D}^{(j)+}$ та $\mathbf{D}^{(j)-}$. Відповідно, характери представлень групи O_3:

$$\chi^{(j)\pm}(\boldsymbol{R}(a)) = \chi^{(j)}(\boldsymbol{R}(a)) \qquad (4.55)$$

$$\chi^{(j)\pm}(\boldsymbol{S}(a)) = \chi^{(j)\pm}(\boldsymbol{R}(a+\pi)\,I) = \pm\chi^{(j)}(\boldsymbol{R}(a+\pi))$$

де $\boldsymbol{R}$ – власний поворот, $\boldsymbol{S}$ – дзеркальний, $\chi^{(j)}(\boldsymbol{R}(a))$ дається виразом (4.52).

Добуток представлень

Прямий добуток двох представлень, взагалі кажучи, буде представленням, яке розкладається на суму незвідних

$$\mathbf{D}^{(j_1)} \otimes \mathbf{D}^{(j_2)} = \sum_J c_J \mathbf{D}^{(J)} \qquad (4.56)$$

Відповідне співвідношення для характерів:

$$\chi_a^{(j_1)} \cdot \chi_a^{(j_2)} = \sum_J c_J \chi_a^{(J)} \qquad (4.57)$$

Нехай $j_1 \geq j_2$. Тоді, згідно (4.52)

$$\frac{\sin(j_1+\frac{1}{2})a\,\sin\left(j_2+\frac{1}{2}\right)a}{\sin^2\frac{1}{2}a} = \cdots = \frac{\sin(j_1+j_2+\frac{1}{2})a}{\sin^2\frac{1}{2}a} + \frac{\sin(j_1)a\,\sin(j_2)a}{\sin^2\frac{1}{2}a}$$

або $\quad \chi_a^{(j_1)} \cdot \chi_a^{(j_2)} = \chi_a^{(j_1+j_2)} + \chi_a^{(j_1-1/2)}\chi_a^{(j_2-1/2)}$

Повторюючи ці міркування для другого доданку, отримаємо

$$\chi_a^{(j_1)} \cdot \chi_a^{(j_2)} = \chi_a^{(j_1+j_2)} + \chi_a^{(j_1+j_2-1)} + \chi_a^{(j_1-1)}\chi_a^{(j_2-1)} \quad \text{і т.д.}$$

І після $(2j_2-2)$ кроків, враховуючи, що характер для $\mathbf{D}^{(0)}$ дорівнює $\chi_a^{(0)} = 1$, отримуємо рівність

$$\chi_a^{(j_1)} \cdot \chi_a^{(j_2)} = \chi_a^{(j_1+j_2)} + \chi_a^{(j_1+j_2-1)} + \chi_a^{(j_1+j_2-2)} + \cdots + \chi_a^{(j_1-j_2)} \qquad (4.58)$$

Порівнюючи з (4.57), знаходимо, що $c_J = 1$ при $j_1 - j_2 \le J \le j_1 + j_2$. а при інших J коефіцієнти $c_J = 0$. Остаточно

$$\mathbf{D}^{(j_1)} \otimes \mathbf{D}^{(j_2)} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} \mathbf{D}^{(J)} \tag{4.59}$$

Оскільки кожне представлення в розкладі на незвідні зустрічається лише по одному разу, група R_3 є «просто звідною».

Виходячи з формули (4.50) можна отримати явний вигляд коефіцієнтів Клебша-Гордона, хоча це досить складно. Ці коефіцієнти перетворюють параметризовні числами m_1 та m_2 вектори базису добутку представлень $\mathbf{D}^{(j_1)} \otimes \mathbf{D}^{(j_2)}$ в параметризовні числами J, M вектори базису суми представлень в (4.59), тобто

$$\sum_{m_1 m_1' (m_2 m_2')} C\,(j_1 j_2 J, m_1 m_2 M)\; C\,(j_1 j_2 J', m_1' m_2' M')\; D^{(j_1)}_{m_1' m_1} D^{(j_2)}_{m_2' m_2} = \\ = \delta_{JJ'} D^{(J)}_{M'M} \tag{4.60}$$

Де всі матричні елементи матриць D відповідають одному і тому ж повороту (для чисел m виконується $m_1 + m_2 = M$, $m'_1 + m'_2 = M'$).

Завдяки властивості ортогональності коефіцієнтів співвідношення (4.60) можна «обернути»:

$$D^{(j_1)}_{m_1' m_1} D^{(j_2)}_{m_2' m_2} = \sum_{\boldsymbol{J}} C(j_1 j_2 J, m_1 m_2 M) C(j_1 j_2 J', m_1' m_2' M') D^{(J)}_{M'M} \tag{4.61}$$

(Не плутати ці співвідношення з визначенням представлення:

$$D^{(j)}_{m'm}(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{c})) = \sum_n D^{(j)}_{m'n}\,(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{a}))\; D^{(j)}_{nm}(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{b}))$$

Приклади

1. Простий приклад. Одиничні вектори $\vec{\boldsymbol{e}}_x, \vec{\boldsymbol{e}}_y, \vec{\boldsymbol{e}}_z$ в звичайному тривимірному просторі задають базис представлення з $j=1$; тривимірний простір, що породжується цими векторами – незвідний; його представленням може бути лише $\mathbf{D}^{(1)}$; його характер $2\cos\alpha + 1$ (4.53).

Щоб записати матриці представлень згідно попереднього розгляду – виберемо в якості векторів базису $\boldsymbol{e}_m$ лінійні комбінації

$$\begin{aligned} \boldsymbol{e}_1 &= -(\boldsymbol{e}_x + i\boldsymbol{e}_y)/\sqrt{2} \\ \boldsymbol{e}_0 &= \boldsymbol{e}_z \\ \boldsymbol{e}_{-1} &= (\boldsymbol{e}_x - i\boldsymbol{e}_y)/\sqrt{2} \end{aligned} \tag{4.62}$$

Можна показати, що вектори $\boldsymbol{e}_m$ перетворюються за представленням $\mathbf{T}^{(m)}$ групи R_2 поворотів навколо осі z; вони ортонормальні щодо скалярного добутку. Згідно (4.28), можна отримати

$$\begin{array}{lll} \widehat{\boldsymbol{X}}_x \boldsymbol{e}_x = 0 & \widehat{\boldsymbol{X}}_x \boldsymbol{e}_y = \boldsymbol{e}_z & \widehat{\boldsymbol{X}}_x \boldsymbol{e}_z = -\boldsymbol{e}_y \\ \widehat{\boldsymbol{X}}_y \boldsymbol{e}_x = -\boldsymbol{e}_z & \widehat{\boldsymbol{X}}_y \boldsymbol{e}_y = 0 & \widehat{\boldsymbol{X}}_y \boldsymbol{e}_z = \boldsymbol{e}_x \\ \widehat{\boldsymbol{X}}_z \boldsymbol{e}_x = \boldsymbol{e}_y & \widehat{\boldsymbol{X}}_z \boldsymbol{e}_y = -\boldsymbol{e}_x & \widehat{\boldsymbol{X}}_z \boldsymbol{e}_z = 0 \end{array}$$

А замінюючи $\widehat{\boldsymbol{J}}_q = i\widehat{\boldsymbol{X}}_q$ відповідно отримуємо

$$\hat{\boldsymbol{J}}_z\boldsymbol{e}_1 = \boldsymbol{e}_1 \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_z\boldsymbol{e}_0 = 0 \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_z\boldsymbol{e}_{-1} = -\boldsymbol{e}_{-1}$$
$$\hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_1 = 0 \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_0 = \sqrt{2}\boldsymbol{e}_1 \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_+\boldsymbol{e}_{-1} = \sqrt{2}\boldsymbol{e}_0$$
$$\hat{\boldsymbol{J}}_-\boldsymbol{e}_1 = \sqrt{2}\boldsymbol{e}_0 \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_-\boldsymbol{e}_0 = \sqrt{2}\boldsymbol{e}_{-1} \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_-\boldsymbol{e}_{-1} = 0$$

Звідки слідує, що в базисі векторів $\boldsymbol{e}_m$ матриці операторів $\hat{\boldsymbol{J}}_q$ мають вигляд

$$\boldsymbol{J}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{J}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

2. Можна показати, що базисними функціями представлення $\mathbf{D}^{(l)}$ є сферичні функції (тут позначення $j=l$, як це більш звично в атомній фізиці для позначення орбітального моменту).

$$Y_{lm} = (-1)^m\{\tfrac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\}^{1/2} e^{im\varphi}\sin^m\theta\,(\tfrac{d}{d\cos\theta})^{l+m}(\cos^2\theta-1)^l/2^l l! \qquad (4.63)$$

(Зокрема, це можна зробити так: у попередньому прикладі було вибрано вектори $(\boldsymbol{e}_x \pm i\boldsymbol{e}_y)$ як базисні для $l=1$; можна показати, що, більш загально, функції $(x \pm iy)^l$ є актуальними при виборі базису для певного l; застосовуючи понижуючий оператор і правильно вибираючи нормовані і фазові множники, зрештою можна отримати Y_{lm} (див. [3]).

Зокрема при $m=0$:

$$Y_{l0} = [\tfrac{(2l+1)}{4\pi}]^{1/2} P_l(\cos\theta) \qquad (4.64)$$

(P_l – поліноми Лежандра).

Перетворення сферичних функцій Y_{lm} при обертанні можна записати на підставі загальних визначень $\hat{T}(G_a)\boldsymbol{e}_i = \sum_j T_{ji}(G_a)\boldsymbol{e}_j$ та $\hat{T}(G_a)\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(G_a^{-1}\boldsymbol{r})$:

$$\hat{\boldsymbol{D}}(R)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) = Y_{lm}(\theta',\varphi') = \sum_{m'} D^{(l)}_{m'm}(R)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (4.65)$$

(тут θ, φ - кутові координати вектора $\boldsymbol{r}$, а θ', φ' – вектора $\boldsymbol{r}' = R^{-1}\boldsymbol{r}$; $D_{m'm}$ – матриці представлень $\mathbf{D}^{(l)}$ групи R_3, а *не* матриці інфінітезимальних операторів $\hat{\boldsymbol{X}}_q$).

Тобто сферична функція, аргументами якої є перетворені координати θ′, φ′, представляється у вигляді суми сферичних функцій початкових координат θ, φ.

Координати θ′ і φ′ можна вважати координатами точки $\boldsymbol{r}'$ в новій системі координат, що отримана з попередньої дією оператора повороту $\hat{\boldsymbol{R}}$.

Приклад розкладу функції (функція положення однієї частинки) на незвідні компоненти :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\psi_{lm}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (4.66)$$

Ортогональність сферичних функцій випливає з загальної формули ортогональності базисних функцій різних незвідних представлень, оскільки індекс l відповідає представленню групи R_3, а m – R_2 (і вони різні).

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} Y_{l'm'}^*(\theta,\varphi) Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \qquad (4.67)$$

Оператор Казиміра

У випадку групи R_2 функцію, що перетворюється за незвідним представленням $\mathbf{T}^{(m)}$ можна ототожнити з власними векторами єдиного інфінітезимального оператора $\hat{\boldsymbol{J}}_z$, що відповідає власному значенню m: $\hat{\boldsymbol{J}}_z\psi(m)=m\psi(m)$.

Для групи R_3 функцію $\psi(jm)$, що перетворюється за m–рядком представлення $\mathbf{D}^{(j)}$ – також можна ототожнити з власним вектором інваріантного (див.(4.42)) квадратичного оператора $\hat{\boldsymbol{J}}^2$:

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{J}}^2_x+\hat{\boldsymbol{J}}^2_y+\hat{\boldsymbol{J}}^2_z, \tag{4.41}$$

При фіксованих j для всіх m виконується

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\psi(jm)=j(j+1)\psi(jm) \tag{4.68}$$

Тобто функцію, що належить представленню $\mathbf{D}^{(j)}$, можна визначити як власний вектор оператора $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ з власним значенням $j(j+1)$.

Явний вигляд оператора $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ в просторі одночастинкових функцій (функцій положення однієї частинки)

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2=-r^2\{\Delta-(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\} \tag{4.69}$$

Оскільки сферичні функції Y_{lm} є базисом представлення $\mathbf{D}^{(l)}$, то

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2Y_{lm}=l(l+1)Y_{lm},$$

тобто

$$r^2\{\Delta-(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\}Y_{lm}(\theta,\varphi)=-l(l+1)\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{4.70}$$

або ж

$$\Delta r^lY_{lm}(\theta,\varphi)=0 \tag{4.71}$$

Отже, функції $r^lY_{lm}(\theta,\varphi)$ є розв'язками рівняння Лапласа. Так *також* можна визначити сферичні функції. Ми раніше визначили їх як функції *базису представлення* $\mathbf{D}^{(j)}$. Значення сферичних функцій для опису станів квантових систем добре відоме.

Рух частинки в сферично-симетричному полі описується рівнянням Шредінгера

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(r)-E)\psi(r)=0 \tag{4.72}$$

Якщо розв'язок представити у вигляді $\psi(r)=u_{nl}(r)Y_{lm}$, то в силу (4.70) $u_{nl}(r)$ має вдовольняти рівнянню задачі на власні значення:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\ -E_{nl})u_{nl}(r)=0 \tag{4.73}$$

тут n – радіальне (головне) квантове число, за яким розрізняються стани (власні числа E_{nl}) з однаковим l ($l=\overline{0,n-1}$).

Оператор $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ в «термінах теорії груп» називається *оператором Казиміра*; в класичній квантовій механіці це добре відомий оператор квадрата *моменту імпульсу*.

Такий скалярний квадратичний оператор – оператор Казиміра можна побудувати для довільної групи Лі з інфінітезимальних операторів:

$$\hat{\boldsymbol{C}}=\sum_{pq}(g^{-1})_{pq}\hat{\boldsymbol{X}}_p\hat{\boldsymbol{X}}_q \qquad (4.74)$$

де g – матриця з елементами $g_{ij}=\sum_{st} C_{it}^s C_{js}^t$, а C_{it}^s – структурні константи (4.9).

Для перерахування незвідних представлень груп, більших ніж група R_3, доводиться вводити кілька чисел – аналогів j. Їх кількість – *ранг* групи. Розглядаючи кубічні і вищі ступені операторів $\hat{\boldsymbol{X}}_q$, можна побудувати множину операторів Казиміра даної групи; при цьому всі числа, що нумерують представлення, пов'язані з власними значеннями операторів Казиміра.

4.4. Застосування до атома

У викладеному вище легко прослідкувати аналогії між розглянутими інфінітезимальними операторами і операторами моменту та проекції моменту імпульсу, які є одними з основних операторів в теорії атома. Зараз ці аналогії розглянемо конкретніше.

Так, якщо квантова система (напр., атом) характеризується сферичною симетрією, що означає відсутність виділених напрямків у просторі, то групою симетрії гамільтоніана є група R_3, і викладені вище висновки будуть вірними і для нього, тобто вони будуть характеристиками даної квантової системи.

Кожне власне значення (енергія) несе індекс j=0,$\frac{1}{2}$,1, … незвідного представлення $\mathbf{D}^{(j)}$ групи R_3; кожен рівень енергії E буде $(2j+1)$-кратно виродженний; відповідні власні функції утворюють базис представлення $\mathbf{D}^{(j)}$. Ці функції можна розрізнити за їх поведінкою при повороті навколо довільно обраної осі, наприклад, z. Це відповідає розкладу

$$\mathbf{D}^{(j)} = \sum_{m=-j}^{m=j} \mathbf{T}^{(m)} \qquad (4.75)$$

представлення $\mathbf{D}^{(j)}$ на незвідні представлення $\mathbf{T}^{(m)}$ підгрупи R_2. Тому рівні можна перепозначити як $E(\gamma j)$, а функції – як $\psi(\gamma jm)$; тут γ – сукупність усіх інших квантових чисел. Тому $\psi(\gamma jm)$ є власною функцією двох операторів: $\hat{\boldsymbol{J}}_z$ – нескінченно малого повороту, та $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ - оператора Казиміра (або – квантовомеханічно – проекції моменту імпульсу та повного моменту).

$$\hat{\boldsymbol{J}}_z\psi(\gamma jm) = m\psi(\gamma jm) \qquad (4.76)$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\psi(\gamma jm) = j(j+1)\psi(\gamma jm) \qquad (4.77)$$

Зняти виродження рівня $E(\gamma j)$ по j, тобто понизити симетрію до R_2, можна, наприклад, дією магнітного поля (ефект Зеємана).

Правило відбору:

Якщо j та j' - початковий і кінцевий стани системи по відношенню до групи R_3, а оператор переходу перетворюється за представленням $\mathbf{D}^{(k)}$, то при даному початковому j кінцеве j' може приймати значення:

$$j'=(j+k)\ \dots\ (j-k)$$

(див. (4.59)).

Якщо, як звичайно, оператором переходу є оператор дипольного моменту, що перетворюється за векторним представленням групи R_3, тобто представленням $\mathbf{D}^{(k)}$ з k=1, то

$$j'=j\pm1, j$$

Якщо розширити групу R_3 до O_3, включивши інверсію, то, оскільки $O_3=R_3\times S_2$, система, крім властивостей групи R_3, буде мати і властивості S_2, тобто стани будуть характеризуватись як набором (jm), так і *парністю* (±1). Зокрема, сферичні гармоніки Y_{lm} мають парність $(-1)^l$.

Було показано (див. (4.25)), що

$$\hat{\boldsymbol{J}}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi} = \hat{\boldsymbol{L}}_z = -i[\boldsymbol{r}\times\nabla]_z, \qquad \hat{\boldsymbol{J}}^2 = [\boldsymbol{r}\times\nabla]^2 = \hat{\boldsymbol{L}}^2 \tag{4.78}$$

У випадку однієї частинки *інфінітезимальний оператор поворотів ідентичний оператору проекції моменту імпульсу частинки* (в одиницях $\hbar$).

Для системи з n частинок оператори повного орбітального моменту імпульсу системи та проекції моменту даються виразами

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \sum_{i=1}^{n}\hat{\boldsymbol{L}}_i = \sum_{i=1}^{n}(\boldsymbol{r}_i\times\hat{\boldsymbol{p}}_i)/\hbar, \qquad \hat{\boldsymbol{L}}_z = -i\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial\varphi_i} \tag{4.79}$$

Дія оператора повороту на хвильову функцію системи (див. (4.16)):

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}(\boldsymbol{a}))\psi(\{r\}\{\theta\}\{\varphi\}) = \psi(\{r\}\{\theta\}\{\varphi_1-a,\varphi_2-a,\ \dots\ \varphi_n-a\}) \tag{4.80}$$

(при повороті навколо осі z всі координати $\{r\},\{\theta\}$ залишаються незмінними, а кути φ_i всіх n частинок замінюються на φ_i-a).

Зазначимо, що хвильові функції, які відповідають напівцілим значенням моменту в даному випадку неприйнятні в якості розв'язків, оскільки вони не є неперервними в інтервалі значень кута повороту $(0, 2\pi)$. Актуальними вони є в системах зі спіном.

Додавання моментів

Двочастинкова хвильова функція

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \psi_{l_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{l_2m_2}(\boldsymbol{r}_2) \tag{4.81}$$

Під впливом оператора повороту $\hat{\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{a})$ функція перетворюється

$$\Psi' = \hat{\mathbb{T}}(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{a}))\Psi = \psi'_{l_1m_1}(\boldsymbol{r}_1)\ \psi'_{l_2m_2}(\boldsymbol{r}_2) =$$
$$= \sum_{m'_1m'_2} D^{(l_1)}_{m'_1m_1}(\boldsymbol{a})D^{(l_2)}_{m'_2m_2}(\boldsymbol{a})\,\psi_{l_1m'_1}\ \ \psi_{l_2m'_2} \tag{4.82}$$

Видно, що набір $(2l_1+1)(2l_2+1)$ функцій мультиплікативного виду (4.81) утворює базис добутку представлень $\mathbf{D}^{(l_1)}\otimes\mathbf{D}^{(l_2)}$ групи R_3.

Розклад його на незвідні (зр. з (4.59)):

$$\mathbf{D}^{(l_1)}\otimes\mathbf{D}^{(l_2)} = \sum_{|l_1-l_2|}^{l_1+l_2}\mathbf{D}^{(L)} \tag{4.83}$$

При цьому повний момент пари частинок відповідає повороту цієї пари і може мати значення в межах

$$L = (l_1 + l_2) \dots |l_1 - l_2| \tag{4.84}$$

і це є відомим *правилом векторного додавання кутових моментів*.

В класичній механіці кутовий момент є вектор; сума двох моментів $\boldsymbol{l}_1$ та $\boldsymbol{l}_2$ отримуєтьсязвичайним додаванням векторів $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2$ і, отже, модуль вектора $\boldsymbol{L}$ залежить від кута між векторами $\boldsymbol{l}_1$ та $\boldsymbol{l}_2$ і лежить в межах від $|\boldsymbol{l}_1|+|\boldsymbol{l}_2|$ до $|\boldsymbol{l}_1|-|\boldsymbol{l}_2|$ – звідси «правило векторного додавання»; результат прямує до класичного при $\hbar \to 0$ і для великих значень моментів.

Для поворотів навколо осі z внаслідок властивості адитивності представлення групи R_2

$$\mathbf{T}^{(m_1)} \otimes \mathbf{T}^{(m_2)} = \mathbf{T}^{(m_1+m_2)} \tag{4.13}$$

Тобто z-компонента повного моменту є просто сума z-компонент (l_z) обох частинок.

Власні функції оператора повного моменту даються тими комбінаціями мультиплікативних функцій (4.81), які забезпечують розклад (4.83), і цій вимозі вдовольняють коефіцієнти Клебша – Гордона; відповідні функції

$$\psi_{LM}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{m_1} C(l_1 l_2 L, m_1 m_2 M)\, \psi_{l_1 m_1}(\boldsymbol{r}_1)\, \psi_{l_2 m_2}(\boldsymbol{r}_2) \tag{4.85}$$

(тут $m_2 = M - m_1$) з властивостями

$$\begin{aligned} \boldsymbol{L}^2\psi_{LM} &= L(L+1)\psi_{LM} \\ \boldsymbol{L}_z\psi_{LM} &= M\psi_{LM} \end{aligned} \tag{4.86}$$

Послідовно додаючи момент кожної нової частинки, можна отримати повний момент будь-якої кількості частинок, з необхідністю враховуючи принцип Паулі.

Спін

Однією з важливих фундаментальних характеристик частинки є власний момент імпульсу – спін $\boldsymbol{S}$, а також пов'язаний з ним магнітний момент. Причому магнітний момент може мати частинка з нульовим електричним зарядом; можна вважати, що магнітний момент обумовлений зарядовими струмами всередині частинки. Оскільки спін – це момент імпульсу, то для опису його властивостей з точки зору теорії груп можна провести аналогічні до попереднього міркування.

Можливі спінові стани описуються базисним набором $2s+1$ станів $\chi^{(s)}_{m_s}$ з $m_s = s, s-1, \dots -s$. При поворотах ці стани перетворюються за незвідним представленням $\mathbf{D}^{(s)}$ групи R_3:

$$(\chi^{(s)}_{m_s})' = \mathbf{T}(\mathbf{R}(\boldsymbol{a}))\chi^{(s)}_{m_s} = \sum_{m'_s} D^{(s)}_{m'_s m_s}(\boldsymbol{a})\chi^{(s)}_{m'_s} \tag{4.87}$$

Число s може бути цілим або напівцілим; оскільки розмірність простору спінових станів скінченна і рівна $2s+1$, то інфінітезимальні оператори і їхні матриці мають форми, отримані раніше. За формулами (4.50) можна отримати для конкретних s:

Якщо спін напівцілий, а саме $s=1/2$

$$S_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \qquad S_y=\frac{1}{2}i\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \qquad S_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{4.88}$$

Якщо спін цілий, а саме $s=1$

$$S_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & \sqrt{2} & 0\\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2}\\ 0 & \sqrt{2} & 0\end{pmatrix} \quad S_y=\frac{1}{2}i\begin{pmatrix}0 & -\sqrt{2} & 0\\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2}\\ 0 & \sqrt{2} & 0\end{pmatrix} \quad S_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{4.89}$$

Ввівши для $s=1/2$ позначення $\boldsymbol{\sigma}=2\boldsymbol{S}$, отримаємо *оператори* ($\boldsymbol{\sigma}$) та *матриці* (σ) *Паулі*.

Базисними станами є власні стани операторів $\widehat{\boldsymbol{S}}_z$ та $\widehat{\boldsymbol{S}}^2$:

$$\begin{aligned}&\widehat{\boldsymbol{S}}_z\chi_{m_s}^{(s)}=m_s\chi_{m_s}^{(s)}\\ &\widehat{\boldsymbol{S}}^2\chi_{m_s}^{(s)}=s(s+1)\chi_{m_s}^{(s)}\end{aligned} \tag{4.90}$$

Повна хвильова функція частинки із спіном описує і орбітальні, і спінові стани:

$$\psi=\sum_{m_s=-s}^{m_s=s}\varphi_{m_s}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}^{(S)} \tag{4.91}$$

Тут коефіцієнти φ_{m_s} – довільні функції координат. В кожній точці $\boldsymbol{r}$ хвильова функція ψ має не лише числове значення; їй відповідає і певний спіновий стан, який можна представити у вигляді вектор-стовпчика з $2s+1$ компонентами.

Поворот же перетворює як просторові координати функції ψ, так і спінові; потрібно мати на увазі, що хоча обидва вектори $\boldsymbol{L}$ та $\boldsymbol{S}$ і описуються групами R_3, але їхні повороти відбувається в різних просторах – координатному і спіновому, відповідно, групи - $R_3{}^L$ та $R_3{}^S$. Оператори $\widehat{\boldsymbol{S}}_q$ можна розглядати як інфінітезимальні в спіновому просторі, $\widehat{\boldsymbol{L}}_q$ – в координатному. Сукупність шести операторів $\widehat{\boldsymbol{S}}_q$ та $\widehat{\boldsymbol{L}}_q$ описує прямий добуток груп $R_3{}^L\otimes R_3{}^S$, а три оператори $\hat{\boldsymbol{j}}_q=\widehat{\boldsymbol{L}}_q+\widehat{\boldsymbol{S}}_q$ – підгрупу R_3 одночасних поворотів в обох просторах.

Додавання моментів $\boldsymbol{L}$ та $\boldsymbol{S}$ виконується в цілому аналогічно до вищеописаного (див.(4.83)):

Нехай є певна хвильова функція з певними значеннями орбітального та спінового моментів і їх проекцій:

$$\psi(lsm_lm_s)=\varphi_{lm_l}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}^{(s)} \tag{4.92}$$

При фіксованих l та s – існує всього $(2l+1)(2s+1)$ таких добутків, що відповідають всім можливим значенням m_s та m_l;

Під дією поворотів цей набір перетворюється за добутком представлень $\mathbf{D}^{(l)}\otimes\mathbf{D}^{(s)}$ групи R_3, причому, як і раніше, справедливий розклад

$$\mathbf{D}^{(l)}\otimes\mathbf{D}^{(s)}=\sum_{j=|l-s|}^{l+s}\mathbf{D}^{(j)} \qquad (4.92)$$

І повний момент визначається правилом векторного додавання.

$$j=(l+s)\ldots|l-s|$$

Власні функції повного моменту $\boldsymbol{j}=(\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s})$ будуються подібно до (4.85):

$$\psi(lsjm)=\sum_{m_l} C(lsj,m_l m_s m)\,\varphi_{lm_l}(\boldsymbol{r})\chi_{m_s}^{(s)} \qquad (4.93)$$

(тут $m_s=m-m_l$).

В даному випадку двозначність представлень в системах з напівцілим спіном не приводить до неоднозначності коефіцієнтів векторного зв'язку, оскільки ці коефіцієнти визначаються комутаційними співвідношеннями між інфінітезимальними операторами. Проте при аналізі скінченних поворотів потрібно діяти обережно; нехай маємо поворот навколо осі z:

$$\mathbf{R}_z(a)\psi_{jm}=\exp[-ima]\,\psi_{jm} \qquad (4.94)$$

Причому, якщо m – напівціле, то

$$\mathbf{R}_z(2\pi)\psi_{jm}=\exp[-im2\pi]\,\psi_{jm}=-\psi_{jm} \qquad (4.95)$$

Тобто хвильова функція змінює знак; в *даному випадку* це не суттєво, оскільки знак ψ не несе фізичного змісту. Це може бути важливим при обчисленнях у багатьох інших випадках, але двозначні представлення можна розглядати як однозначні представлення більш широкої, ніж R_3, групи – *подвійної* групи (див. п.3.4).

Розділ ІІ. Спектроскопія молекул. Класифікація молекулярних коливань

При дослідженні спектральних властивостей молекул велике значення має той факт, що маса ядер набагато (на 3 порядки) більша за масу електронів $M_{яд} >> M_{ел}$, тобто швидкості руху ядер малі порівняно зі швидкостями електронів $v_{яд} << v_{ел}$. Це дає можливість розділити задачу визначення енергетичних рівнів молекули на дві частини. Спочатку визначаються рівні енергії U_n системи електронів при нерухомих ядрах, розміщених на певних заданих відстанях одне від одного. Тобто знайшовши енергії такої квантової системи, ми знаходимо *електронні терми* молекули. Причому, на відміну від атома, де енергетичні рівні (значення енергії) представляють собою певні *числа*, для молекули електронні терми є *функціями* параметрів – відстаней між ядрами в молекулі; оскільки в U_n включено і електростатичну енергію взаємодії ядер одне з одним – то U_n, по суті, – повна енергія молекули при заданому положенні ядер. Далі розглядається рух ядер при заданому електронному стані; це зводиться до того, що ядра розглядаються як частинки, що взаємодіють між собою за законом $U_n(R)$, де U_n – відповідний електронний терм. Таке – адіабатичне – наближення є достатньо простим і дає досить точні результати.

1. Двоатомні молекули.

Це найпростіший випадок молекули, і тут ми обмежимось лише коротким оглядом деяких симетрійних властивостей двоатомної молекули, оскільки основним питанням цього розділу є класифікація молекулярних коливань багатоатомних молекул.

Для двоатомної молекули електронні терми є функціями лише одного параметра – відстані R між ядрами.

1.1. Симетрія електронних термів двоатомних молекул.

1. Для атомних термів однією з основних характеристик була класифікація за квантовим числом L повного орбітального моменту атома – (терми *S, P, D, F*...). Для молекул така класифікація, строго кажучи, не застосовна – електричне поле кількох ядер, в тому числі і двох, *не має* центральної симетрії, що було дуже важливим для атома (тобто наявність сферичної симетрії, яка обумовлює виконання закону збереження повного моменту імпульсу), і отже, закон збереження повного орбітального моменту $\boldsymbol{L}$ несправедливий.

Проте для двохатомних молекул має місце *аксіальна симетрія* поля щодо осі, що проходить через обидва ядра, – отже, має місце закон збережен-

ня *проекції* орбітального моменту на вісь – а, отже, можлива класифікація за значенням *проекції* $\boldsymbol{L}_z$ моменту. Зручним квантовим числом тепер є модуль квантового числа m_L оператора проекції моменту імпульсу – $\Lambda=0,1,2\ldots$

Позначаються молекулярні терми відповідними грецькими літерами, тобто замість L тепер Λ, S – Σ, P – Π, D – $\Delta\ldots$, але треба мати на увазі, що тут Λ відповідає значенням *не моменту* $\boldsymbol{L}$, а *проекції* моменту $\boldsymbol{L}_z$. Позначення молекулярних термів за спіновим числом (повний спін електронів молекули – $\boldsymbol{S}$) такі ж, як і для атомних термів; при $\boldsymbol{S}\neq 0$ має місце виродження кратності $(2S+1)$. Приклади: терм $^3\Pi$: $S=1$, $\Lambda=1$; $^5\Delta$: $S=2$, $\Lambda=2$.

2. Двоатомна молекула має *вісь симетрії* ∞*-порядку* (C_∞ – вісь аксіальної симетрії). Але окрім поворотів на довільний кут, молекула характеризується і іншими елементами симетрії – зокрема, відбиттям в площині, що проходить через вісь молекули - σ_v. При такому перетворенні енергія молекули не змінюється, проте стани не є повністю тотожними – момент є *аксіальним* вектором: $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ і, отже, може змінити знак при відбиванні, – тобто електронні терми молекули з $\Lambda\neq 0$ *двократно вироджені* – кожному значенню енергії відповідають два стани, що відрізняються напрямком проекції повного орбітального моменту на вісь молекули. Σ-терми ($\Lambda=0$) не вироджені, але потрібно розрізняти Σ^+ та Σ^--терми – для яких хвильова функція або не змінюється при відбиванні, або ж змінює знак на протилежний (при відбиванні хвильова функція може лише множитись на константу, але оскільки двократне відбивання є тотожним перетворенням $\sigma^2=E$, то ця константа $=\pm 1$).

3. Молекула характеризується групою симетрії $C_{\infty v}$ – якщо молекула несиметрична відносно середини, тобто складається з різних атомів; якщо симетрична (однакові атоми) – група симетрії молекули $D_{\infty h}=C_{\infty v}\times C_i$.

Для таких молекул з'являється ще одна симетрія, а отже і характеристика електронних термів – g*-*u – *парність* (незмінний знак ψ) чи *непарність* відносно одночасної зміни знаку координат електронів в молекулі – внаслідок появи в двохатомній молекулі, що складається з однакових атомів центру симетрії відносно точки, що ділить надвоє лінію, яка з'єднує ядра. Гамільтоніан є інваріантним відносно такого перетворення, а оскільки оператор цього перетворення комутує як з гамільтоніаном, так і з оператором орбітального моменту, то терми можна також характеризувати і за їхньою парністю. Якщо $\psi\to\psi$, відповідний стан g – парний, якщо $\psi\to-\psi$ – стан u – непарний (напр., Π_g, Δ_u). Зазначимо, що таке перетворення *не є* інверсією координат *всіх* частинок!

4. Емпірично встановлено, що в переважній більшості випадків *нормальний* (основний) електронний стан молекули є повносиметричним – тобто електронна хвильова функція інваріантна щодо всіх перетворень симетрії молекули. Оскільки для цього стану, як правило, і спін $S=0$, то основним термом звичайно є $^1\Sigma^+$, а для молекул з двох однакових атомів – $^1\Sigma_g^+$. Відомі виключення – молекули O_2 (основний стан $^3\Sigma_g^-$) та NO ($^2\Pi$).

Наведені симетрійні властивості характеризують *електронні* терми і є спільними (однаковими) для всіх обертальних термів, що відносяться до одного електронного. Вказані перетворення симетрії не торкались змін координат *ядер*.

5. Стани молекули характеризуються ще і поведінкою щодо *інверсії* - тобто одночасної зміни знаку координат всіх *електронів і ядер* – відповідно, є терми *додатні* ($\psi\to\psi$, тобто хвильова функція не змінює знак при такому перетворенні) і *від'ємні* ($\psi\to-\psi$, змінює знак). Позначення – $^{\kappa}\Lambda_{\Omega}^{\pm}$, тут $\Omega=\Lambda+S$.

Зауважимо, що відповідна термінологія дещо заплутана – однакові позначення відображають різні симетрійні властивості – наприклад, потрібно не плутати однакові позначення (±) щодо $\Lambda^{\pm}$ і $\Sigma^{\pm}$ (див. вище).

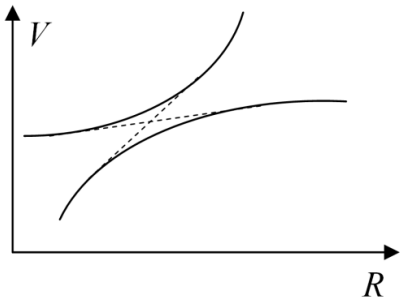
Додатність/від'ємність для Σ-термів потрібно розглянути окремо. Перш за все, всі компоненти мультиплету кожного даного терма мають один знак, бо при інверсії спін «ні при чому» - це перетворення лише координат частинок, спінова частина хвильової функції залишається без змін. Хвильова функція молекули – добуток електронної функції на функцію ядер; можна показати [1], що знак обертальних компонент Σ^+-терма визначається множником $(-1)^K$ ($K=2n$ – парне, терми додатні, $K=2n+1$ – непарне – від'ємні); для Σ^--термів – навпаки: знак терма визначається множником $(-1)^{K+1}$. (K – число повного моменту імпульсу молекули, що включає в себе орбітальний рух електронів та обертальний момент ядер, $K\geq\Lambda$).

6. Ще один вид симетрії – зміна знаку хвильової функції ψ при зміні знаку координат лише *ядер* - відповідно – «симетрія» чи «антисиметрія» відносно зміни знаку координат ядер. Цей вид симетрії тісно пов'язаний з парністю і знаком терма (зміні знаку координат електронів і ядер): зміна знаку координат ядер (їх перестановка) еквівалентна зміні знаку координат всіх частинок (електронів і ядер) - тобто інверсії – і подальшій зміні знаку координат електронів. Тобто, якщо терм парний й додатний $(\Lambda_g^+)_s$ - то він симетричний щодо ядер (хвильова функція не змінює знак при зміні знаку координат ядер); те ж саме – якщо терм непарний і від'ємний $(\Lambda_u^-)_s$; якщо ж терм парний і від'ємний або непарний і додатній - то він антисиметричний відносно ядер

$(\Lambda_g^-, \Lambda_u^+)_{as}$. Тобто добутком будь-яких двох з вказаних елементів є третій. Аналогія – добуток будь-яких двох елементів з трьох – I, C_2, σ_h – є третім елементом з вказаної сукупності (див. п.2.2).

7. Електронні терми двоатомної молекули як функцій параметра – відстані R між ядрами – можна зображати графічно. При цьому постає питання перетину кривих, що відповідають різним термам (див. рис.).

Можна показати, що *перетинатись можуть лише терми різної симетрії; перетин термів однакової симетрії неможливий.* (теорема *Вігнера-Неймана*, детальніше див. [1]). В даному випадку під симетрією терма розуміються всі можливі види симетрії – обертання навколо осі, відбивання в площинах, інверсія, перестановки електронів, та ін. Для двоатомної молекули мова, зокрема, може йти про терми з різним Λ, різної парності чи мультиплетності.



Це твердження є результатом загальної квантовомеханічної теореми, справедливої для випадків, коли гамільтоніан системи містить деякий параметр, внаслідок чого і його власні значення є функціями цього параметра.

В термінах теорії груп вимога перетину термів формулюється звичайно у вигляді:

Терми можуть перетинатися, якщо вони відносяться до різних незвідних представлень групи симетрії гамільтоніана системи.

Для *багатоатомних молекул* будь-які два терми можуть перетинатися – і при однаковій, і при різній симетрії, – бо там енергія термів залежить від двох і більше параметрів, отже, рівняння умов перетину можна задовольнити при будь-якій симетрії термів.

1.2. Коливна і обертальна енергії двоатомних молекул [1].

1. *Синглетні терми S=0.* Як зазначалось вище, для аналізу зручно застосовувати адіабатичне наближення (наближення Борна-Опенгеймера). Воно полягає в тому, що, враховуючи повільний рух ядер, та швидкий – електронів, можна замість одного складного рівняння записати систему двох рівнянь, яку в загальному випадку розв'язати легше. А саме - спочатку знаходяться електронні рівні енергії при нерухомих ядрах як функції відстані між останніми, а далі розглядається рух ядер в певному заданому електронному стані; при цьому ядра розглядаються як частинки, потенціал взаємодії яких описується законом $U_n(R)$, де U_n - електронний терм.

$$H(R,r)=T_l(R)+T_e(r)+V(R,r) \qquad (1.1)$$

Тут $\{R_I\} = R$ - набір координат ядер, $\{r_i\} = r$ - електронів, $V(R,r)$ описує взаємодію ядер з ядрами, електронів з електронами, електронів з ядрами.

Таким чином, спочатку розв'язується рівняння для електронів:

$$(T_e(r) + V(R,r))\varphi_n(R,r) = U_n(R)\varphi_n(R,r) \qquad (1.2)$$

і знаходяться електронні терми $U_n(r)$, що залежать від R як від параметра; далі, при певних наближеннях, розв'язується рівняння для ядер:

$$(T_I(R) + U_n(R))\Phi_n(R) = E_n(R)\Phi_n(R) \qquad (1.3)$$

Тобто ядра рухаються в полі електронного потенціалу $U_n(R)$; загальна функція $\Psi = \varphi_n(R,r)\Phi_n(R)$, знайдені значення енергії – $E_n(R)$.

Рух молекули складається з поступального переміщення молекули як цілого (в даному випадку він нас не цікавить) і з руху ядер відносно їхнього центру інерції. Останній можна розділити на коливальний та обертальний, – але лише при *малих* коливаннях (так що це задача про гармонічний осцилятор) відносно положення рівноваги (мінімум кривої $U_n(R)$), і «не різких» обертальних рухах (що характеризуються невеликими значеннями квантових чисел – обертального K (число повного моменту), та коливального v – тобто для *слабо збуджених станів молекул*, що лежать відносно невисоко над основним рівнем). Тоді:

$$E = E_e + E_v + E_r \qquad (1.4)$$

де E_e - електронна енергія ($U_n(R)$), E_v - коливальна, E_r - ротаційна (обертальна);

$$E_v = \hbar\omega_m(v + 1/2); \qquad (1.5)$$

(ω_m – частота малих коливань відносно положення рівноваги, v – коливальне квантове число).

При таких наближеннях (формі кривої U_n) $\omega_e \sim 1/\sqrt{M}$; тому і інтервали між коливальними рівнями $\Delta E_v \sim 1/\sqrt{M}$:

$$\Delta E_v = \left(\hbar\omega\left(v' + 1/2\right) - \hbar\omega\left(v'' + 1/2\right)\right) \sim 1/\sqrt{M}\ .$$

Обертальна енергія:

$$E_r = B_m K(K+1); \qquad (1.6)$$

тут $B(R) = \hbar^2 / 2MR^2 = \hbar^2 / 2I$, B - *ротаційна стала*, B_m – її значення в мінімумі кривої потенціальної енергії $U_n(R)$, I - момент інерції молекули; M – маса ядра, K – число повного моменту імпульсу молекули.

Інтервали ΔE_r між обертальними рівнями містять в знаменнику момент інерції, тобто пропорційні $1/M$. Для інтервалів між електронними рівнями

ΔE_v взагалі немає залежності від маси M. Оскільки параметром теорії двоатомних молекул є відношення m/M (m - маса електрона), то $\Delta E_e >> \Delta E_v >> \Delta E_r$. Тобто коливний рух ядер розщеплює електронні терми на порівняно близькі коливальні рівні, а ці рівні, в свою чергу, розщеплені на ще більш тонку структуру обертальних рівнів.

При подальших наближеннях (і для вищих збуджених станів) поділ енергії на незалежні коливну і ротаційну частини виявляється вже неможливим, з'являються коливально-ротаційні члени, що містять одночасно K та v.

2. Мультиплетні терми S≠0. У нульовому наближенні, коли, зокрема, повністю знехтувано релятивістськими ефектами, енергія молекули не залежить від напряму спіна (спін «вільний»), і це приводить до $(2S+1)$-кратного виродження рівнів. В ненульовому наближенні, при врахуванні релятивістських ефектів, спін вже не є «вільним», виродження знімається, а енергія залежить від величини проекції спіна на вісь молекули. Це є результатом взаємодії *спін-вісь*; як і в атомах, основною при цьому є взаємодія спінів з орбітальним рухом електронів. (Крім взаємодії S-Λ та S-S є ще взаємодія Λ та S з обертанням (K), але вона мала і актуальна лише для $S=1/2$).

Класифікація молекулярних рівнів при цьому суттєво залежить від відносної ролі, яку відіграють взаємодія спіна з орбітальним рухом, з одного боку, та обертання молекули – з іншої. Роль останнього характеризується відстанями ΔE_r між сусідніми обертальними рівнями. Відповідно, розглядаються два граничні випадки (*Hund*): *a*/ енергія взаємодії *спін–вісь* велика у порівнянні з ΔE_r, та *b*/ – мала. Частіше зустрічається випадок *a*/, крім Σ-термів, де реалізується випадок *b*/, оскільки для цих термів взаємодія спін-вісь слаба (Λ=0). Крім того, випадок *b*/ зустрічається в легких молекулах, де момент інерції малий, тобто великою є відстань ΔE_r. Реалізуються, звичайно, і проміжні між *a*/ та *b*/ випадки.

Випадок a/. Терми характеризуються подібно до атомних; крім проекції Λ орбітального моменту є проекція спінового моменту - Σ (не плутати з *термом* Σ, тобто коли Λ=0! – як в атомах: S - позначення спіна та S-терма (L=0)).

Σ = $+S...-S$; вважаємо, що Σ додатна, якщо проекція спіна співпадає з напрямом орбітального моменту щодо осі (бо $\Lambda=|L_z|$).

Повний момент імпульсу електронів щодо осі молекули Ω=Λ+Σ. Він пробігає значення від Λ+Σ до Λ–Σ, тобто електронний терм зі значенням Λ розщеплюється на $2S+1$ терм, що відрізняються значеннями Ω; – як і в атомах, це називається «тонкою структурою» або «мультиплетним розщепленням» електронних рівнів.

Приклад позначень: ${}^{2S+1}\Lambda_\Omega : {}^2\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{3/2}$. (дублет, $\Sigma = \pm 1/2$).

Врахувавши рух ядер, можна отримати коливну та обертальну структуру кожного з цих електронних термів. При цьому обертальні рівні характеризуються числом J – повний момент молекули, що включає в себе орбітальний і спіновий момент електронів, і обертальний момент ядер: $J \geq \Omega$ (зр. з $K \geq \Lambda$ – тобто J – узагальнення числа K при врахуванні спіна).

В результаті для енергії рівнів молекули можна наближено отримати:

$$E = U_e + A_e\Omega + \hbar\omega_e\left(v + 1/2\right) + B_e\left[J\left(J+1\right) - 2\Omega^2\right] \qquad (1.7)$$

(A_e, B_e – сталі для даного (нерозщепленого по Σ) електронного терма).

Зокрема можна показати, що для Σ-термів в першому наближенні взаємодія *спін-вісь* не призводить до розщеплення по спіну, тобто має місце випадок *b*).

Випадок b/. Тут ефекти обертання домінують над мультиплетним розщепленням ($\Delta E_r >> \Delta E_{S_z}$); тому спочатку потрібно розглянути ефекти обертання, нехтуючи взаємодією *спін-вісь*, а вже потім розглянути цю взаємодію як збурення.

У молекули з «вільним» спіном зберігається не лише повний момент ***J***, а й сума ***K*** орбітального моменту електронів і обертального моменту ядер: $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{K}+\boldsymbol{S}$, $|K-S| \leq J \leq |K+S|$

Включення взаємодії спін-вісь приводить до розщеплення кожного терма на $2S+1$ (чи $2K+1$, якщо $K < S$).

В результаті для енергії рівнів молекули в цьому випадку в першому наближенні можна отримати:

$$E = U_e + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e\left(K\left(K+1\right)\right) + A_e\Lambda\frac{\left(J-S\right)\left(J+S+1\right)}{2K\left(K+1\right)} \qquad (1.8)$$

Таким чином: *випадок a*/ - кожний електронний терм розщеплюється в результаті взаємодії спін-вісь на $2S+1$ рівень, а цей кожний, в свою чергу, має тонку коливальну і обертальну структуру; *випадок b*/ - кожен електронний терм має тонку коливальну і обертальну структуру, в свою чергу кожен обертальний рівень в результаті взаємодії спін-вісь має тонку структуру - розщеплення по спіну на $2S+1$ компоненту.

При цьому для Σ-термів ($\Lambda=0$) розщеплення немає (див.(1.8).

Особливим випадком є *дублетні* ${}^2\Sigma$-терми. Згідно з теоремою Крамерса, в системі частинок з повним спіном $S=1/2$ двократне виродження залишається навіть при повному врахуванні релятивістських ефектів (або, інакше – ніяка симетрія електричного поля не зніме двократне виродження стану в сис-

темі з півцілим спіном). Тому $^2\Sigma$-терми залишаються нерозщепленими при врахуванні взаємодій *спін-вісь* чи *спін-спін* в будь-якому наближенні.

Розщеплення (зняття виродження) можна було би отримати при врахуванні релятивістської взаємодії спіна з обертанням молекули, хоча ефект і дуже малий. Оператор цієї взаємодії $\gamma \boldsymbol{KS}$, S=½; J=K±½. Тоді отримаємо:

$$E=U_e+\hbar\omega_e(v+½)+B_e K(K+1) \pm (\gamma/2)(K+½) \qquad (1.9)$$

Випадки c/ та d/. Крім крайніх випадків *a*/ та *b*/ та проміжних між ними існують і інші типи зв'язку. Виникнення числа Λ обумовлено, зрештою, електричною взаємодією атомів в молекулі, що призводить до аксіальної симетрії задачі про визначення електронних термів (про цю взаємодію говорять як про зв'язок «орбітальний момент – вісь»). Мірою цієї взаємодії є відстані між термами з різними значеннями Λ. До цього вважалось, що ця взаємодія настільки сильна, що ці відстані великі як у порівнянні з інтервалами мультиплетного розщеплення , так і у порівнянні з інтервалами обертальної структури термів.

Але є і протилежні випадки – взаємодія «орбітальний момент - вісь» мала чи порівняна з іншими ефектами (взаємодіями). Тоді число Λ втрачає зміст, оскільки проекція орбітального моменту на вісь не зберігається.

Якщо взаємодія «орбіта–вісь» набагато менша від взаємодії «спін-орбіта», то кажуть про випадок *c*/. Він реалізується в молекулах, що містять атом РЗМ (рідкоземельний) - тобто в системі є *f*-електрони з нескомпенсованим моментом; їхня взаємодія з віссю молекули слаба завдяки глибокому розміщенню *f*-електронів в атомі.

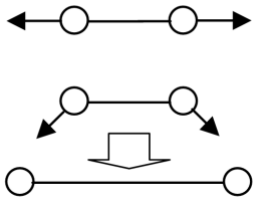
Якщо взаємодія «орбіта–вісь» набагато слабша порівняно з інтервалами обертальної структури – реалізується випадок *d*/. Цей випадок зустрічається для високих обертальних рівнів (великих J) в найлегших молекулах (H_2, He_2). Такі терми характеризуються наявністю в молекулі сильно збудженого електрона, який настільки слабко взаємодіє з рештою електронів («каркасом» молекули), що його орбітальний момент не квантується відносно осі молекули (тоді як «каркас» має певне $\Lambda_{карк}$ відносно осі).

Крім РЗМ-молекул, випадок *c*/ реалізується при зростанні R – відстані між ядрами – тоді взаємодія атомів між собою, тобто взаємодія «орбіта–вісь» ослаблюється, так що домінує взаємодія «спін–орбіта» в атомах. Це треба мати на увазі при співставленні електронних термів молекули і станів атомів при $R \to \infty$; зокрема, виникає питання співставлення значень J_1, J_2 - повних моментів атомів і значення квантового числа Ω молекули.

2. Коливальні терми. Коливання багатоатомних молекул. Класифікація коливань

2.1. Коливання молекул. Нормальні координати. Нормальні моди

Для багатоатомних молекул при застосуванні теорії груп перш за все провадиться симетрійна класифікація електронних термів - тобто рівнів енергії при заданому положенні ядер; вони класифікуються за незвідними представленнями точкової групи симетрії даної конфігурації (якщо молекула нелінійна – *не неперервної*; якщо ж лінійна – двохатомна, наприклад – то за однією з неперервних груп).



Щодо *коливань* двохатомної молекули – то їх класифікація досить тривіальна, оскільки коливання двоатомної молекули *не змінюють* початкову симетрію (симетрію рівноважних положень).

Не набагато складніша ситуація в триатомних молекулах (з однакових атомів) – про довільних зміщеннях всі три ядра лежать в площині, і, отже симетрія щодо площини зберігається.

Для *багатоатомних молекул* симетрійний аналіз коливань є суттєво важливішим та інформативнішим. В загальному випадку коливання багатоатомної молекули (тобто зміщення атомів з положення рівноваги) змінюють початкову симетрію, тому, як правило, коли говорять про «групу симетрії молекули», то мають на увазі симетрію рівноважних положень (рівноважна конфігурація ядер), поняття якої не втрачає змісту і при малих коливаннях ядер; отже, зберігається і симетрія електронного рівня.

Але і для багатоатомних молекул справедливе емпіричне правило: хвильова функція основного електронного стану характеризується повною симетрією – вона інваріантна по відношенню до всіх елементів групи симетрії молекули, тобто відноситься до повносиметричного (одиничного) представлення групи симетрії молекули.

Розглянемо загальний випадок коливань – спочатку

а) з *класичної точки зору*:

Нехай є багатоатомна молекула, яка складається з N атомів, які знаходяться в полі потенціалу, що має мінімум при рівноважних положеннях. При розкладі енергії в ряд обмежимося квадратичними по координатам членами (гармонічне наближення). Кількість всіх координат $3N$: $q_1 ... q_{3N}$, де введено позначення:

$$x_1 y_1 z_1 = q_1, q_2, q_3; \quad x_2 y_2 z_2 = q_4, q_5, q_6; \ldots \; x_N y_N z_N = q_{3N-2}, q_{3N-1}, q_{3N};$$

$x_i = X_i - X_{i0}$ (або ж q_i) – компоненти векторів зміщень частинок від їхніх положень рівноваги $\boldsymbol{X_0}$.

Тоді енергія системи частинок, що коливаються з малими амплітудами:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i,k} m_{ik}\dot{q}_i\dot{q}_k + \frac{1}{2}\sum_{i,k} k_{ik}q_iq_k = T + V \tag{2.1}$$

Взагалі $V=V_0+V_{ik}$, але для потенціальної енергії рівноважних положень V_0 можна прийняти $V_0=0$. Відповідним лінійним перетворенням $q_i = \sum_k A_{ik} Q_k$ (див.[13]) можна виключити з (2.1) координати, що відповідають поступальному і обертальному руху молекули, а $3N-6$ коливальних координат вибрати так, щоб квадратичні форми в (2.1) перетворились у суми квадратів. Нормуючи їх так, щоб у виразі для кінетичної енергії всі коефіцієнти були рівні 1 (тобто вибираючи $Q \sim \sqrt{m}\cdot q$), маємо коливальну енергію у вигляді:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha} \omega_\alpha^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2 \tag{2.2}$$

тут ω_α – *власні* частоти, що відповідають *нормальним* коливальним координатам $Q_{\alpha i}$; одній ω_α відповідають кілька нормальних координат (точніше, кільком нормальним координатам $Q_{\alpha i}$ відповідає одна ω_α, певної кратності), якщо ж кожній нормальній координаті Q_α відповідає одна частота ω_α, то:

$$E = \frac{1}{2}\left(\sum_{\alpha}\left(\dot{Q}_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2\right)\right) \tag{2.3}$$

Вираз (2.2) для енергії молекули повинен бути інваріантним по відношенню до перетворень симетрії. Тобто, при всякому перетворенні, що відноситься до точкової групи симетрії молекули, нормальні координати $Q_{\alpha i}$, $i = 1,2 \ldots s_\alpha$ з кожним даним α, перетворюються лінійно одна через одну, причому так, що сума квадратів $\sum_i Q_{\alpha i}^2$ залишається незмінною.

Як відомо, функція Лагранжа $L=T-V$; запишемо рівняння Лагранжа:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\alpha}\right) = \frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} \tag{2.4}$$

Або, врахувавши (2.3):

$$\ddot{Q}_\alpha + \omega_\alpha^2 Q_\alpha = 0 \tag{2.5}$$

Тобто для нормальних координат рівняння руху розпалось на $3N$ незалежних рівнянь для гармонічного осцилятора. Його розв’язки:

$$Q_\alpha = C_\alpha \cos(\omega_\alpha t + \varphi_\alpha) \tag{2.6}$$

або ж, врахувавши зв'язок між Q та q:

$$q_i = \sum_\alpha A_{i\alpha} C_\alpha \cos(\omega_\alpha t + \varphi_\alpha) \tag{2.7}$$

Коливання, при якому лише одна нормальна координата Q_β відмінна від нуля, називається ***нормальною модою***:

$$q_i = A_{i\beta} C_\beta \cos(\omega_\beta + \varphi_\beta) \qquad (\beta - \textit{мода}) \tag{2.8}$$

і всі зміщення (координати) q_i змінюються з частотою ω_β.

Молекула як коливальна система характеризується $3N-6$ ступенями вільності. В загальному випадку коливальні зміщення є суперпозицією всіх нормальних мод, кожне з яких характеризується своєю частотою ω_α.

Тепер те ж саме розглянемо

б) *квантовомеханічно*:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{3N}\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N}\omega_k^2 Q_k^2 = \sum_{k=1}^{3N} H_k \tag{2.9}$$

Якщо $\psi_{n_k}(Q_k)$ – власна функція гамільтоніана H_k з енергією ε_{n_k}, то власні функції Ψ_n гамільтоніана H:

$$\psi_n = \prod_k \psi_{n_k}(Q_k) \tag{2.10}$$

Це видно з того, що

$$H\psi_n = \sum_k H_k \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \sum_k \varepsilon_{n_k} \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \sum_k \varepsilon_{n_k} \psi_n \tag{2.11}$$

При цьому

$$E_n = \sum_k \varepsilon_{n_k} \tag{2.12}$$

тут $\varepsilon_{n_k} = (n_k + 1/2)\cdot\hbar\omega_k$ – енергія моди з частотою ω_k і n_k квантами збудження.

Розв’язки задачі про квантовий гармонічний осцилятор:

$$\psi_{n_k} = C_{n_k} H_{n_k}(\mu_k Q_k)\, exp\left(-\tfrac{1}{2}\mu_k^2 Q_k^2\right) \tag{2.13}$$

H_{n_k} – поліном Ерміта порядку n, C_{n_k} – нормувальний множник, $\mu_k = (\omega_k/\hbar)^{\frac{1}{2}}$.

Основний коливальний стан визначається набором квантових чисел n_k, що відповідають числам квантів збудження для кожної з мод. Хвильова функція цього стану

$$\psi(n_1 n_2 n_3 \ldots . n_{3N-6}) = B\prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k)\, exp\left(-\tfrac{1}{2}\mu_k^2 Q_k^2\right) \tag{2.14}$$

Повна енергія:

$$E_n = \sum_k \left(n_k + 1/2\right)\cdot\hbar\omega_k \tag{2.15}$$

В основному стані молекули всі $n_k = 0$, і оскільки $H_0(\mu_k Q_k)$ є константою, функції $\psi(0,0 \ldots 0)$ є інваріантом, і, таким чином, для всіх молекул основний стан перетворюється за повносиметричним представленням.

Нижчі збуджені стани – це стани, в яких збуджена єдина мода з єдиним квантом: $n_k = 1$, всі $n_i = 0$ при $k \neq i$. Це ***фундаментальні*** або ***одноквантові*** стани (моди), в класичному розгляді їм відповідають ***нормальні*** моди. Симетрія ***фундаментальних*** мод – симетрія $H_1(\mu_k Q_k)$, а оскільки $H_1(x) \sim x$, вона відповідає симетрії набору нормальних координат Q_k, які перетворюються за представленням $T^{(\alpha)}$ розмірності s_α:

Іншими словами, *нормальні координати, що відносяться до кожної власної частоти коливань молекули, реалізують деяке незвідне представлення групи симетрії молекули;* кратність частоти ω_α визначає розмірність представлення $T^{(\alpha)}$.

Отже, за відсутності випадкового виродження, кожній частоті ω_α можна приписати індекс деякого незвідного представлення $T^{(\alpha)}$ групи G, і їй буде відповідати s_α лінійно незалежних коливальних мод. Всього буде $3N-6$ нормальних мод (фундаментальних станів); їхні енергії – $\hbar\omega_\alpha$, ступінь виродження – s_α.

Відмінність між цією класифікацією нормальних коливань (фундаментальних мод) і загальною квантовомеханічною задачею класифікації власних функцій гамільтоніана полягає в тому, що загальна кількість нормальних мод $3N-6$, а число власних функцій в загальному випадку нескінченне.

При застосуванні класичних методик коливальної спектроскопії – інфрачервоного поглинання (ІЧ) та комбінаційного (або ж *раманівського*) розсіяння світла (КРС) зазвичай мають справу саме з такими коливальними модами.

Таким чином, оскільки для молекули, що характеризується певною симетрією, кінетична і потенціальна енергія не змінюються при операціях симетрії, а власні функції (коливальної частини) гамільтоніана можна класифікувати за незвідними представленнями відповідної групи симетрії, і може мати місце виродження з кратністю, що дорівнює розмірності цих представлень, то для аналізу коливань молекули можна застосувати викладені в п.2.10 загальні положення щодо симетрійних властивостей квантової системи, та відповідні результати. Роль власних функцій системи в даному випадку відіграють нормальні координати. І навіть не відіграють, а *є* ними, оскільки хвильові функції фундаментальних мод є поліномами Ерміта першого порядку, а вони пропорційні Q_α.

Нормальні координати Q_α можна класифікувати за незвідними представленнями групи симетрії гамільтоніана, і для представлення $T^{(\alpha)}$ розмірності s_α буде існувати набір лінійно-незалежних нормальних координат з однаковою частотою коливань (див. Додаток).

Збігання частот, що відповідають *різним* незвідним представленням є надзвичайно малоймовірним.

Оскільки фізичні нормальні координати є дійсними величинами, то два комплексно спряжені представлення відповідають одній власній частоті вдвічі більшої кратності.

Правила відбору для гармонічного осцилятора визначаються матричними елементами переходу (оператор $e\hat{x}$) типу: $x_{nm} = \langle \psi_n | x | \psi_m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \hat{x} \psi_m dx$. Використовуючи рекурентні співвідношення між H_{n_k}, H_{m_k}, можна отримати, що $x_{nm} \neq 0$ при $m = n \pm 1$, тобто зі стану n можливі переходи лише у сусідні $(n \pm 1)$ стани.

Взагалі з коливанням можуть бути пов'язані процеси з участю більш ніж одного кванта: $n\hbar\omega_i$ (*обертони* – поглинання n однакових квантів), або комбінації з одночасним поглинанням одного чи кількох квантів різних типів коливань $n\hbar\omega_i + m\hbar\omega_k$ (*складені тони*). Це є наслідком ангармонічності коливань та їхньої взаємодії; в результаті вищенаведене правило відбору порушується і такі процеси (переходи) стають можливими. Відповідні хвильові функції визначаються як добутки хвильових функцій основних рівнів (поліноми Ерміта першого порядку). Наприклад, для n-рівня i-нормального коливання, хвильова функція $\psi(nQ_i)$ перетворюється як $[\psi(Q_i)]^n$. Для складеного тону $n\hbar\omega_i + m\hbar\omega_k$ відповідно: $\psi(nQ_i + mQ_k) = [\psi(Q_i)]^n [\psi(Q_k)]^m$. (див. III,п.2.4).

Викладені симетрійні міркування дозволяють прокласифікувати власні коливання молекули без того, щоб розв'язувати складну задачу коректного визначення її нормальних координат. Для цього треба знайти представлення, що реалізується одразу всіма нормальними координатами (так зване *повне коливне представлення*) і, оскільки воно звідне, розкласти його на незвідні і тим самим визначити кратність власних частот і властивості симетрії відповідних коливань.

Може виявитись, що якесь незвідне представлення зустрічається в розкладі більше одного разу – це означає, що є кілька різних частот однакової кратності з коливаннями однакової симетрії. При знаходженні повного коливного представлення враховується, що характери представлень інваріантні

відносно лінійного перетворення функцій базису. Тому, щоб їх обчислити, в якості функцій базису можна скористатись не нормальними координатами, а просто компонентами q_i векторів зміщень ядер від їх положень рівноваги.

Додаток

Коливальний стан системи визначається набором квантових чисел n_k, що відповідають числам квантів збудження для кожної з мод. Хвильова функція цього стану

$$\psi(n_1 n_2 n_3 \ldots . n_{3N-6}) = B \prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k)\, exp\left(-\frac{1}{2}\mu_k^2 Q_k^2\right) = \\ = B \prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k)\, exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{k'} \mu_{k'}^2 Q_{k'}^2\right)$$

(тут виключено 6 мод з нульовими частотами – трансляційні та ротаційні).

Вводячи більш детальні позначення, покажемо, що $exp(\ldots)$ в цьому виразі є інваріантом щодо перетворень групи симетрії гамільтоніана:

$$\sum_k \mu_k^2 Q_k^2 = \frac{1}{\hbar}\sum_k \omega_k Q_k^2 = \frac{1}{\hbar}\sum_\alpha \sum_{p=1}^{m_\alpha} \omega_{\alpha p} \sum_{i=1}^{s_\alpha} Q_{\alpha p i}^2$$

(α – індекс незвідного представлення, *i* – індекс рядка цього представлення, *p* – індекс для розрізнення різних частот з однаковим індексом α. Враховано, що для кожної частоти $\omega_{\alpha p}$ є набір s_α координат, позначених індексом *i*).

Далі, дія операції симетрії на координату $Q_{\alpha p i}$:

$$Q'_{\alpha p i} = \hat{T} Q_{\alpha p i} = \sum_j T_{ij}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j}$$

$$\sum_i (Q'_{\alpha p i})^2 = \sum_i \sum_{jk} T_{ij}^{(\alpha)} T_{ik}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j} Q_{\alpha p k} = \sum_j (Q_{\alpha p j})^2$$

оскільки перетворення *T* є ортогональним (унітарним і дійсним). Тут враховано, що $r_j^{'} = \sum_{i=1}^{s} T_{ji}\, r_i$. Отже, експонента є інваріантом, і симетрія ψ визначається симетрією поліномів Ерміта.

В основному стані молекули всі $n_k = 0$, і оскільки $H_0(\mu_k Q_k)$ є константою, функції $\psi(0{,}0 \ldots 0)$ є інваріантом, і, таким чином, для всіх молекул основний стан перетворюється за повносиметричним представленням.

Нижчі збуджені стани – це стани, в яких збуджена єдина мода з єдиним квантом: $n_{\alpha_1 p_1} = 1$, всі $n_{\alpha p} = 0$ при $\alpha_1 p_1 \neq \alpha p$; Це *фундаментальні* стани, їх симетрія – симетрія $H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1})$, а оскільки $H_1(x) \sim x$, вона відповідає симетрії набору нормальних координат $Q_{\alpha_1 p_1}$ з фіксованим $\alpha_1 p_1$, та $i = 1{,}2, \ldots s_\alpha$, які перетворюються за $T^{(\alpha)}$.

Тому всього буде $3N$-6 фундаментальних станів, які позначаються так, як і нормальні моди; їхні енергії – $\hbar\omega_{\alpha p}$, ступінь виродження – s_α.

Збуджені стани, в яких збуджено дві і більше нормальні моди з різними частотами, називаються *комбінаційними* рівнями, а стан в яких збуджена одна мода, але більш ніж одним квантом – *обертонними* рівнями.

Наприклад, простий комбінаційний рівень, для якого $n_{\alpha_1 p_1} = 1$, $n_{\alpha_2 p_2} = 1$, а всі інші $n_{\alpha p} = 0$, характеризується хвильовою функцією з симетрією

$H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1 i}) \cdot H_1(\mu_{\alpha_2 p_2} Q_{\alpha_2 p_2 j})$, тобто з симетрією добутку відповідних нормальних координат $Q_{\alpha_1 p_1 i} \cdot Q_{\alpha_2 p_2 j}$, що відповідає прямому добутку представлень $T^{(\alpha_1)} \otimes T^{(\alpha_2)}$. Такі прості комбінаційні рівні можна позначити добутками представлень, які взагалі можуть бути звідними (це є приклад «випадкового виродження»), але виродження яких знімається при врахуванні ангармонізму коливань (власне, врахуванні ангармонічних членів у виразі для потенціалу) – і отриманий набір станів відповідає, як і звичайно має бути, незвідним компонентам прямого добутку. Наприклад, для NH_3, якщо обидва дублети E однократно збуджені, то $E \otimes E = A_1 \otimes A_2 \otimes E$, і до цього ж призводить врахування ангармонізму – 4-кратно вироджений рівень розпадається на три.

Для обертонів ситуація дещо складніша – бо стани *не* перетворюються просто як прямий добуток представлень. Наприклад, якщо $Q_{\alpha p_1}$ та $Q_{\alpha p_2}$ - дві вироджені координати дублета з енергією $\hbar\omega_{\alpha p}$, то для збуджених станів з енергією $2\hbar\omega_{\alpha p}$ можна утворити лише три функції $H_2(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1})$, $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2}) \cdot H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2}), H_2(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2})$, а не чотири – оскільки добутки $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2}) H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha\alpha p_2})$ та $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1}) H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1})$ – ідентичні. Тобто, взагалі, обертони, що визначаються двократним збудженням нормальної моди з симетрією $\Gamma^{(\alpha)}$ не описуються просто прямим добутком $T^{(\alpha)} \otimes T^{(\alpha)}$, як для комбінаційних рівнів. Залишаються лише функції, симетричні щодо пари індексів, що приводить до так званого *симетризованого* добутку представлень, характер якого для елемента G_a (виведення див.[3]):

$$\chi_{сим}^{(\alpha\times\alpha)}(G_a) = \frac{1}{2}[\chi^{(\alpha)}(G_a)]^2 + \frac{1}{2}\chi^{(\alpha)}({G_a}^2)]$$

(зр. з правилами відбору для комбінаційного розсіяння, див. далі, п.2.3).

В загальному випадку симетрія вищих обертонів визначається відповідним симетризованим ступенем представлення основного тону [3].

2.2. Порядок побудови повного коливного представлення

Як зазначалось вище, повним коливним представленням називається представлення, що реалізується всіма коливальними координатами[1]. Тобто в $3N$-мірному просторі всіх зміщень, маємо повне коливне представлення – $T^{(3N)}$ – як представлення групи G; воно є звідним, і його потрібно розкласти на незвідні. Нормальні зміщення з однаковою нормальною частотою утворюють базис незвідного представлення $T^{(\alpha)}$:

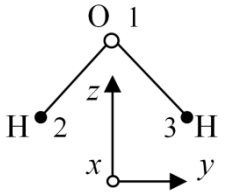
$$T^{(3N)} = \sum_{\alpha}^{\oplus} m_\alpha T^{(\alpha)} \tag{2.16}$$

$$m_\alpha = \frac{1}{g}\sum_G \chi^{(3N)}(G_\alpha)\,\chi^{(\alpha)}(G_\alpha)^* \tag{2.17}$$

[1] його ще називають *представленням всіх зміщень*.

Якщо для деякого α $m_\alpha > 1$, то в системі буде існувати m_α різних частот з одним індексом α, кожна з яких є набір s_α лінійно-незалежних нормальних координат.

Отже, потрібно знайти характери $\chi^{(3N)}$ повного коливного представлення $T^{(3N)}$. Для цього:



– *по-перше*, при обчисленні характеру деякого елементу G_α точкової групи G треба розглядати лише ті ядра, які (точніше, положення рівноваги яких) залишаються на місці при даній операції симетрії. Дійсно, якщо при, наприклад, повороті чи відбиванні G_α ядро 2 перемістилось у нове положення (див. рис.), де до цього було ядро 3 - то це означає, що при операції G_α зміщення ядра 2 перетворюється через зміщення ядра 3. Тобто у відповідних цьому ядру (тобто його зміщенню) рядках матриці G_{ik} не буде діагональних елементів і, отже, не буде вкладу в характер. А компоненти вектора зміщень ядра, положення рівноваги якого не змінюється операцією G_α, перетворюються лише одна через одну, так що їх можна розглядати незалежно від векторів зміщення інших ядер.

Нехай, наприклад, маємо 3-атомну молекулу води H_2O. Для цієї молекули існує елемент симетрії C_2 - поворот на кут π навколо осі z. При цьому атом кисню O залишається на місці, а атоми водню H міняються місцями. Матриця повороту на кут φ навколо осі z, як відомо, має вигляд:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (2.18)$$

Якщо φ=π, то матриця має вигляд $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, або ж і безпосередньо з малюнка видно, що $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to z$.

Тоді неважко записати загальну матрицю розмірності $3N=3\times3=9$, що задає перетворення координат для всіх трьох атомів молекули H_2O.

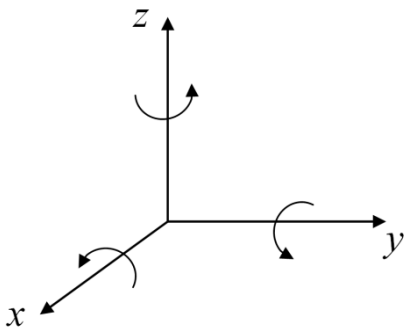
$$\begin{matrix} & (x'_1\ y'_1\ z'_1 & x'_2\ y'_2\ z'_2 & x'_3\ y'_3\ z'_3) \\ \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \end{matrix} \qquad (2.19)$$

Видно, що в загальний характер матриці повного коливного представлення не вносять вклад атоми, які при операції симетрії переходять в інші,

хоч і еквівалентні (з точки зору енергії) положення. Крім того, видно, що вклад в повне коливне представлення є $N_G \cdot \chi(G)$, де N_G – кількість ядер, що залишилися на місці при операції G_α, $\chi(G)$ – характер цієї операції (наприклад, $\chi = 2\cos\varphi + 1$.

Зазначимо, що матриця (2.19) є, взагалі кажучи, прямим добутком матриці перетворення полярного вектора (тут – повороту на π навколо осі z) та матриці перестановок (тут: $\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}$).

– *по-друге*: знайти характери операцій симетрії. Характер операції - характер матриці повороту (власного C або невласного S), або відбиття в площині, або інверсії, при дії операції симетрії на вектор. Але вектори є полярні і аксіальні; вони ведуть себе по різному при дії на них операцій симетрії, і в нашому випадку ці відмінності важливі. Розглянемо це конкретно.



Для нашої мети не обов'язково розглядати вектори загального виду; досить розглянути вектори, компоненти яких задають систему координат (це компоненти вектора, орієнтованого під кутом $\pi/4$ до всіх осей); компоненти аксіального вектора задаються відповідними поворотами (див. рис.). Крім того, можна повертати не вектор в фіксованій системі координат, а саму систему координат в протилежному напрямі. Тоді:

Поворот на кут φ (тут - навколо осі *z*; для осей *x*, *y* - аналогічно);

- перетворення координат для *полярного* вектора:

$$\begin{cases} x' = ax + by \\ y' = cx + dy \\ z' = z \end{cases} \quad a=\cos\varphi,\ b=-\sin\varphi,\ c=\sin\varphi,\ d=\cos\varphi$$

або ж відповідна матриця перетворень:

$$\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

Звідси слідує, що $\chi_{пол}(C) = 2\cos\varphi + 1$, тобто характер відповідного перетворення: $\chi_{пол}(C) = 2\cos\varphi + 1$.

- можна показати, що для *аксіального* вектора характер повороту такий же, як і для полярного: $\chi_{акс}(C) = 2\cos\varphi + 1$.

Зокрема, для повороту навколо осі z на 180^0:

$$\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}, \quad \Rightarrow \quad \chi(C{=}\pi) = -1.$$

Відбивання в площині (xy), перпендикулярній до осі z (σ_h):

-для *полярного* вектора (σ_h співпадає з площиною (xy)):

$$\begin{cases} x \to x \\ y \to y \\ z \to -z \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{пол}(\sigma_h) = 1$$

Аналогічно – і для площин σ_h, які співпадають з площинами (yz) (тут компонента xx змінює знак) та (xz), (змінює знак компонента y). Тобто, в будь-якому разі $\chi_{пол}(\sigma_h) = 1$.

-для *аксіального* вектора:

$$\begin{cases} x \to -x \\ y \to -y \\ z \to z \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{акс}(\sigma_h) = -1$$

У цьому випадку x- та y-компоненти змінюють знак, оскільки при відбиванні в площині (xy), перпендикулярній до осі z, змінився напрям обертання навколо осей x та y.

Аналогічно визначаються характери операції відбивання і для інших площин: $\sigma_h \perp x$ (компонента x не змінює знак), $\sigma_h \perp y$ (компонента y не змінює знак), а також і для σ_v, тобто $\sigma_v \in (xy) \equiv \sigma_h \perp y$ і т.п. Отже, в цілому $\chi_{акс}(\sigma_h) = -1$.

Для ***тотожного*** перетворення

$$\begin{cases} x \to x \\ y \to y \\ z \to z \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 3;$$

відповідно, $\chi^{(3N)} = 3 \cdot N$, тобто кількість ядер, що не змінюють свого положення, очевидно, дорівнює їх загальному кількості.

Для ***невласних поворотів*** (дзеркально-поворотних осей S_n):

- *полярний* вектор:

$S_n = C_n\sigma_h$, і відповідно для матриць:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{пол}(S) = 2\cos\varphi - 1$$

Цей результат можна отримати і «безпосередньо»: $S_n -$ це поворот+відображення в площині, перпендикулярній до поворотної осі z; «поворотна» частина не змінюється, а z-компонента міняє знак при відбиванні.

- *аксіальний* вектор:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{акс}(S) = -2\cos\varphi + 1$$

Інверсія (зміна знаку всіх координат):

- для *полярного* вектора: $\begin{cases} x \to -x \\ y \to -y \\ z \to -z \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{пол}(I) = -3$

- для *аксіального* вектора: $\begin{cases} x \to x \\ y \to y \\ z \to z \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_{акс}(I) = 3$

– *по-третє*: потрібно розкласти звідне повне коливне представлення на незвідні.

Серед $3N$ ступенів вільності молекули є 3 поступальні і 3 обертальні, що відповідають руху молекули як цілого - поступальному і обертальному. Для ізольованої молекули *цим ступеням вільності відповідає нульова частота* (немає коливань: коефіцієнт пружності такого зміщення нульовий). Тому для ізольованих молекул ці ступені вільності (тобто вклади в характери повного коливного представлення) треба виключити. (Для молекул в елементарній комірці *кристала* їх потрібно враховувати – це так звані *трансляційні* і *ротаційні* коливання).

Ці вклади в характери:

- *трансляції*: рух молекули як цілого характеризується *полярним* вектором (вектор руху центру мас), тобто для поворотів C_n характер $\chi_{tr}(C) = 2\cos\varphi + 1$, відповідно, для S_n: $\chi_{tr}(S) = 2\cos\varphi - 1$, для σ_h: $\chi_{tr}(\sigma_h) = 1$.

- *ротації*: обертальний рух характеризується *аксіальним* вектором (величини, що характеризують обертальний рух, є, як правило, добутком полярних векторів, тобто вектором аксіальним: $\bar{c} = \vec{a} \times \vec{b}$ (наприклад, момент імпульсу $\bar{L} = \vec{r} \times \vec{p}$), тобто характери для ротацій:

$\chi_{rot}(C) = 2\cos\varphi + 1, \quad \chi_{rot}(S) = -2\cos\varphi + 1, \quad \chi_{rot}(\sigma_h) = -1.$

Таким чином:

Характери, що відповідають операціям симетрії – для різного типу векторів:

$\chi_{акс}(C) = 2\cos\varphi + 1 = \chi_{пол}(C),$
$\chi_{акс}(S) = -2\cos\varphi + 1 = -(2\cos\varphi - 1) = -\chi_{пол}(S),$
$\chi_{акс}(\sigma) = -1 = -\chi_{пол}(\sigma)$
$\chi_{акс}(I) = 3 = -\chi_{пол}(I)$

Характери для власне *коливань* (без ротацій і трансляцій); це характери, що відповідають перетворенню полярного вектора.

$\chi(C) = N_c(2\cos\varphi + 1) - 2(2\cos\varphi + 1) = (N_c - 2)(2\cos\varphi + 1)$
$\chi(S) = N_s(2\cos\varphi - 1) - (2\cos\varphi - 1) - (-2\cos\varphi + 1) = N_s(2\cos\varphi + 1)$
$\chi(\sigma) = N_\sigma(+1) - (+1) - (-1) = N_\sigma$
$\chi(I) = N_I(-3) - (+3) - (-3) = N_I$
$\chi(E) = 3N_E - 6.$

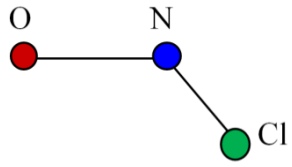
2.3. Симетрійний аналіз коливань конкретних молекул

У цьому розділі наведено типові приклади класифікації коливних станів молекул, а також сформульовано правила відбору для процесів раманівського розсіяння та ІЧ-поглинання.

1. Молекула NOCl.

Симетрія – C_s (m) - одна з найпростіших. Для позначення групи симетрії використовуємо позначення *Шенфліса* (в дужках – т.зв. *міжнародне* позначення).

Таку ж симетрію мають і всі інші триатомні нелінійні молекули, що складаються з різних атомів. Єдиний елемент симетрії в них – площина σ_h (яка лежить в площині молекули).



Еквівалентні точки, тобто точки, що переходять одна в одну при відповідній операції симетрії (тут їх дві); оскільки $\sigma_h \perp z$, то це точки x, y, z та $x, y, \bar{z}$.

C_s	E	σ_h	*правила відбору*
A'	1	1	x,y; R_z; x^2,y^2,z^2, xy; $x^2+y^2+z^2$; x^2y
A''	1	-1	z; R_x, R_y; yz, xz; xyz
$\chi^{(V)}$	3	1	
N	3	3	
$\chi^{(3N)}$	9	3	

Позначення представлень:

Одномірні позначаються літерами A, B з різними індексами (A', A'', A_1, A_2, B_1, B_2, A_g, A_u та ін., - літера та індекс означають симетрію/антисиметрію функцій координат (чи координат) щодо відповідного елемента, тобто щодо операції симетрії;

В цій групі A' – симетрія щодо σ_h, A''- антисиметрія - тобто функція базису відповідного представлення не змінює (x або y для A') чи змінює (z для A'') знак при відповідній операції симетрії (σ_h).

Двомірні представлення позначаються літерою E, *тримірні* – T або F, з відповідними індексами.

Важливими є симетрія/антисиметрія щодо операцій симетрії функцій типу x,y,z (компоненти полярного вектора), x^2,y^2,z^2; R_x,R_y,R_z (компоненти аксіального вектора) – ці функції є важливими для правил відбору в процесах ІЧ-поглинання та КРС (див. далі).

Квадратичні по координатам функції типу x^2,y^2,z^2, x^2+y^2, $x^2+y^2+z^2$, очевидно, симетричні щодо σ_h, і, отже, будь-яку з них можна вважати базисною для представлення A'.

Квадратичні функції типу *xy* є симетричними щодо σ_h, чи антисиметричними – в залежності від того, чи входить в добуток *z*; видно, що функція *xy* - симетрична, і, отже є базисною функцією представлення A', функції *xz, yz* антисиметричні, отже вони є базисними для A''.

Функції типу *xyz* – антисиметричні, отже, належать до A'' (інколи важливими є і функції третього порядку щодо координат).

Аксіальний вектор **R**: компонента R_z - не міняє знак, отже , перетворюється за представленням A'; R_x, R_y – міняють, отже перетворюються за A''.

Розмірність повного коливного представлення – $3N$=9 (9 ступенів вільності). Характери матриць представлення, що відповідають певним елементам симетрії – т. зв. *векторного представлення*, тобто представлення, за яким перетворюється полярний вектор в системі з даною симетрією - $\chi^{(V)}$ – див. попередній параграф; тут – елемент σ_h, його характер – 1. Характер для тотожного перетворення – *E*, – очевидно, 3. При обох операціях симетрії даної групи всі три атоми лишаються на місцях, отже, характери повного коливного представлення – 9 та 3 (див. табл.). Розкладаючи це звідне представлення по незвідним для даної групи симетрії, згідно формули (2.16), отримуємо:

$$m_\alpha = \frac{1}{g}\sum_G \chi^{(3N)}(G_\alpha)\,\chi^{(\alpha)}(G_\alpha)^*$$

$$m_{A'} = \frac{1}{2}\left(\chi^{(3N)}(E)\chi^{(A')}(E) + \chi^{(3N)}(\sigma_h)\chi^{(A')}(\sigma_h)\right)$$

тобто

$$m_{A'} = ½\cdot(9\cdot1+3\cdot1) = 6$$

$$m_{A''} = ½\cdot(9\cdot1+3\cdot(-1)) = 3$$

Отримуємо: $T^{(3N)}=6A'\oplus3A''$. З цієї суми треба виключити представлення, які відповідають за трансляцію та ротацію молекули як цілого. З таблиці видно, що це представлення:

-трансляції (T): $2A'(x,y) \oplus A''(z)$

-ротації (R): $A'(R_z) \oplus 2A''(R_x, R_y)$.

Всього $3A'\oplus3A''$. Таким чином, молекула NOCl характеризується трьома повносиметричними коливаннями з ненульовими частотами.

$$(6A'\oplus3A'') - (3A'\oplus3A'') = 3A'$$

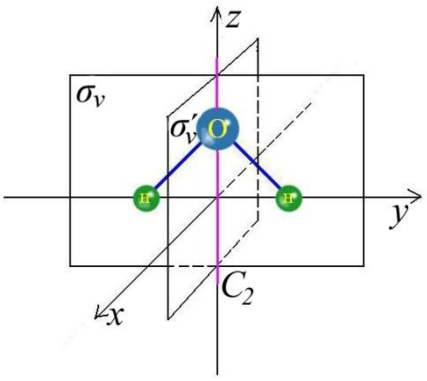
Всі вони активні в спектрах ІЧ-поглинання та КРС.

2. Молекула води H_2O.

Група симетрії – C_{2v} (mm2).

Елементи симетрії, крім тотожного *E* – вісь 2-го порядку $C_2 \equiv C_{2z}$ (так звичайно вибирають) та дві ортогональні площини симетрії, які містять цю вісь: $\sigma_v = \sigma_v^{(x)}$ ($\sigma_v^{(x)} \perp x$, тобто проходить через вісь *y*) та $\sigma_v' = \sigma_v^{(y)}$ ($\sigma_v^{(y)} \perp y$, про-

ходить через x). Видно, що для такої молекули визначити елементи симетрії досить просто; це E, C_2, $\sigma_v^{(y)}$, $\sigma_v^{(x)}$, отже, група четвертого порядку C_{2v} (mm2).



В ній 4 елементи, 4 класи, отже вона містить 4 одномірних представлення $4=1^2+1^2+1^2+1^2$ (а не одне двомірне $0+0+0+2^2$ - бо в групі 4 класи, див. п.2.5)

Еквівалентні точки і відповідні операції симетрії:

$x\ y\ z$	E
$\bar{x}\ \bar{y}\ z$	C_2
$x\ \bar{y}\ z$	σ_v'
$\bar{x}\ y\ z$	σ_v

C_{2v}	E	C_2	σ_v'	σ_v	*правила відбору*
A_1	1	1	1	1	z, x^2,y^2,z^2
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz
$\chi^{(V)}$	3	-1	1	1	
N	3	1	1	3	
$\chi^{(3N)}$	9	-1	1	3	

З таблиці видно, що позначення представлень означають:

A_1 – повносиметричне - симетрія щодо всіх операцій;

A_2 – симетрія щодо C_2, антисиметрія щодо σ_v', σ_v;

$B_{1,2}$ – антисиметрія щодо C_2, симетрія/антисиметрія щодо площин σ_v',σ_v.

Симетрія *функцій* (компонент вектора чи тензора):

z - всюди симетрична (в смислі сталості знаку при операціях симетрії), отже z відповідає A_1.

x - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(y)}$, антисиметрична щодо C_2, $\sigma_v^{(x)}$, отже, перетворюється за B_1.

y - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(x)}$, антисиметрична щодо C_2, $\sigma_v^{(y)}$, отже, перетворюється за B_2.

x^2, y^2, z^2 - всюди симетричні, перетворюються за A_1;

xy - симетрична щодо E, C_2; антисиметрична щодо $\sigma_v^{(x)}$, $\sigma_v^{(y)}$, перетворюється за A_1;

xz - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(y)}$, антисиметрична щодо $\sigma_v^{(x)}$, C_2, перетворюється за B_1;

yz - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(x)}$; антисиметрична щодо C_2, $\sigma_v^{(y)}$, перетворюється за B_2.

R_x - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(x)}$; антисиметрична щодо C_2, $\sigma_v^{(y)}$, перетворюється за B_2;

R_y - симетрична щодо E, $\sigma_v^{(y)}$, антисиметрична щодо C_2, $\sigma_v^{(x)}$, перетворюється за B_1;

R_z - симетрична щодо E, C_2; антисиметрична щодо $\sigma_v^{(x)}$, $\sigma_v^{(y)}$, перетворюється за A_2.

Розкладемо повне коливне представлення на незвідні, отримаємо:

$$m_{A_1} = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1) = 3$$
$$m_{B_1} = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 - 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 - 3 \cdot 1) = 2$$
$$m_{A_2} = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 3 \cdot 1) = 1$$
$$m_{B_2} = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 - 1 \cdot (-1) - 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1) = 3$$

Таким чином,

$$T^{(3N)} = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus 1A_2 \oplus 3B_2$$

З них трансляційні моди:

$$T = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2.$$

Ротаційні

$$R = B_1 \oplus A_2 \oplus B_2$$

Тобто коливальні

$$2A_1 \oplus B_2$$

Зазначимо, що в залежності від вибору позначень незвідних представлень в залежності від симетрії/антисиметрії щодо певної операції, розклад на незвідні представлення може бути дещо відмінним – наприклад, якщо скористатися таблицями незвідних представлень групи C_{2v} не за [4], як у нас, а за [1] або [3], то розклад буде іншим, а саме $2A_1 \oplus B_1$, оскільки по іншому вибрано симетрію щодо площин σ_v', σ_v. Проте на правилах відбору – в сенсі вибору відповідної геометрії експерименту КРС чи ІЧ-поглинання – це не позначиться.

Якщо розкладати на незвідні представлення розмірності $3N$-6, отримаємо набір представлень, які характеризують коливання з ненульовими частотами – віднімати представлення, що описують трансляції та ротації вже немає необхідності.

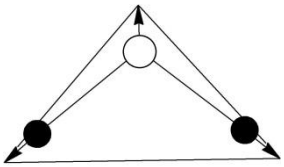
Характери цього представлення ($T^{(3N-6)}$):

E: $(3N - 6) = 3$; C_2: $(N_c - 2)(-1) = 1$; $\sigma_v^{(y)}$: $N_\sigma 1 = 1$; $\sigma_v^{(x)}$: $N_\sigma 1 = 3$

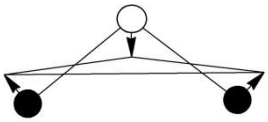
Розклавши представлення з такими характерами на незвідні, отримаємо, як і раніше $2A_1 \oplus B_2$.

Маємо, таким чином, два повносиметричних коливання A_1, та одне з симетрією B_2.

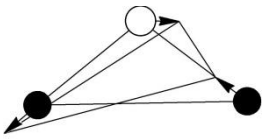
Виглядають вони так:



$A_1(1)$



$A_1(2)$



B_2

Видно, що при зміщеннях типу A_1 симетрія рівноважних положень зберігається щодо всіх операцій симетрії, а при B_2 - лише при операціях E та $\sigma_v^{(x)}$, що, власне і відповідає представленню B_2.

Таким чином, при *повносиметричних* коливаннях зберігається повна симетрія молекули – тобто симетрія рівноважних положень. Для води це коливання, що однаковим чином змінюють довжини зв'язків O-H ($A_1(1)$) або кут H-O-H ($A_1(2)$).

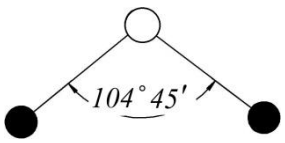
При *неповносиметричних* коливаннях симетрія зміщених положень рівноваги ядер є нижчою, ніж симетрія рівноважних положень. Для води – довжини зв'язків O-H змінюються *протилежним* чином (B_2).

За самою загальною класифікацією типів коливань за формою їх поділяють на *валентні* коливання, при яких змінюються лише довжини зв'язків: $\rho_1 \rightarrow \rho_1+\delta\rho_1$, $\rho_2 \rightarrow \rho_2+\delta\rho_2$ (якщо $\delta\rho_1 = \delta\rho_2$, то маємо повносиметричне коливання), та *деформаційні*, при яких змінюються лише кути між зв'язками: $\varphi \rightarrow \varphi+\delta\varphi$.

Звичайно реальні коливання є суперпозицією валентних та деформаційних коливань – навіть для повносиметричних – див., напр., для води $A_1(1)$, $A_1(2)$.

Власна симетрія. Крім симетрії молекули можна говорити про *власну симетрію атомів* та *власну симетрію зв'язків* між атомами.

Під *власною симетрією* звичайно розуміють сукупність операцій симетрії які переводять атом, зв'язок, кут… сам в себе (але не в інший, еквівалентний).



Наприклад, для молекули води атом кисню O і кут H-O-H переходять самі в себе при всіх операціях симетрії групи - E, C_2, $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, отже, вони мають власну симетрію таку, як і молекула в цілому - C_{2v}; власна симетрія співпадає з симетрією молекули. Атоми водню H_1, H_2 та зв'язки O-H_1, O-H_2 переходять самі в себе лише при операціях E, $\sigma_v^{(x)}$, отже, їхня місцева (або локальна) симетрія описується групою C_s, яка є, природно, підгрупою групи повної симетрії C_{2v}.

Побудова нормальних мод (зміщень) є досить складною процедурою, яка виконується за допомогою *проекційних операторів* певного типу.

Наприклад, для молекули води, коливання B_2:

Діючи проекційним оператором на вектори $\boldsymbol{e}_{1y}$, $\boldsymbol{e}_{2y}$, $\boldsymbol{e}_{2z}$, можна отримати, що три зміщення $\boldsymbol{e}_{1y}$, $\boldsymbol{e}_{2y}+\boldsymbol{e}_{3y}$, $\boldsymbol{e}_{2z}-\boldsymbol{e}_{3z}$ відносяться до типу B_2. Нормальна мода (див.рис.) є їх лінійною комбінацією, що не містить ротацій і трансляцій, а саме:

$$\sin\varphi\{2\sqrt{M}\boldsymbol{e}_{3x} - \sqrt{m}(\boldsymbol{e}_{1x} + \boldsymbol{e}_{2x}) - \sqrt{m}\cos\varphi(\boldsymbol{e}_{1y} - \boldsymbol{e}_{2y})\}$$

(тут 1,2,3 – номер атома (1,2 – водень, 3 - кисень), M – маса атома кисню, m – водню, кут H-O-H=2φ).

Правила відбору для процесів інфрачервоного поглинання (ІЧ-поглинання) та комбінаційного розсіяння світла (КРС)

Нагадаємо: якщо процес переходу із стану $\psi^{(\alpha)}$ заданий оператором $\hat{O}^{(\beta)}$ то перехід можливий лише в ті стани $\psi^{(\gamma)}$, представлення яких $T^{(\gamma)}$ міститься в розкладі добутку

$$\mathrm{T}^{(\alpha)} \otimes \mathrm{T}^{(\beta)} = \sum_{\gamma}^{\oplus} m_{\gamma}\, \mathrm{T}^{(\gamma)}$$

або, що те ж саме, якщо прямий добуток представлень

$$\mathrm{T}^{(\alpha)} \otimes \mathrm{T}^{(\beta)} \otimes \mathrm{T}^{(\gamma)} \ni A_1 \qquad (2.18)$$

містить одиничне. Це означає відмінність від нуля матричного елемента переходу

$$\int \psi_k^{(\gamma)^*}\, \hat{O}^{(\beta)} \psi_i^{(\alpha)} dq \neq 0$$

Якщо представлення, за яким перетворюється оператор $\hat{O}$, звідне: $\mathrm{T} = \sum_{\beta} \mathrm{T}^{(\beta)}$, то процедура дещо складніша, порівняно з (2.18):

$$\sum_{\beta} \mathrm{T}^{(\alpha)} \otimes \mathrm{T}^{(\beta)} \otimes \mathrm{T}^{(\gamma)} \ni A_1$$

ІЧ-поглинання:

Якщо молекулу опромінювати електромагнітними хвилями, то за рахунок енергії поля молекула може збудитись на певні коливальні рівні; різниця енергій між рівнями є порядку кванта електромагнітного поля інфрачервоного діапазону (0,001– 0,5еВ, або ж діапазон до кількох тисяч $см^{-1}$), $\Delta E_{кол} \sim \hbar\omega_{ІЧ}$.

Квантовомеханічно процеси поглинання та випромінювання пов’язані з оператором електричного дипольного моменту $\boldsymbol{p} = e\boldsymbol{R}$; як відомо, він перетворюється як полярний вектор.

Коливання є активним в спектрах інфрачервоного поглинання, якщо його тип симетрії співпадає з типом симетрії хоча б одної з компонент дипольного моменту (полярного вектора).

Характери відповідного представлення див. в п.2.2; для нашого випадку – молекула води (C_{2v}) – потрібні $\chi(E) = 3,\ \chi(C_2) = -1,\ \chi(\sigma) = 1$:

	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
$\chi^{(V)}$	3	-1	1	1

Розкладаючи це представлення на незвідні по групі C_{2v}, отримуємо:

$$m_{A_1} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1$$
$$m_{B_1} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 - 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 1$$
$$m_{A_2} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 0$$
$$m_{B_2} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 - 1 \cdot (-1) - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1$$

або $\mathrm{T}^{(V)} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$. Тобто в спектрах інфрачервоного поглинання мають проявитися коливальні моди з симетрією $A_1,\ B_1,\ B_2$. Цей факт відображено в таблиці незвідних представлень групи в правій колонці, де вказано, за якими незвідними представленнями перетворюються компоненти *x, y, z* полярного вектора.

Зазначимо, що у даному, досить простому випадку тип симетрії компонент полярного вектора неважко визначити і безпосередньо – по тому, чи змінюється, чи не змінюється знак відповідної компоненти вектора при даному перетворенні симетрії.

Комбінаційне розсіяння світла

Явище комбінаційного (або *раманівського*) розсіяння світла полягає в тому, що при дії на молекулу електромагнітного поля з частотою ω, в розсіяному випромінюванні спостерігаються частоти, крім ω, також і $\omega \pm \Omega_\alpha$, де Ω_α – частоти нормальних коливань молекули. Це процес другого порядку: під дією поля система переходить у деякий збуджений віртуальний стан, а потім у кінцевий, енергія якого може бути нижча чи вища від початкового – відповідно процес *антистоксовий* ($\omega_{as} = \omega + \Omega$), чи *стоксовий* ($\omega_s = \omega - \Omega$).

Комбінаційне розсіяння світла є результатом *непружної взаємодії фотонів з молекулою*, а отже цей процес залежить від здатності електромагнітного поля деформувати молекулу (тобто поляризувати її). Ця здатність пов'язана з тензором поляризовності α_{ij} – симетричним тензором II рангу: $\vec{P} = \hat{\alpha}\vec{E}$; або $P_i = \alpha_{ij}E_j$.

Коливання є активним в спектрах КРС, якщо його тип симетрії співпадає з типом симетрії хоча б однієї з компонент тензора поляризовності.

Компоненти тензора II рангу, як відомо, перетворюються як добутки відповідних координат полярного вектора: $\alpha_{xy} \leftrightarrow xy$, і т.п.

Можна показати, що відповідне представлення, тобто представлення, за яким перетворюються компоненти тензора поляризовності, є представленням, за яким перетворюється т.зв. «симетризований квадрат» векторного представлення (або «симетричний добуток векторного представлення самого на себе». Його характери:

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 + \chi(G^2)\} \qquad (2.19)$$

Інше позначення - $\chi^{(V\times V)}(G)$.

Розкладаючи це звідне представлення по відповідній групі симетрії, маємо дозволені (активні) в КР - моди.

Для води (C_{2v}):

$$\chi^{(V\times V)}(E) = \frac{1}{2}\{[\chi(E)]^2 + \chi(E^2)\} = \frac{1}{2}(9+3) = 6$$
$$\chi^{(V\times V)}(C_2) = \frac{1}{2}\{[\chi(C_2)]^2 + \chi(C_2{}^2)\} = \frac{1}{2}(1+3) = 2$$
$$\chi^{(V\times V)}(\sigma_v^x) = \frac{1}{2}\{[\chi(\sigma_v^x)]^2 + \chi(\sigma_v^{x\,2})\} = \frac{1}{2}(1+3) = 2$$
$$\chi^{(V\times V)}(\sigma_v^y) = \frac{1}{2}\{[\chi(\sigma_v^y)]^2 + \chi(\sigma_v^{y\,2})\} = \frac{1}{2}(1+3) = 2$$

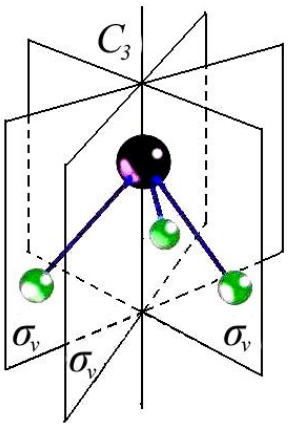
	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
$\chi^{(V\times V)}$	6	2	2	2

$$m_{A_1} = \frac{1}{4}(6+2+2+2) = 3$$
$$m_{B_1} = \frac{1}{4}(6-2+2-2) = 1$$
$$m_{A_2} = \frac{1}{4}(6+2-2-2) = 1$$
$$m_{B_2} = \frac{1}{4}(6-2-2+2) = 1$$

Тобто $\chi^{(V\times V)} = 3A_1 \oplus B_1 \oplus A_2 \oplus B_2$, і, таким чином, активні в КРС коливання – A_1, B_1, A_2, B_2 – тобто всі типи коливань, які реалізуються для молекули з симетрією C_{2v}.

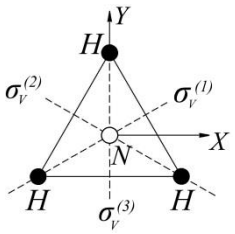
3. Аміак NH_3.

Група симетрії – C_{3v} (3m).



Операції (елементи) симетрії, крім тотожної E – повороти на 2π/3 та на 4π/3 (або ж на $(2\pi/3)^{-1}$), та три вертикальні площини симетрії σ_v, орієнтовані під кутами 120° одна до одної.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z		x^2+y^2
A_2	1	1	-1		R_z	
E	2	-1	0	x, y	R_x, R_y	xy, xz, yz
$\chi^{(V)}$	3	0	1			
N	4	1	2			
$\chi^{(3N)}$	12	0	2			
$\chi^{(3N-6)}$	6	0	2			



Розрахунок дає: $T^{(3N)} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$.

А саме:

$$m_{A_1} = \frac{1}{6}(12 \cdot 1 + (0 \cdot 1 + 0 \cdot 1) + (2 \cdot 1) \cdot 3) = 3$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{6}(12 \cdot 1 + (0 \cdot 1) \cdot 2 + (2 \cdot (-1)) \cdot 3) = 1$$

$$m_E = \frac{1}{6}\big(12 \cdot 2 + \big(0 \cdot (-1)\big) \cdot 2 + (2 \cdot 0) \cdot 3\big) = 4$$

Тобто $T^{(3N)} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$

Виключивши трансляції $T = A_1 \oplus E$ та ротації $R = A_2 \oplus E$ (дані беремо з таблиці характерів), маємо 4 коливання з ненульовими частотами: $2A_1 \oplus 2E$, з яких два повносиметричні, а інші два – типу E – двічі вироджені (E – *entartet* – вироджений).

Отже, типи коливань: $2A_1 \oplus 2E$.

Тобто маємо два повносиметричні коливання, та два 2 типу E (кожне двічі вироджене).

Те ж саме можна отримати, враховуючи лише $3N-6=6$ коливних ступенів вільності (див. п.2.2), тобто знаходимо характери $\chi^{(3N-6)}$:

$$\chi(E) = 3N - 6 = 6$$

$$\chi(C_3) = (N_c - 2) \cdot 0 = 0$$

$$\chi(\sigma_v) = N_\sigma \cdot 1 = 2$$

Розкладаючи коливне представлення з такими характерами на незвідні, отримуємо:

$$m_{A_1} = \frac{1}{6}(6 + 0 + 2 \cdot 1 \cdot 3) = 2$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{6}(6 + 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 3) = 0$$

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

Всього: $2A_1 \oplus 2E$

Активність коливань в процесах ІЧ-поглинання та КРС:

З таблиці характерів видно безпосередньо, що в ІЧ-поглинанні активними є моди A_1 та E (за типом базисних функцій, пропорційні координатам), отже, всі чотири нормальні коливання, в КРС – також A_1 та E (за типом базисних функцій, квадратичних по координатам). Мода A_2 неактивна ні в ІЧ-поглинанні, ні в КРС (т.зв. «мовчазна мода»).

Те ж саме за розрахунком:

Розкладемо по групі C_{3v} характери векторного представлення $\chi^{(V)}$ (для ІЧ-поглинання) і симетризованого квадрату векторного $\chi^{(V\times V)}$ (для КРС).

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi^{(V)}$	3	0	1
$\chi^{(V\times V)}$	6	0	2

$$m_{A_1} = \frac{1}{6}(3 + 0 + 3) = 1,$$
$$m_{A_2} = \frac{1}{6}(6 + 0 - 6) = 0,$$
$$m_E = \frac{1}{6}(6 + 0 + 0) = 1$$

В ІЧ-поглинанні активні, таким чином, коливання типу A_1 та E.

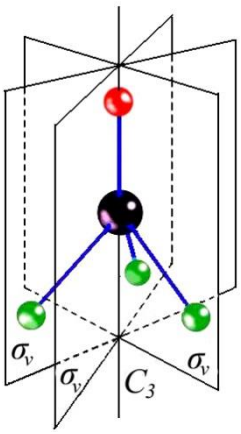
$$\chi^{(V\times V)}(E) = \frac{1}{2}\left([\chi(E)]^2 + \chi(E^2)\right) = \frac{1}{2}(9 + 3) = 6$$
$$\chi^{(V\times V)}(C_3) = \frac{1}{2}\left([\chi(C_3)]^2 + \chi(C_3^{\,2})\right) = \frac{1}{2}(0 + 0) = 0$$
$$\chi^{(V\times V)}(\sigma_v) = \frac{1}{2}\left([\chi(\sigma_v)]^2 + \chi(\sigma_v^{\,2})\right) = \frac{1}{2}(1 + 3) = 2$$
$$m_{A_1} = \frac{1}{6}(6 + 0 + 2\cdot 1\cdot 3) = 2A_1$$
$$m_{A_2} = \frac{1}{6}(6 + 0 + 2\cdot(-1)\cdot 3) = 0$$
$$m_E = \frac{1}{6}(2\cdot 6 - 0 + 0) = 2E$$

Тобто в комбінаційному розсіянні світла активні також коливання пу A_1 та E.

4. Хлорид метилу CH_3Cl.

Група симетрії – C_{3v} (3m).

Симетрія молекули така ж, як і попередньої (молекула аміаку), лише на вертикальній осі з'явився атом Cl.



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z		$x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1		R_z	
E	2	-1	0	x, y	R_x, R_y	xy, xz, yz
$\chi^{(V)}$	3	0	1			
N	5	2	3			
$\chi^{(3N)}$	15	0	3			

Розрахунок дає: $T^{(3N)} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$.

Виключивши трансляції та ротації $T+R = A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$, маємо 6 коливань з ненульовими частотами: $3A_1 \oplus 3E$, з яких два повносиметричні, а інші два – типу E – двічі вироджені.

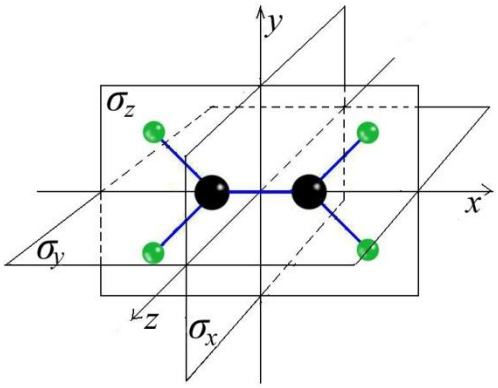
5. Етилен (етен) C_2H_4

Група симетрії – D_{2h} (mmm).

Елементи: крім тотожного, 3 осі $C_2 : C_2^x, C_2^y, C_2^z$, інверсія I, яка породжує три площини, ортогональні до відповідних осей, $IC_2 = \sigma_h$: $\sigma_h^x, \sigma_h^y, \sigma_h^z$. Це абелева група 8-го порядку. Наявність інверсії серед операцій симетрії групи

означає наявність двох типів представлень – g та u, відповідно, парних та непарних щодо інверсії.

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	σ_z	σ_y	σ_x		
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		xyz
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	
$\chi^{(V)}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		
N	6	0	0	2	0	6	2	0		
$\chi^{(3N)}$	18	0	0	-2	0	6	2	0		



Розраховуючи, отримуємо:

$$T^{(3N)} = 3A_g \oplus 3B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$$

Виключивши трансляції $T = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ та ротації $R = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$, маємо 12 коливань

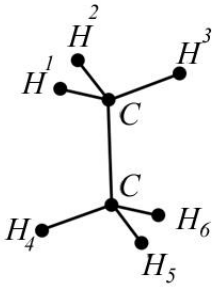
$$T^{(кол.)} = 3A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$$

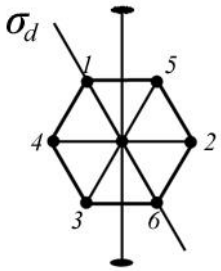
Для молекул з такою симетрією в КРС активні всі g-моди, в ІЧ – u-моди, крім «мовчазної» A_u.

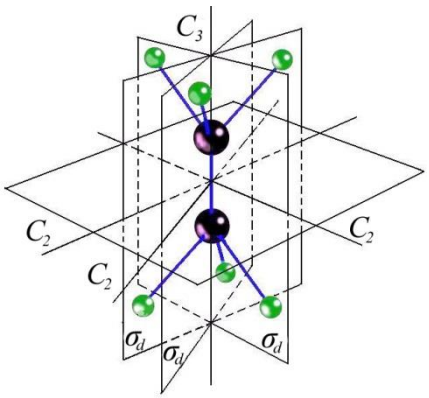
6. Етан – C_2H_6.

Група симетрії – D_{3d} $(\bar{3}m)$.

Містить 12 елементів. Осі C_3 – вертикальні, C_2 – горизонтальні. $C_3I = \bar{3} = S_6$.







D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	R_x, R_y	xy, yz, xz
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	x, y	
$\chi^{(V)}$	3	0	-1	-3	0	1		
N	8	2	0	0	0	4		
$\chi^{(3N)}$	24	0	0	0	0	4		

При підрахунку характерів, зокрема, $\chi^{(3N)}$, мати на увазі (пам'ятати), що "повний" $\chi^{(3N)} = k \cdot N \cdot \chi^{(V)}$, де k - кількість елементів в класі.

Отримуємо:

$$T^{(3N)} = 3A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 4E_g \oplus A_{1u} \oplus 3A_{2u} \oplus 4E_u$$

Виключивши трансляції $T = A_{2u} \oplus E_u$ та ротації $R = A_{2g} \oplus E_g$, маємо 12 коливань

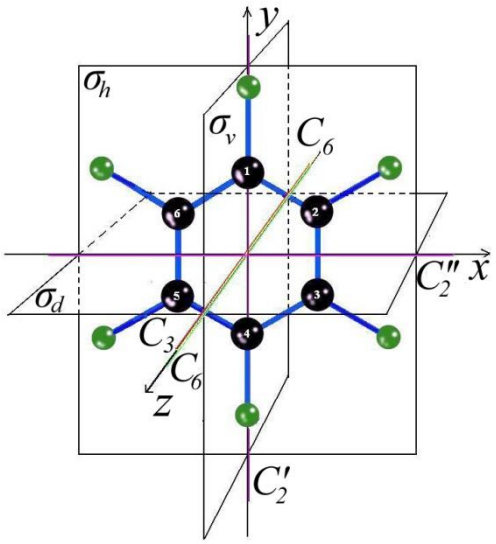
$$T^{(кол)} = 3A_{1g} \oplus 3E_g \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u,$$

з яких в КРС активні всі 6 мод типу g, в ІЧ – 5 мод типу u; мода A_{1u} – неактивна.

7. Бензол - C_6H_6.

Група симетрії – D_{6h} $(6/mmm)$.

Містить 24 елементи. Вертикальні (вздовж z) осі – C_6, C_3, C_2; горизонтальні (в площині xy) – C_2', C_2''. Результат множення цих елементів на інверсію дає вертикальні дзеркально-поворотні осі S_3, S_6 та площину σ_h, а також два типи вертикальних площин σ_v та σ_d. Причому результатом множення $IC_2' = \sigma_d$ є площина, що містить вісь C_2'', а $IC_2'' = \sigma_v$ – площина, що містить вісь C_2'' (на малюнку показано по одній площині σ_v та σ_d).



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, yx
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		
$\chi^{(V)}$	3	2	0	-1	-1	-1	-3	-2	0	1	1	1		
N	12	0	0	0	4	0	0	0	0	12	0	4		
$\chi^{(3N)}$	36	0	0	0	-4	0	0	0	0	12	0	4		

Отримуємо:

$$T^{(3N)} = 2A_{1g} \oplus 2A_{2g} \oplus 2B_{2g} \oplus 2E_{1g} \oplus 4E_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 4E_{1u} \oplus 2E_{2u}$$

Виключивши трансляції $T = A_{2u} \oplus E_{1u}$ та ротації $R = A_{2g} \oplus E_{1g}$, маємо 20 коливань

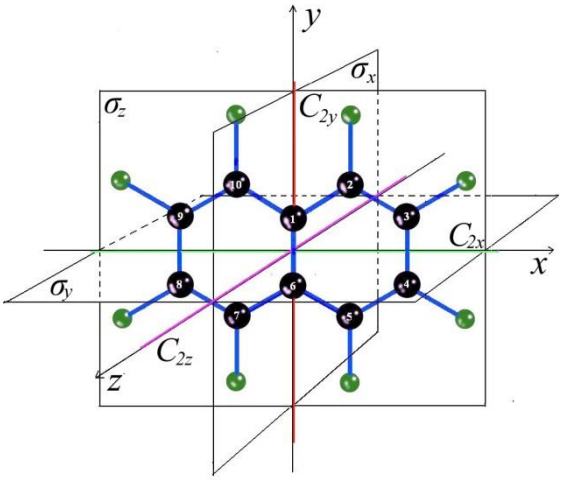
$$T^{(кол)} = 2A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus 4E_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_{1u} \oplus 2E_{2u}$$

В КРС активні A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}, в ІЧ – A_{2u}, E_{1u}.

8. Нафталін – $C_{10}H_8$.

Група симетрії – D_{2h} (mmm).

(Про елементи групи див. раніше, п.5).



D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	$\sigma_z^{(xy)}$	$\sigma_y^{(xz)}$	$\sigma_x^{(yz)}$		
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		xyz
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	
$\chi^{(V)}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		
N	18	0	2	0	0	18	0	2		
$\chi^{(3N)}$	54	0	-2	0	0	18	0	2		
$\chi^{(sgn)}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$\chi^{(\varphi)}$	10	0	-2	0	0	-10	0	2		

Два останні рядки таблиці стосуються розділу III, п.2.1.

Також для подальшого зазначимо, які атоми С переходять один в один (міняються місцями) при операціях симетрії, наприклад, C_2:

C_{2z}: 1→6, 2→7, 10→5, 3→8, 9→4;

C_{2y}: 10→2, 9→3, 8→4, 7→5;

C_{2x}: 5→2, 10→7, 9→8, 3→4.

Проробивши подібне і для інших операцій, визначимо, що при всіх операціях симетрії один в один переходять атоми 1,6; 2,5,7,10 та 3,4,8,9.

Для коливань отримуємо:

$$T^{(3N)} = 9A_g \oplus 9B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 5_{3g} \oplus 4A_u \oplus 5B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$$

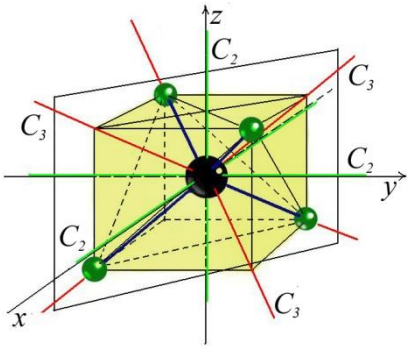
Виключивши трансляції $T = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ та ротації $R = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$, маємо 48 коливань

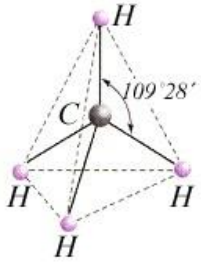
$$T^{(кол)} = 9A_g \oplus 8B_{1g} \oplus 3B_{2g} \oplus 4_{3g} \oplus 4A_u \oplus 4B_{1u} \oplus 8B_{2u} \oplus 8B_{3u}$$

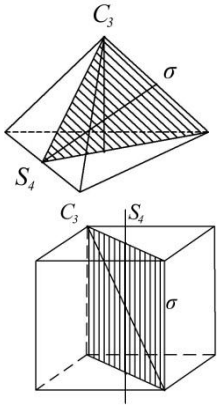
9. Метан - CH_4.

Група симетрії – $T_d(\bar{4}3m)$.

Це група симетрії тетраедра, яка є однією з кубічних груп симетрії.







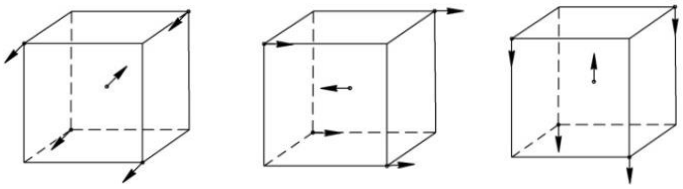
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z	
T_2	3	0	-1	-1	1	x, y, z	xy, xz, yz
$\chi^{(V)}$	3	0	-1	-1	1		
N	5	2	1	1	3		
$\chi^{(3N)}$	15	0	-1	-1	3		

$$T^{(3N)} = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

Виключивши трансляції T_2 та ротації T_1 маємо:

$$T^{(vib)} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

Серед чотирьох коливань три з них вироджені, причому два – трикратно. Приклад тричі вироджених коливань (зміщень) –див. рис.

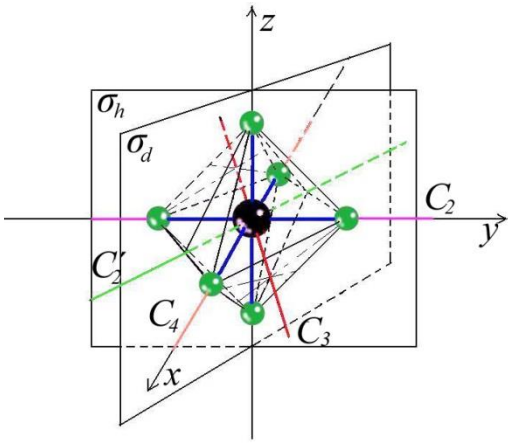


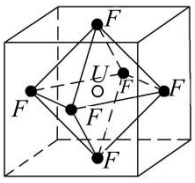
В КРС активні моди A_1, E, T_2, в ІЧ – T_2.

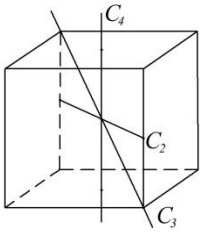
10. Гексафторид урану - UF_6.

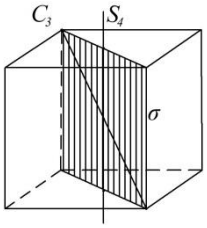
Група симетрії – O_h (m3m).

Це група симетрії октаедра, також є однією з кубічних груп симетрії. Містить 48 елементів. Симетрія характерна для структур типу XY_6 та XY_8.









O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
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	2	0	0	2	-1	2	0	0	$x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-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	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	x, y, z
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	
$\chi^{(V)}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	
N	7	1	3	3	1	1	1	5	1	3	
$\chi^{(3N)}$	21	0	-3	3	-1	-3	0	5	-1	3	
$\chi^{(V\times V)}$	6	0	2	0	2	6	0	2	0	2	

$$T^{(3N)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus 3T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Виключивши трансляції T_{1u} та ротації T_{1g} маємо:

$$T^{(vib)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{2g} \oplus 2T_{1u} \oplus T_{2u}$$

В КРС активні, за таблицею, A_{1g}, E_g, T_{2g}. Те ж саме отримуємо з розрахунку – розкладаючи характери $\chi^{(V\times V)}$ представлення $T^{(V\times V)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{2g}$.

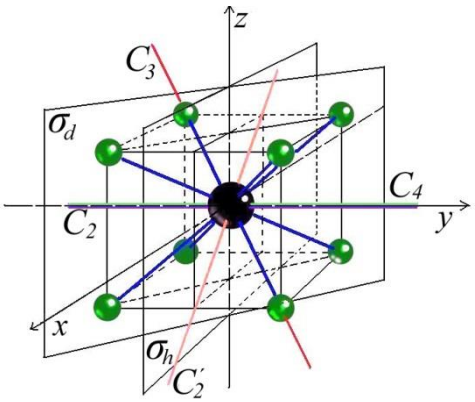
ІЧ-активна мода – T_{1u}.

11. Фторид осмію – OsF_8.

Група симетрії – O_h (m3m).

Елементи та повна таблиця групи – див. попередній пункт.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\chi^{(V)}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
N	9	3	1	1	1	1	1	1	1	5
$\chi^{(3N)}$	27	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	5



$$T^{(3N)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus 2T_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 3T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Виключивши трансляції T_{1u} та ротації T_{1g} маємо:

$$T^{(vib)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2T_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 2T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Розділ ІІІ. Спектроскопія молекул. Електронні стани багатоатомних молекул. Конденсовані стани. Поняття про спектри складних молекул в розчинах

1. Електронні стани складних молекул

1.1. При зростанні енергії збудження має місце збудження *електронних станів* молекули (див. раніше – для двохатомних молекул). При цьому збуджуються, звичайно, і коливальні та обертальні стани, але в цьому розділі ми їх не розглядаємо (тобто, власне, нехтуємо рухом ядер). Стаціонарні електронні стани є розв'язками рівняння Шредінгера:

$$H\psi = E\psi$$

Або $$H\left(R, r, \frac{\partial}{\partial r}\ldots\right)\psi_n(R,r) = E_n\psi_n(R,r) \qquad (3.1)$$

тут $R = \{R_I\}$, $r = \{r_i\}$ – сукупності координат ядер та електронів, відповідно.

Кожному стаціонарному рівню в загальному випадку може відповідати кілька ψ-функцій, тобто має місце виродження з певною кратністю.

При застосуванні операції симетрії до молекули міняються місцями однакові атоми. Силові поля молекули при цьому не змінюються, отже функція Гамільтона зберігається. А це, в свою чергу, означає, що *оператор, який відповідає операції симетрії, і гамільтоніан комутують, і, отже, мають «спільні» набори власних функцій*.

Дійсно, група **G** перетворень координат $G_a r = r'$ задає відповідний набір індукованих перетворень в просторі функцій $T(G_a)$

$$T(G_a)\psi(\boldsymbol{r}) = \psi'(\boldsymbol{r}) = \psi(G_a^{-1}\boldsymbol{r}) \qquad (3.2)$$

Трансформований оператор Гамільтона

$$T(G_a)HT^{-1}(G_a) = H' \qquad (3.3)$$

Якщо оператор H інваріантний щодо всіх G_a з групи **G**, то ця група є *групою симетрії гамільтоніана*.

$$H' = THT^{-1} = H \qquad (3.4)$$

Тоді з (3.4) маємо

$$TH = HT \text{, або } [TH] = 0 \qquad (3.5)$$

Власні функції ψ та власні значення E гамільтоніана H можна класифікувати за незвідними представленнями $T^{(\alpha)}$ групи симетрії гамільтоніана – відповідно $\psi^{(\alpha)}$ та $E^{(\alpha)}$ (див. п.2.10).

Розглянемо дію операції симетрії R_j на рівняння Шредінгера.

1. Стани не вироджені: $H\psi_n = E_n\psi_n$

$$R_j H\psi_n = R_j E_n\psi_n$$

Оскільки $R_j H = HR_j$, то $HR_j\psi_n = E_n R_j\psi_n$ і $R_j\psi_n = \psi'_n$, а $\psi'_n(r) = \psi\left(R_j^{-1}r\right)$ то $H\psi'_n = E_n\psi'_n$. Маємо нову функцію ψ'_n яка відповідає енергії E_n (тій самій, що відповідає і ψ_n). Але та сама енергія означає і той самий розподіл заряду - для забезпечення тих же силових полів. А це, в свою чергу, означає що ψ_n та ψ'_n можуть відрізнятися лише фазовим множником, таким, щоб зберігалось $|\psi_n|^2 = |\psi'_n|^2$.

Тобто маємо $\psi'_n = e^{i\beta}\psi_n$ (3.6)

отже, $\psi'_n = \pm\psi_n$. Ця рівність отримується з умови $R^2 = E$, тобто

$$RR\psi = \psi' = \psi;\quad \psi' = \alpha\psi;\quad \alpha^2 = 1;\quad \alpha = \pm 1.$$

Більш загально: $\alpha^n = 1$, $\psi' = \sqrt[n]{1}$. Оскільки $e^{2\pi i m} = 1$, то $\alpha = e^{2\pi i\frac{m}{n}}$.

Для n=4 – чотири значення α: $e^{i2\pi} = 1$; $e^{i\pi} = -1$; $e^{i\frac{\pi}{2}} = i$; $e^{i\frac{2\pi}{3}} = -i$;

(було раніше - корені $\sqrt[4]{1} = \pm i, \pm 1$ і, відповідно, $\psi'_n = \pm\psi_n, \pm i\psi_n$).

2. Вироджені стани: $H\psi_{ni} = E_n\psi_{ni}$

$$R_1 H\psi_{ni} = HR_1\psi_{ni} = E_n R_1\psi_{ni};$$

як і раніше, $H\psi' = E_n\psi'$, але $\psi' = R_1\psi_{ni}$; оскільки E_n - вироджені, то тут не можна записати $\psi' = sign(i)\psi_{ni}$, як у попередньому випадку; має бути суперпозиція по станах, що реалізують стан з E_n:

$$\psi' = R_1\psi_{ni} = \sum_k a_{ik}^{R_1}\psi_{nk} \qquad (3.7)$$

Тут $\{\psi_{ni}\}$ - набір базисних функцій, тобто (3.7) – це розклад по базису.

Іншій операції R_2 відповідає комбінація: $\sum_k a_{ik}^{R_2}\psi_{nk}$, тобто, кожній операції R_j відповідає матриця коефіцієнтів $a_{ik}^{R_j}$ (яка реалізує представлення $s_\alpha > 1$, на відміну від попереднього, де $s_\alpha = 1$, $a_{ik} = \pm 1$) з розмірністю s_α, яка дорівнює кратності виродження.

$$R_2 R_1 \psi_{ni} = R_2 \sum_k a_{ik}^{R_1} \psi_{nk} = \sum_k a_{ik}^{R_1} R_2 \psi_{nk} = \sum_k \sum_l a_{ik}^{R_1} a_{kl}^{R_2} \psi_{nl} \,. \qquad (3.8)$$

Але добуток двох операцій $R_1 R_2$ є деяка третя операція R_3 з цієї ж групи, тому

$$R_3 \psi_{ni} = \sum_l a_{il}^{R_3} \psi_{nl}$$

Тобто, співставивши, маємо

$$a_{il}^{R_3} = \sum_k a_{ik}^{R_1} a_{kl}^{R_2} \quad \leftrightarrow \quad R_3 = R_1 R_2 \qquad (3.9)$$

Отже, видно, що *коефіцієнти в лінійних комбінаціях розв'язків рівняння Шредінгера є матричними представленнями групи симетрії молекули;* хвильові функції, що утворюють ці лінійні комбінації, утворюють і базис даного представлення – базис даного рівня. А оскільки кожному енергетичному рівню співставляється свій набір хвильових функцій (для вироджених станів; для невироджених функція єдина), що утворюють базис цього рівня, то випливає, що *кожному енергетичному стану відповідає своє незвідне представлення групи симетрії гамільтоніана, розмірність якого є кратністю виродження.*

Таким чином, *кількість незвідних представлень групи симетрії гамільтоніана молекули рівне кількості типів її енергетичних рівнів* (і навпаки). Тобто, на підставі властивостей симетрії молекули можна сказати, скільки типів електронних рівнів енергії вона буде мати. Якщо група абелева, і всі незвідні представлення першого порядку – то енергетичні рівні молекули невироджені, в інших випадках молекула буде мати вироджені електронні рівні.

Це дає можливість класифікувати електронні рівні енергії схожим чином з класифікацією коливальних рівнів (як це робилося раніше), тобто за незвідними представленнями відповідної групи симетрії гамільтоніана (тут – електронного). Але, крім такої класифікації, теорія груп дає можливість встановити і *правила відбору для електронних переходів.*

1.2. Правила відбору для електронних переходів.

Послідовність (ієрархію) енергетичних рівнів, а також імовірність переходів, тобто їх інтенсивність, теорія груп, на жаль, не дає.

Проте, як вказано вище, крім класифікації термів, теорія груп дозволяє встановити *правила відбору* для переходів, а це є дуже важливим для інтерпретації експериментальних даних.

Попередня ***теорема***:

Нехай $\psi_i^{(\alpha)}$ *– одна з базисних функцій представлення* $T^{(\alpha)}$. *Тоді* $\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = 0$, *якщо це представлення не є повносиметричним (одиничним).* Інтеграл тут береться по всьому конфігураційному (гільбертовому) простору.

Оскільки інтеграл по всьому простору є інваріантом щодо будь-якого перетворення системи координат – в тому числі і перетворення симетрії, – то можна написати:

$$\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = \int \hat{R}\psi_i^{(\alpha)} d\tau = \int \sum_k R_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)} d\tau$$

Просумувавши ліву і праву частини записаного співвідношення по елементах групи (для лівої частини це означає просто множення на g - порядок групи), отримаємо:

$$g\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_R \int \sum_k R_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)} d\tau \equiv \int \sum_k (\psi_k^{(\alpha)} \sum_R R_{ki}^{(\alpha)}) d\tau$$

але: $\sum_R R_{ki}^{(\alpha)} \equiv \sum_R R_{ki}^{(\alpha)} \cdot 1 \equiv \sum_R R_{ki}^{(\alpha)} \cdot R_{ki}^{(A)}$, тут A – позначення одиничного представлення, характери якого (матричні елементи) рівні одиниці; а згідно співвідношення ортогональності:

$$\sum_R R_{ik}^{(\alpha)} R_{lm}^{(\beta)*} = 0 \quad \text{якщо} \quad \alpha \neq \beta;$$

тобто $\sum_R R_{ik}^{(\alpha)} = 0$ якщо α - неодиничне представлення;

отже, якщо $\mathrm{T}^{(\alpha)} \neq A$, то $\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = 0$.

Якщо ж $\mathrm{T}^{(\alpha)} = A$, то, очевидно, $\int \psi \, d\tau \neq 0$ як інтеграл від парної (симетричної) функції.

Більш загально – *якщо* ψ *– базисна функція деякого звідного представлення, то* $\int \psi \, d\tau = 0$, *якщо це представлення не містить одиничного.*

Тепер неважко отримати ***правила відбору***:

Матричні елементи переходу в "симетрійному" зображенні:

$$M_{ik} = \int \psi_k^{(\beta)^*} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)} \tag{3.10}$$

тут α, β – індекси різних (але і не обов'язково різних) представлень, що відповідають різним рівням, i, k – індекси для вироджених рівнів, якщо вони вироджені.

Нехай:

$$\psi^{(\alpha)} \leftrightarrow D^{(\alpha)}, \quad \psi^{(\beta)} \leftrightarrow D^{(\beta)}, \quad \hat{f} \leftrightarrow D_f$$

Представлення, що відповідає добутку $\psi = \psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)}$ виражається як прямий добуток представлень $D^{(\beta)} \otimes D_f \otimes D^{(\alpha)}$.

На підставі раніше доведеної теореми можна стверджувати, що якщо $D^{(\beta)} \otimes D_f \otimes D^{(\alpha)}$ містить одиничне представлення, тобто

$$D^{(\beta)} \otimes D_f \otimes D^{(\alpha)} \supset A, \tag{3.11}$$

то $\int \psi \, d\tau \equiv \int \psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)} = M_{ik} \neq 0$ і перехід – дозволений. Інакше – $M_{ik} = 0$ – перехід заборонений.

Представлення $D_{(f)}$ може бути звідним (в даній групі симетрії), тоді замість виразу (3.11) потрібно записати суму:

$$\sum\nolimits_\gamma D^{(\beta)} \otimes D_{(\gamma)} \otimes D^{(\alpha)} \supset A, \tag{3.11а}$$

Цю умову можна записати в дещо іншій формі:

$$D^{(\beta)} \in D^{(\alpha)} \otimes D_f. \tag{3.11б}$$

Цей запис зручніший, оскільки при розкладі добутку видно, на які рівні можливий перехід з початкового (вихідного) рівня α.

Еквівалентність вищенаведених записів видно з наступного:

$$D^{(\alpha)} \otimes D_f = \sum\nolimits_\beta m_\beta D^{(\beta)} \mid \otimes D^{(\beta)}$$

Після домноження виразу справа на $D^{(\beta)}$ маємо:

$$D^{(\alpha)} \otimes D_f \otimes D^{(\beta)} = \sum\nolimits_\beta m_\beta D^{(\beta)} \otimes D^{(\beta)} \supset A,$$

оскільки прямий добуток представлення самого на себе завжди містить одиничне.

Тут $\hat{f}$ – оператор "збурення" – тобто той, що викликає перехід з одного стаціонарного стану квантової системи в інший; якщо це скаляр (температура, напр.), тобто $D_f \equiv A$, то видно, що переходи можливі лише між рівнями одного типу – $D^{(\alpha)} \otimes D^{(\beta)} \supset A$, лише якщо $\alpha \equiv \beta$.

Приклад (для групи C_{3v}):

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
D_f	3	0	1

$$D_f = A_1 \oplus E$$

Основний рівень (емпірично) – A_1

Для дипольних переходів $\hat{f} = eR$, відповідне представлення – це представлення, за яким перетворюється полярний вектор, з характером $2\cos\theta+1$ (I,п.2.10). В цій групі це представлення звідне, і розкладається на $A_1 \oplus E$.

1) $D_f \otimes A_1 = (A_1 \oplus E) \otimes A_1 = A_1 \oplus E$

Якщо початковий терм – A_1, то можливі переходи в A_1 та E;

2) $D_f \otimes A_2 = (A_1 \oplus E) \otimes A_2 = A_2 \oplus E$;

Якщо початковий терм A_2, то можливі переходи в A_2 та E;

3) $D_f \otimes E = (A_1 \oplus E) \otimes E = (A_1 \otimes E) \oplus (E \otimes E) = E \oplus (A_1 \oplus A_2 \oplus E)$

Тобто, якщо початковий терм – E, то можливі переходи в A_1, A_2, E.

Заборонені: $A_1 \leftrightarrow A_2$ (у всіх поляризаціях), але $E \leftrightarrow E$ – дозволений в усіх поляризаціях.

Якщо світло поляризоване – то, очевидно, дозволених переходів – менше.

а) $\hat{f} \equiv ez \rightarrow A_1$ (світло поляризоване вздовж z, відповідне представлення – A_1)

б) $\hat{f} \equiv e(\alpha \cdot x + \beta \cdot y) \rightarrow E$ (поляризація – в площині xy, відповідне представлення – E).

Тоді:

1) з A_1:

$D_f \otimes A_1 = A_1 \otimes A_1 = A_1$, можливі переходи $A_1 \leftrightarrow A_1$ (z-поляризація);

$E \otimes A_1 = E$, можливі переходи $A_1 \leftrightarrow E$ (xy-поляризація);

2) з A_2:

$D_f \otimes A_2 = A_1 \otimes A_2 = A_2$, можливі переходи $A_2 \leftrightarrow A_2$ (z-поляризація);

$E \otimes A_2 = E$, можливі переходи $A_2 \leftrightarrow E$ (xy-поляризація);

3) з E:

$D_f \otimes E = A_1 \otimes E = E$, можливі переходи $E \leftrightarrow E$ (z-поляризація);

$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$, переходи $E \rightarrow A_1, A_2, E$ (xy-поляризація).

Рівні A_2 – метастабільні, оскільки жодна координата вектора не перетворюється за A_2.

Потрібно відмітити, що все вищеописане стосується не лише суто електронних переходів, а й будь-яких інших, якщо не конкретизувати вид хвильових функцій, і, отже, відповідних базисних функцій незвідних представлень.

1.3. Розщеплення енергетичних рівнів у кристалічному середовищі

Під “кристалічним середовищем” тут ми розуміємо оточуюче молекулу середовище, яке не є ізотропним – тобто, власне, діючі на молекулу поля певної симетрії; подібні ефекти будуть спостерігатись, якщо молекулу помістити в зовнішнє електричне чи магнітне поле (ефекти Штарка та Зеємана).

Загалом поміщення молекули в якесь середовище перш за все викликає зміщення енергетичних рівнів, величина якого залежить від властивостей як молекули, так і середовища; чи буде спостерігатись розщеплення енергетичних рівнів молекули, залежить від симетрії молекули і середовища, тобто від симетрії діючого на молекулу поля.

Розглянемо це детальніше.

Стани вільної молекули знаходяться з рівняння Шредінгера

$$H_0\psi_{n_0} = E_n^0\psi_{n_0} \tag{3.12}$$

В середовищі

$$(H_0 + W)\psi_n = E_n\,\psi_n; \tag{3.13}$$

Тут W – оператор, що задає вплив середовища. Звичайно W є малою добавкою до початкового гамільтоніана, отже, розрахунки можна проводити за теорією збурень.

Збурення початкового (для ізольованої молекули) розв'язку E_n^0:

$$(\psi_k, H\psi_k) = E_k + (\psi_k, W\psi_k) \tag{3.14}$$

знаходиться в результаті стандартної процедури – множення вихідного рівняння (3.13) на комплексноспряжену функцію та інтегрування (тепер $H = H_0 + W$):

$$H\psi_{n_0} = E_n\psi_{n_0} \;|\cdot\, \psi^*_{m_0}, \int$$

$$\int \psi^*_{m_0} H\,\psi_{n_0} = E_n \int \psi^*_{m_0}\,\psi_{n_0} = E_n\delta_{mn}$$

Має бути m=n, тоді:

$$\int \psi^*_{n_0} H_0\,\psi_{n_0} + \int \psi^*_{n_0}\, W\psi_{n_0} = E_n \int \psi^*_{n_0}\,\psi_{n_0}$$

$$E_n^0 + \int \psi^*_{n_0} W\,\psi_{n_0} = E_n \tag{3.15}$$

Тобто

$$\Delta E_n = \int \psi^*_{n_0}\, W\psi_{n_0} \tag{3.16}$$

Причому $|\Delta E_n| \ll |E_n^0 - E_m^0|$, тобто функції різних станів не змішуються.

Враховуючи симетрію задачі, можна сказати, що енергетичні рівні лише зміщуються, якщо симетрія середовища, куди поміщено молекулу, не нижча (така ж, або вища), ніж симетрія вільної молекули. Симетрійна класифікація станів і правила відбору зберігаються.

Якщо ж симетрія середовища – тобто, власне, симетрія зовнішніх щодо молекули полів – нижча, ніж симетрія (вільної) молекули, то має місце розщеплення початково вироджених рівнів молекули.

Зрозуміло, що якщо симетрія вільної молекули досить низька, і рівні не вироджені, то розщеплення не буде, а буде лише зміщення; але тепер симетрійна класифікація станів має проводитись по іншій, нижчій групі симетрії; це ж стосується і правил відбору (див. також далі, п.1.4).

Формулюючи дещо більш строго:

Нехай гамільтоніан H_0 вільної молекули описується групою симетрії G_0; симетрія середовища (поля) – групою G_1 (більш низької симетрії, причому G_1 є підгрупою групи G_0). Зрозуміло, що гамільтоніан $H = H_0 + W$ молекули в середовищі також описується групою G_1.

Якщо E_n – певне власне значення енергії гамільтоніана H_0, то власні функції цього стану є базисними функціями $\psi_i^{(\alpha)}$ деякого незвідного представлення $T^{(\alpha)}$ з розмірністю s_α, $s_\alpha > 1$, групи G_0, і рівень E_n є s_α-кратно виродженим.

Вплив збурення W означає в загальному випадку зняття цього виродження, бо група G_1 може і не мати представлення $T^{(\alpha)}$ з такою «великою» розмірністю s_α і, отже, не буде мати станів з таким виродженням. Тобто простір $L^{(\alpha)}$ власних функцій рівня $E_n - \psi_n^{(\alpha)}$ по відношенню до групи G_1 розпадається на підпростори, незвідні щодо G_1: $L^{(\alpha)} = \sum_{\tilde{\alpha}} L^{(\tilde{\alpha})}$.

Справедливий загальний *принцип суперпозиції симетрії:*

Групою симетрії двох (чи більше) об'єктів, які розглядаються як ціле, є спільна вища підгрупа груп симетрії цих об'єктів, яка визначається з врахуванням взаємного розміщення їхніх елементів симетрії.

Наприклад, в групі октаедра O є представлення $T^{(\alpha)} = T_1$, $s_\alpha^{(T_1)} = 3$; при включенні збурення з симетрією D_3 виявляється, що T_1 в групі D_3, яка є підгрупою групи O – звідне, і при розкладі його по групі D_3 отримуємо: $T_1 \to A_2 \oplus E$.

Експериментально – в цілому структура спектрів залишається тією ж, що і для вільної молекули. Проте в спектрах поглинання буде спостерігатись деяке зміщення смуг, вони будуть уширені і т.п. Спектри випромінювання можуть відрізнятись більш суттєво, оскільки енергія збудження тепер може передаватись середовищу (наприклад, переходити в тепловий рух частинок середовища), а деякі смуги випромінювання можуть зникнути взагалі.

Якщо симетрія середовища нижча, ніж симетрія вільної молекули, то, як сказано вище, для молекули в середовищі має місце і інша класифікація енергетичних рівнів, і інший експериментальний спектр.

Приклад 1. Група симетрії середовища є підгрупою групи симетрії молекули.

Нехай вільна молекула має симетрію T_d. Незвідні представлення групи T_d – A_1, A_2, E, T_1, T_2 (II, п.2.3). Симетрія середовища – C_{3v}. (наприклад, молекули CH_4 в розчині CH_3Cl).

Зрозуміло, що спільні для обох груп операції симетрії залишаться (для цих операцій симетрії середовище не змінює симетрію молекули), а загальна симетрія молекули в середовищі стала такою, як і симетрія середовища (згідно наведеного принципу суперпозиції симетрій, або ж *принципу Кюрі*: Дисиметрія, що з'являється в системі, має бути присутньою в причинах, що її породжують).

Розглянемо, що буде з енергетичними рівнями.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
T_1	3	0	-1
T_2	3	0	1

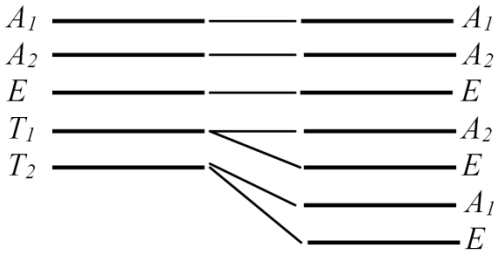
В двох нижніх рядках таблиці для C_{3v} наведено характери представлень T_1, T_2 групи T_d для спільних елементів груп – E, C_3, σ.

Розглядаючи ці спільні елементи – E, C_3, σ, маємо:

$$A_1(T_d) \to A_1(C_{3v});\quad A_2(T_d) \to A_2(C_{3v});\quad E(T_d) \to E(C_{3v})$$

Але в C_{3v} немає тримірних представлень – тобто в групі C_{3v} T_1 і T_2 є звідними, отже, відповідні рівні мають розщепитись, так, щоби характеризуватись незвідними представленнями групи C_{3v} на які розклались звідні в цій групі тримірні представлення T_1 і T_2:

$$T_1 = A_2 \oplus E;\quad T_2 = A_1 \oplus E.$$



Таким чином, при зміні симетрії від T_d до C_{3v} виродження рівнів частково знялось: (чергування рівнів – умовне).

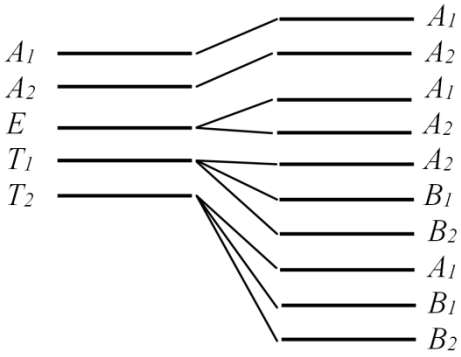
Приклад 2. Група симетрії середовища є підгрупою групи симетрії молекули, але характеризується низькою симетрією (немає неодномірних представлень).

Вільна молекула – симетрія T_d. Симетрія середовища – C_{2v}.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{\parallel}$	$\sigma_v^{\perp}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
E	2	2	0	0
T_1	3	-1	-1	-1
T_2	3	-1	1	1

Проводячи аналогічні до попередніх міркування, отримаємо для одномірних представлень групи T_d:

$$A_1 \to A_1;\quad A_2 \to A_2$$



Тут варто звернути увагу, що A_1 та A_2 переходять в A_1 та A_2, а не в B_1, B_2 – тому, що щодо обох площин $\sigma_v^{\parallel}, \sigma_v^{\perp}$ має бути «однакова»

поведінка.

Для неодномірних представлень:

$$E \to A_1 \oplus A_2;$$
$$T_1 \to A_2 \oplus B_1 \oplus B_2;$$
$$T_2 \to A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

Таким чином, у цьому випадку виродження знято повністю.

Наведені приклади, взагалі кажучи, є нескладними, оскільки група симетрії середовища є підгрупою групи симетрії молекули. Ситуація складніша, якщо група симетрії середовища не є підгрупою групи симетрії молекули:

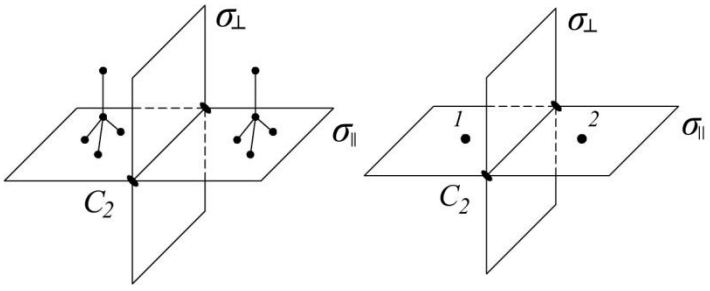
Приклад 3. Група симетрії середовища не є підгрупою групи симетрії молекули.

Вільна молекула – симетрія C_{3v}. Симетрія середовища – C_{2v}.

C_{2v} *не є* підгрупою групи C_{3v}; у цьому випадку симетрія молекули *не понизиться* до симетрії середовища C_{2v} так просто, як у попередніх прикладах. Причина в тому, що в C_{2v} є вісь C_2, і її немає в C_{3v}; якщо група симетрії середовища є підгрупою групи симетрії молекули, то "зайві" елементи симетрії зникають, а залишаються *спільні*, і подальша процедура є стандартною.

В нашому випадку "з'явився" новий елемент – C_2. Тепер симетрія C_{2v} можлива лише, якщо розглядати не *одну* початкову молекулу, а таку їх кількість, з якою можна реалізувати "неспільні" елементи (тут C_2) – як операцію симетрії, що переводить одну молекулу в іншу (в цілому, тобто без врахування власної симетрії молекули). При цьому система енергетичних рівнів суттєво ускладнюється.

Аналогія – кристал, коли одразу розглядаються елементарні комірки з певною кількістю формульних одиниць z, а при зміні (пониженні) симетрії, при, наприклад, температурних фазових переходах, кількість формульних одиниць зростає для забезпечення симетрії нової фази (напр., $O_h,\ z = 1 \to D_{4h},\ z = 2 \to D_{2h},\ z = 4 \to C_{2h},\ z = 8$). Інша аналогія – також «кристалічна»: якщо розглядувані молекули є домішками, то симетрія середовища реалізується на системі з *кількох* молекул.



У нашому випадку досить взяти дві молекули, які і реалізують необхідну симетрію C_{2v} (див.рис.), причому *тут* молекули перетворюються *як ціле*!

Кожна молекула характеризується своїм станом; але дві – реалізують енергетичний стан по групі C_{2v}. Оскільки ця група має лише одномірні пред-

ставлення, то двократне виродження, яке може з'явитися при цьому, є т.зв. *орієнтаційним*; воно має місце, коли молекули *не взаємодіють*.

Нехай молекула 1 характеризується станом φ_1, молекула 2 – φ_2; і нехай стани φ_1 і φ_2 відповідають основному стану молекули, тобто перетворюються за повносиметричним представленням A_1. Для системи з двох молекул основний стан характеризується лінійними комбінаціями з φ_1 і φ_2, а саме:

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2$$
$$\psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2$$

($\pm$, оскільки φ_1 та φ_2 можуть мати як однакові, так і протилежні фази, так що $|\varphi_1|^2 = |\varphi_2|^2$).

Дія елементів симетрії C_{2v} на φ_1 і φ_2:

$$E\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 = \psi_1$$
$$C_2\,\psi_1 = C_2(\varphi_1 + \varphi_2) = \varphi_2 + \varphi_1 = \psi_1$$
$$\sigma_{\parallel}\psi_1 = \sigma_{\parallel}(\varphi_1 + \varphi_2) = \varphi_1 + \varphi_2 = \psi_1$$
$$\sigma_{\perp}\psi_1 = \sigma_{\perp}(\varphi_1 + \varphi_2) = \varphi_2 + \varphi_1 = \psi_1$$

Коефіцієнти при «перетворених» ψ_1: (1,1,1,1). Таким чином, ψ_1 перетворюється за представленням A_1.

$$E\psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2 = \psi_2$$
$$C_2\,\psi_2 = C_2(\varphi_1 - \varphi_2) = \varphi_2 - \varphi_1 = -(\varphi_1 - \varphi_2) = -\psi_2$$
$$\sigma_{\parallel}\psi_2 = \sigma_{\parallel}(\varphi_1 - \varphi_2) = \varphi_1 - \varphi_2 = \psi_2$$
$$\sigma_{\perp}\psi_2 = \sigma_{\perp}(\varphi_1 - \varphi_2) = \varphi_2 - \varphi_1 = -(\varphi_1 - \varphi_2) = -\psi_2$$

Коефіцієнти при перетворених ψ_2: (1,–1,1,–1). Таким чином, ψ_2 перетворюється за представленням B_1.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$
$A_1(\psi_1)$	1	1	1	1
$B_1(\psi_2)$	1	-1	1	-1

Отже, маємо, що ψ_1 і ψ_2 перетворюються за різними представленнями групи C_{2v}, тобто рівень, який в групі C_{3v} описувався би повносиметричним представленням A_1, а при утворенні системи з двох невзаємодіючих молекул реалізував би двократне ($2A_1$) виродження, в середовищі C_{2v} є *розщепленим*, $2A_1 \rightarrow A_1 + B_1$, причому є симетричний стан $\psi_c \equiv \psi_1 \leftrightarrow A_1$, та асиметричний $\psi_a \equiv \psi_2 \leftrightarrow B_1$.

Таким чином, при збільшенні кількості елементів системи відбувається *мультиплікація енергетичного спектру*. Важливо, що такий висновок зроблено лише на підставі симетрійного розгляду, тобто застосування *теорії груп*.

Розглянутий випадок є найпростішим прикладом: φ_1 та φ_2 – повносиметричні – і при операціях симетрії лише міняються місцями. Але є можли-

вими і набагато складніші ситуації, з яких можна зробити багатші висновки і різні якісні інтерпретації.

1.4. Ефект Яна-Теллера [6,3]

Принцип Кюрі: Дисиметрія, що з'являється в системі, повинна бути присутньою в причинах, що її породжують.

Приклад: температурні фазові переходи (ФП) – симетрія *не* повинна змінюватись при температурних ФП в кристалах, бо дія температури на кристал має симетрію скаляра; але, як правило, при ФП симетрія змінюється (понижується при зниженні температури), і тому кристал розбивається на домени, які орієнтовані "втраченими" при ФП елементами симетрії так, що загальна симетрія кристалу *не змінюється*. Причому, якщо в новій фазі зразок монодоменний (це пов'язано з величиною поверхневої енергії), то втрачені елементи симетрії проявляються статистично, а тому має місце різна орієнтація монокристалів в "масі": для достатньо великої кількості однакових кристалів всі домени (тобто їхня орієнтація) будуть представлені приблизно в рівних кількостях; симетрія збережеться *в середньому*.

Прикладом ***порушення симетрії*** в результаті впливу зовнішнього електричного поля можуть слугувати ефекти Штарка та Зеємана: при внесенні атомів в електричне або магнітне поле відбувається повне або часткове зняття виродження енергетичних рівнів атомів. Відповідно до симетрії системи зарядів чи струмів, які породжують поле, саме поле також характеризується певною симетрією - кубічною, тетрагональною, тригональною і т.д.

Вільний атом описується гамільтоніаном, що має сферичну симетрію; група симетрії гамільтоніана – група R_3 (або, якщо є інверсія, група $O=R_3\times C_i$ – повна група сферичної симетрії). Група R_3 є неперервною, її представлення $D^{(l)}$ мають розмірність $2l+1$. Базисними функціями представлень є сферичні гармоніки відповідного порядку: $D^{(l)} \to Y_m^{(l)}(\theta,\varphi)$. В той же час сферичні гармоніки є власними функціями кутової частини гамільтоніана – оператора Лежандра – оператора моменту імпульсу (див.п.I.4). Якщо потенціал взаємодії є сферично-симетричним, то загальний розв'язок (без врахування спіна) матиме вигляд: $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_m^l(\theta,\varphi)$, де $R_{nl}(r)$ - розв'язок радіальної частини рівняння Шредінгера. В атомі водню потенціал електростатичної взаємодії протон-електрон очевидно є сферично-симетричним; оскільки енергія атома не залежить від магнітного квантового числа m, то існує $2l+1$-кратне виродження по цьому числу.

Якщо ж вільний атом помістити у зовнішнє слабке електричне поле, симетрія знижується до симетрії поля, і виродження частково знімається.

Аналогічно, якщо атоми формують кристал з певною симетрією, кристалічні поля знижують симетрію вільного атома до симетрії точкової групи кристала. При цьому виконується вимога *теореми Крамерса:* ніяка симетрія електричного поля не зніме двократного виродження стану у системі з напівцілим повним спіном. (У випадку цілого спіну електричне поле з низькою симетрією може зняти виродження повністю).

Порушення симетрії при збуренні. Часто наближений гамільтоніан системи має вигляд (або його зручно представити у такому вигляді) $H = H_0 + H_1$, де H_1 – мала добавка. Відповідно, наближений розв'язок можна отримати, наприклад, за теорією збурень, як мале збурення точного розв'язку для гамільтоніана H_0.

Запишемо рівняння Шредінгера: $H_0\psi_k = E_k\psi_k$. Вважаємо, що ψ_k - пробна функція для H; енергія тоді визначається як $\int\psi_k H\psi_k = E_k + \int\psi_k H_1\psi_k$, тобто поправка першого порядку $\Delta E_k = \int\psi_k H_1\psi_k$. Поправка – мала, функції, що належать різним станам не змішуються, це означає, що $\Delta E_k \ll E_k - E_n$, або ж, точніше, $\left|\int\psi_k H_1\psi_n\right| \ll \left|E_k - E_n\right|$.

Симетрійно: гамільтоніан H_0 описується групою симетрії G_0, добавка до нього H_1 - групою симетрії G_1, причому симетрія збурення є більш низькою, тобто G_1 є підгрупою G_0, а отже, і симетрія повного гамільтоніана H буде також G_1 (принцип Кюрі). Якщо E_n – певне власне значення гамільтоніана H_0, то власні функції цього стану є базисними функціями $\psi_i^{(\alpha)}$ деякого незвідного представлення $T^{(\alpha)}$ групи G_0, і даний рівень буде s_α-кратно виродженим (s_α - розмірність незвідного представлення $T^{(\alpha)}$, $s_\alpha > 1$). Вплив збурення H_1 в загальному випадку призводить до зняття цього виродження.

Ефект Яна-Теллера.

Ефект пов'язаний з симетріями, що розглядаються при наближеному розкладі гамільтоніана H. Оскільки розклад наближений, то зазвичай з'являються члени, що порушують "початкову" симетрію. Щоб відрізнити цей ефект від порушення симетрії при зовнішньому збуренні, таке порушення симетрії називають "спонтанним порушенням симетрії". Вперше ефект Яна-Теллера був розглянутий в теорії структури молекул, де він чітко проявляється, проте це дуже загальний ефект, що має місце в різних явищах, зокрема, наприклад, в такій далекій від розгляду симетрії молекул теорії елементарних частинок.

Суть *ефекту Яна-Теллера* полягає в тому, що якщо атом має якесь виродження електронних станів по *орбітальному* квантовому числу, і з цих атомів побудувати кристалічну гратку, то вони розмістяться так, щоб електростатичні поля, що діють на атом, максимально зняли виродження – до дозволеного даною симетрією. При цьому реалізується стан з мінімальною енергією.

Це означає, що якщо в основному електронному стані атома є виродження, то умова мінімуму енергії не виконується в симетричній конфігурації атомів; мінімум енергії досягається в несиметричному положенні рівноваги, в якому, як правило, виродження відсутнє. Тобто *геометрична конфігурація атомів, якій відповідає вироджений електронний стан не може бути стійкою лише в силу симетрії.*

Або, більш строго:

Якщо не розглядати випадкове виродження (тобто таке, наявність якого не випливає з властивостей симетрії системи), то вироджений електронний стан з необхідністю пов'язаний з симетричною конфігурацією ядер (тобто має місце орбітальне виродження, яке не пов'язане зі спіном). Ця симетрична конфігурація атомів (ядер), якій відповідає вироджений електронний стан, взагалі кажучи, нестійка – тобто вона не може бути стійкою лише в силу симетрії. Виключення:

– якщо конфігурація лінійна;

– якщо виродження є двократним спіновим виродженням Крамерса для молекул з непарним числом електронів (півцілим спіном), тобто спінове виродження Крамерса за відсутності магнітного поля *не приводить* до нестійкості системи.

Щоб показати правильність цього твердження, розглянемо

Адіабатичне наближення (Борна - Опенгеймера).

Молекула складається з електронів і ядер, які взаємодіють за рахунок звичайних електричних сил (кулонівська взаємодія). Сукупності координат ядер $\{R_l\}$ та електронів $\{r_i\}$ позначимо просто $\boldsymbol{R}$ та $\boldsymbol{r}$. Оскільки ядра на кілька порядків важчі від електронів, то вони рухаються значно повільніше електронів. Основне наближення полягає в тому, що спочатку розраховують орбітальний рух електронів при нерухомих ядрах, а вже потім розраховують рівноважні положення ядер, характеристики обертального та коливального руху ядер і їх вплив на енергії електронів. Таким чином, $\boldsymbol{R}$ є параметром електронної задачі.

Запишемо повний гамільтоніан:

$$H(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = T_l(\boldsymbol{R}) + T_i(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) \qquad (3.12)$$

де $T_I(\boldsymbol{R}) = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\Delta_I$ і $T_i(\boldsymbol{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i$ - кінетична енергія ядер і електронів, відповідно, $V(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})$ - потенціальна енергія взаємодії ядер з ядрами, електронів з електронами і електронів з ядрами. В адіабатичному наближенні спочатку розв'язується рівняння Шредінгера для електронів при фіксованому $\boldsymbol{R}$:

$$\left\{T_i(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\right\}\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = E_n(\boldsymbol{R})\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) \tag{3.13}$$

$n \equiv (n\alpha i)$, де n – набір квантових чисел (n,l,m), α - тип незвідного представлення; i - індекс електронної функції, що за ним перетворюється (i-й рядок матриці відповідного представлення, якщо воно неодномірне).

Знайдемо (наближену) власну функцію гамільтоніана, записавши її у вигляді:

$$\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = \varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R}). \tag{3.14}$$

і підставимо у загальне рівняння $H(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})$. Нехтуючи похідними $\frac{\partial\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})}{\partial R}$, $\frac{\partial^2\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})}{\partial R^2}$ (адіабатичне наближення), отримаємо:

$$\left(T_I(\boldsymbol{R}) + E_n(\boldsymbol{R})\right)\Phi_n(\boldsymbol{R}) = E\Phi_n(\boldsymbol{R}) \tag{3.15}$$

(отримано так:

$T_I\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R}) + T_i\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R}) + V\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R}) = E\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R})$;

Знехтувавши похідними $\frac{\partial\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})}{\partial R}$, $\frac{\partial^2\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})}{\partial R^2}$, маємо

$\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})T_I\Phi_n(\boldsymbol{R}) + \Phi_n(\boldsymbol{R})T_i\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}) + V\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R}) = E\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})\Phi_n(\boldsymbol{R})$

а враховуючи, що $(T_i + V)\varphi_n = E_n\varphi_n$, отримуємо (3.15)).

Знаючи електронні енергії $E_n(\boldsymbol{R})$, що даються розв'язками рівняння (3.13), можна розв'язати рівняння (3.15) і тим самим знайти повний розв'язок. Тобто, в адіабатичному наближенні рівняння $H\psi = E\psi$ зводиться до системи двох рівнянь (3.13) і (3.15).

В процесі розв'язку рівняння (3.15) також враховується відносно повільний рух ядер; для визначення найнижчої енергії (основного стану) спочатку нехтують кінетичною енергією ядер T_I і мінімізують електронну функцію $E_n^0(\boldsymbol{R})$, вважаючи $\frac{\partial E_n^0(\boldsymbol{R})}{\partial R_I} = 0$ для всіх $\{R_I\}$. Звідси знаходять рівноважні положення ядер $\boldsymbol{R}_0$. З (3.13),(3.15) видно, що функція $E_n(\boldsymbol{R})$ відіграє роль потенціальної енергії для руху ядер, і визначається розподілом електронної густини (функція $\varphi_n(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})$). Далі, розкладаючи в ряд функцію потенціальної енергії

$E_n^0(\boldsymbol{R})$ в околі $\boldsymbol{R}_0$, враховують коливання ядер відносно положень рівноваги. Нехтуючи ангармонічними членами, отримуємо

$$E_n^0(\boldsymbol{R}) = E_n^0(\boldsymbol{R}_0) + \sum_I \sum_\nu \left(\frac{\partial E_n^0}{\partial u_{I\nu}} \right)_{u=0} u_{I\nu} + \frac{1}{2} \sum_{I,I'} \sum_{\nu,\nu'} \left(\frac{\partial^2 E_n^0}{\partial u_{I\nu} \partial u_{I'\nu'}} \right)_{u=0} u_{I\nu} u_{I'\nu'} \qquad (3.16)$$

Тут $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_0$; $\boldsymbol{u}_I=\boldsymbol{R}_I-\boldsymbol{R}_{0I}$, тобто $\boldsymbol{u}$ – зміщення з положення рівноваги.

Діагоналізуючи цей вираз перетворенням до нормальних координат Q_q (вибором певної матриці S, детальніше див.[3]), так, що $Q_q = \sum_{I\nu} S_{I\nu,q} u_{I\nu}$, отримаємо діагональний по q ($q \equiv (q\gamma k)$; тут γk – те ж, що і αi в (3.13)) вираз для кінетичної енергії ядер в (3.15), та для квадратичного члена в (3.16); $E_n^0(\boldsymbol{R}_0)$ - стала. Для нас є актуальним лінійний по Q член, який після такого перетворення має вигляд:

$$\sum_q \left(\frac{\partial E_n}{\partial Q_q} \right)_{Q=0} Q_q$$

і рівність якого нулю є умовою встановлення рівноважної конфігурації $\boldsymbol{R}_0$.

Ян і Теллер показали, що така рівноважна конфігурація нестійка, якщо електронний стан вироджений по орбітальному квантовому числу (тобто конфігурація симетрична).

Система "спонтанно" деформується так, щоб конфігурація стала несиметричною, і виродження знялось; при цьому досягається дійсний мінімум енергії. Можна показати (теорема Хелмана - Фейнмана), що

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial Q_q} \right)_{Q=0} = \left(\varphi_n, \frac{\partial V}{\partial Q_q} \varphi_n \right) \qquad (3.17),$$

або

$$\frac{\partial E_n^0(\boldsymbol{R})}{\partial R_I} = \left(\varphi_0, \frac{\partial V(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})}{\partial R_I} \varphi_0 \right)$$

І, таким чином, рівність нулю похідної $\frac{\partial E_n(\boldsymbol{R})}{\partial R_I}$ означає рівність нулю матричного елемента $\left(\varphi_n, \frac{\partial V}{\partial Q_q} \varphi_n \right)$. Цю формулу можна отримати диференціюванням рівняння (3.13) по координатам $\boldsymbol{R}_I$, враховуючи, що $\frac{\partial \varphi_n}{\partial R} = 0$, та нехтуючи при цьому кінетичною енергією ядер.

В термінах теорії симетрії умова (3.17) означає:

$$\mathrm{T}^{(\alpha)*} \otimes \mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes \mathrm{T}^{(\alpha)} \not\ni A \qquad (3.18)$$

Тобто *прямий добуток представлень, за якими перетворюється нормальна координата* Q_q $(T^{(\gamma)})$*, та електронна хвильова функція* φ_n $(T^{(\alpha)})$ *не містить повносиметричного представлення* A.

Тут враховано, що якщо координата Q перетворюється за $\mathrm{T}^{(\gamma)}$, то похідна $\dfrac{\partial}{\partial Q}$ буде перетворюватись за комплексноспряженим представленням $\mathrm{T}^{(\gamma)*}$. Для електронних функцій: якщо φ_n перетворюється за $\mathrm{T}^{(\alpha)}$, то φ_n^* перетворюється за $\mathrm{T}^{(\alpha)*}$.

Умова (3.18) еквівалентна іншій:

$$\left|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right|^2 \not\ni \mathrm{T}^{(\gamma)} \qquad (3.18')$$

(оскільки $\mathrm{T}^{(\alpha)*} \otimes \mathrm{T}^{(\alpha)} \equiv \left|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right|^2$), і вона означає, що $\mathrm{T}^{(\gamma)}$ не міститься в розкладі $\mathrm{T}^{(\alpha)*} \otimes \mathrm{T}^{(\alpha)}$.

Ця ж умова для характерів (див. I,п.2.5,(2.33)):

$$\sum_{G_a} \chi^{(\alpha)*}(G_a)\chi^{(\gamma)*}(G_a)\chi^{(\alpha)}(G_a) = 0, \qquad \sum_{G_a} \left|\chi^{(\alpha)}(G_a)\right|^2 \chi^{(\gamma)*}(G_a) = 0 \qquad (3.19)$$

Для довільного одномірного представлення $\mathrm{T}^{(\alpha)}$ маємо $\left|\chi^{(\alpha)}(G_a)\right|^2 = 1$ для кожного G_a (тобто $\mathrm{T}^{(\alpha)*} \otimes \mathrm{T}^{(\alpha)} = A$), так що умова виконана завдяки ортогональності $\mathrm{T}^{(\gamma)}$ з одиничним представленням. Якщо ж $\mathrm{T}^{(\alpha)}$ має розмірність $s_\alpha > 1$, то існує принаймні одне $\mathrm{T}^{(\gamma)}$, для якого умова не виконується. Отже, якщо в електронному основному стані має місце виродження, то умова мінімуму не виконується для симетричної конфігурації (виродженого стану), а мінімум реалізується для несиметричної конфігурації (невиродженого стану) (Ян - Теллер).

Детальніше: можуть бути чотири випадки, пов'язані з двома альтернативами:

– електронний стан $\varphi_{n\alpha i}$ або вироджений, або ні - тобто $s_\alpha > 1$ або $s_\alpha = 1$;

– зміщення (нормальні координати) Q_q належать до симетричного, або асиметричного типу коливань. (Асиметричні коливання – всі, крім повносиметричних, оскільки всі вони змінюють симетрію рівноважної конфігурації).

φ_n / Q_q	$s_\alpha = 1$, $\left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A$	$s_\alpha > 1$ $\left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A \oplus \ldots$
$\mathrm{T}^{(\gamma)} \equiv A$ (симетр.)	1. $A^* \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A^* = A$	2. $A^* \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A \oplus \ldots$ *інші*
$\mathrm{T}^{(\gamma)}$ (асиметр.)	3. $\mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = \mathrm{T}^{(\gamma)*}$	4. $\mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = \cdots$

1. Симетрійно умова (3.18) не виконується, але неперервним чином відповідну нормальну координату (тобто і «все» повносиметричне коливання) можна змінювати необмежено *без порушення симетрії*. Система перебудовується до тих пір, поки вираз (3.17) «випадково» (в теоретико-груповому сенсі) не стане рівним нулю; мінімум досягнуто.

2. Оскільки $A^* \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A \oplus \ldots$ *інші*, то умова (3.18) не обов'язково виконується, але справедливі міркування п.1.

3. Якщо $\mathrm{T}^{(\gamma)} \neq A$, а $\left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A$ ($s_\alpha = 1$), то $\mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes A = \mathrm{T}^{(\gamma)*} \ni A$ - і умова очевидно виконується. Рівновага можлива для початкової симетрії.

4. Якщо $\mathrm{T}^{(\gamma)} \neq A$, а $s_\alpha > 1$, то $\left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = A \oplus \ldots$ і $\mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 = \sum_\beta \mathrm{T}^{(\beta)}$ .... Ян і Теллер показали, що в $\sum \mathrm{T}^{(\beta)}$ майже завжди є повносиметричне представлення і, отже, рівновага можлива лише за рахунок зміни початкової симетрії системи; цей випадок і є, власне, предметом розгляду Яна і Теллера.

Ян і Теллер розглянули кожну окрему конфігурацію атомів, яка може реалізуватись для кожної точкової групи молекули (їх 32), і показали, що якщо електронний стан φ_n вироджений, то $\left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2$ містить ($s_\alpha > 1$) принаймні одне представлення, добуток якого на $\mathrm{T}^{(\gamma)}$ містить в розкладі повносиметричне ($\mathrm{T}^{(\gamma)*} \otimes \left\|\mathrm{T}^{(\alpha)}\right\|^2 \ni A$), отже умова $\frac{\partial E_0(\boldsymbol{R})}{\partial R_I} = 0$ не виконується для симетричної конфігурації, а система нестійка щодо цієї симетричної конфігурації і переходить "спонтанно" (нагадаємо, що тут асиметрія міститься в самій системі - на відміну від зняття виродження під впливом "зовнішньої асиметрії" – дії зовнішнього поля) в асиметричну конфігурацію, де досягається мінімум енергії, і знімається виродження.

Якщо система досягла мінімуму і перейшла в стан із знятим виродженням, її енергія знижується на величину $\Delta_{ЯТ}$; якщо при цьому частоти коливань (в новій конфігурації) порядку $\frac{\Delta_{ЯТ}}{\hbar}$, то можуть розщепитися також коливні рівні.

Насамкінець наведемо оригінальне формулювання теореми (Ян і Теллер, 1937):

Всі конфігурації ядер, крім лінійної, нестійкі, якщо електронний стан вироджений по орбітальному моменту;

Загальна теорема: для всіх конфігурацій ядер, включаючи повністю аксіально-симетричні, і для довільного виродженого однозначного представлення групи симетрії завжди знайдуться не повністю симетричні нормальні зміщення ядер, що перетворюються по таким незвідним представленням $\Gamma^{(\gamma)}$, що добуток $\Gamma^{(\gamma)*} \otimes \left|\Gamma^{(\alpha)}\right|^2$ містить одиничне (повносиметричне) представлення (тобто $\left|\Gamma^{(\alpha)}\right|^2$ містить $\Gamma^{(\gamma)}$).

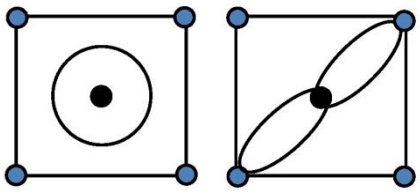
Молекула має неперервний набір конфігурацій, сумісний з деяким певним типом симетрії, і одна з них може відповідати мінімуму енергії електронів. Ця конфігурація буде стійкою щодо всіх повністю симетричних зміщень ядер, тобто тих, які не порушують властивостей симетрії. Щодо інших – ні, як це показано теоремою Яна-Теллера. Конфігурація не може бути стійкою, якщо електронна енергія для сусідніх конфігурацій лінійно залежить від якогось зміщення: умова мінімуму $\alpha = \frac{\partial E}{\partial R} = 0$ не виконується, тоді $E \sim E_0 + \alpha U$. Умови, при яких $\frac{\partial E}{\partial R} = 0$, тобто умови рівноваги, досліджуються симетрійно – чи міститься чи ні повносиметричне представлення в добутку $\Gamma^{(\alpha)*} \otimes \Gamma^{(\gamma)*} \otimes \Gamma^{(\alpha)}$. Теорема доводиться перебором можливих варіантів симетрії, з використанням результатів досліджень Вігнера.

Зауваження:

1. Ян і Теллер доводили свою теорему (1937) в рамках адіабатичного наближення і застосовуючи теорію коливань та теорію збурень, тобто *наближено*; ефект розглядався з енергетичної точки зору: досліджувалась частина матриці збурення, лінійна по зміщеннях ядер. Було показано, що якщо електронні стани вироджені, в симетричній конфігурації зберігаються відмінні від нуля сили, і рівновага, таким чином, неможлива; подальший рух ядер знімає виродження.

Клінтон і Райс (1959) теорему про обмеження можливих конфігурацій нелінійних молекул переформулювали і довели більш строго в термінах *сили*; показано, що рівновага ($\Sigma F_i = 0$) в системі з виродженими електронними станами неможлива. Доведення проведено на основі теореми Хеллмана-Фейнмана. Єдине наближення – теорема справедлива постільки, поскільки справедливе адіабатичне наближення.

2. Справедливим є і зворотне твердження: якщо в рівноважній конфігурації не всі ядра лежать на одній прямій, то в основному електронному стані молекули орбітальне виродження відсутнє.



3. Розрізняють ***статичний*** і ***динамічний*** ефект Яна-Теллера. Для прикладу розглянемо молекулу типу AB_4. Якщо атом A - в основному стані (s), який описується повносиметричною хвильовою функцією, яка перетворюється за повносиметричним представленням A_{1g}, то взаємодія атома A з усіма атомами B однакова, а структура молекули - симетрична.

Якщо ж A знаходиться в збудженому стані, то його хвильовою функцією є p-орбіталь, то один із зв'язків (одна з діагоналей квадрата) домінує, в результаті молекула деформується, її структура менш симетрична. Але всі діагоналі рівноправні, кожному з можливих положень відповідають еквівалентні мінімуми енергії, відділені потенціальним бар'єром один від одного. При достатньо високих температурах система переходить від одного еквівалентного мінімуму до іншого, і в середньому висока симетрія зберігається – у цьому випадку говорять про *динамічний* ефект Яна-Теллера. При низьких температурах можна виділити один з еквівалентних мінімумів (напрямків), низька симетрія «зафіксована», і тоді кажуть про *статичний* ефект Яна-Теллера.

4. Ефект малий, якщо виродження зв'язане з внутрішніми електронами, які слабо взаємодіють з сусідніми атомами, тобто практично не беруть участі в хімічних зв'язках.

5. Якщо система досягла мінімуму і перейшла в стан із знятим виродженням, її енергія знижується на величину $\Delta_{ЯТ}$; якщо при цьому частоти коливань (в новій конфігурації) порядку $\frac{\Delta_{ЯТ}}{\hbar}$, то можуть розщепитися також/або коливні рівні.

6. *Приклад:* Аналог ефекту Яна-Теллера для "не молекул і кристалів" (релятивістська теорія поля).

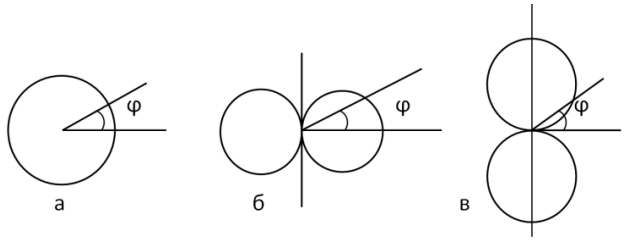
В теорії електрослабкої взаємодії (електромагнітна плюс слабка) квантами слабкого поля є векторні бозони – важкі частинки (m~40-80 m_p; m_p - маса протона), які, на відміну від кванта електромагнітного поля – фотона, мають ненульову масу спокою. Як наслідок, виникають "розбіжності"; щоб їх позбутись, роблять припущення щодо порушення симетрії вакууму, який (вже) не є інваріантом повної групи калібровочної симетрії, а лише її підгрупи. Тому в рівняння вводяться члени, еквівалентні наявності кінцевої маси у деяких векторних бозонів ($W^{\pm}$, Z); у фотонів (теж векторний бозон) – ні. Це є аналогом ефекту Яна-Теллера, оскільки наявність певних членів при наближеному розкладі гамільтоніана порушує початкову високу симетрію.

1.5. Типи зв'язків в складних молекулах.

В п.II,1.1 було введено позначення молекулярних термів: Σ,Π,Δ,Φ,Γ…, по аналогії з атомними - *S,P,D,F,G*… Відповідно, стани окремих молекулярних електронів позначаються σ,π,δ,φ,γ... і розрізняються за значеннями молекулярного квантового числа $\lambda = |m|$. Сенс такої класифікації в тому, що для молекул сферична симетрія не має місця, як для атомів, а тому квантове число *n* стає «поганим»; оскільки для лінійних молекул зберігається аксіальна симетрія, то її стани можна описувати квантовим числом $\lambda = |m|$. Для нелінійних молекул зберігається аксіальна симетрія *зв'язків*, тому стани багатоатомних молекул також можна характеризувати числом $\lambda = |m|$.

Енергія σ-електронів (λ=0) найнижча, далі – π-електрони (λ=1), ще вища енергія у δ-електронів. Звичайно доводиться мати справу з основними та слабо збудженими станами молекул, тому важливими для розгляду є саме σ- та π-електрони.

Подібно до того, як в атомах *s*-електрони мають сферичну симетрію, в молекулах σ-електрони мають аксіальну симетрію; молекулярні π-електрони *не мають* аксіальної симетрії, як і в атомах *p*-електрони не мають сферичної. Електронна хмара σ-електронів розподілена симетрично щодо осі молекули (зв'язку), густина заряду не залежить від азимутального кута φ (див. рис.а); стан – додатній. Електронна хмара π-електронів розподілена навколо осі таким чином, що в деякій площині, що проходить через вісь, електронна густина стає рівною нулю (рис.б,в). Оскільки π-стани двічі вироджені щодо знаку m (m=±1), то вони є суперпозицією додатного і від'ємного станів. Як відомо, в полі аксіальної симетрії хвильова функція електрона ~exp[$im\varphi$]; тут



$$\psi_{\pm\lambda}(\varphi) = \psi_0 e^{\pm i\lambda\varphi} \qquad (3.20)$$

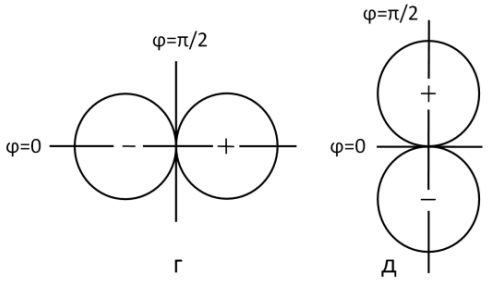
Для σ-стану λ=0, $\psi_\lambda = \psi_0$, тобто хвильова функція (дійсна) не залежить від φ. Зокрема, з цього випливає, що хвильова функція не змінює знак при відбиванні в площині, що проходить через вісь молекули (при цьому φ *змінює* знак), тобто вона є *додатною*. Квадрат хвильової функції ψ^2, який визначає густину заряду, природно, також не залежить від кута φ.

Стани з λ=1, тобто π-стани, двічі вироджені, їхні хвильові функції $\psi_\lambda = \psi_0 e^{i\lambda\varphi}$ та $\psi_{-\lambda} = \psi_0 e^{-i\lambda\varphi}$ комплексно спряжені. Замість комплексних можна ввести дійсні хвильові функції

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(e^{i\lambda\varphi} + e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\psi_0 \cos\lambda\varphi$$

$$\psi_- = \frac{1}{i\sqrt{2}}\psi_0(e^{i\lambda\varphi} - e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\psi_0 \sin\lambda\varphi \qquad (3.21)$$

які відповідають певному значенню λ. Саме вони є правильними хвильовими функціями нульового наближення в квантово-механічних розрахунках хімічного зв'язку. Ці функції є вже додатними чи від'ємними щодо операцій відбивання в площині.



Квадрат ψ_+^2 пропорційний $\cos^2\lambda\varphi$, (рис. б), сама ж функція ψ_+ додатня щодо відбивання в площині φ=0, і від'ємна щодо відбивання в площині φ=π/2 (рис.г; область додатних значень функції відмічена знаком (+), від'ємних (–)). В площині φ=π/2 функція $\psi_+ = 0$. Розподіл ψ_-^2 (рис.в) розвернутий на 90º, а функція від'ємна щодо відбивання в площині φ=0, та додатна щодо відбивання в площині φ=π/2 (рис.д). Функція $\psi_- = 0$ в площині φ=0. Таким чином, функції ψ_+ та ψ_- мають протилежні властивості щодо відбиття в площинах φ=0, φ=π/2, а π-стан є суперпозицією додатного та від'ємного станів.

σ- та π-зв'язки – ковалентні зв'язки, що утворені відповідно σ- та π-електронами (*молекулярними*), і, як і відповідні електрони, мають аксіальну симетрію, чи ні. Так, *s*σ-зв'язок (σ-зв'язок *s*-електронами) має аксіальну симетрію, а *p*π (π-зв'язок *p*-електронами) – ні (див. таблицю).

Таблиця

Атомні орбіталі				Молекулярні орбіталі		
l	$\|m\|$	тип		λ	тип	виродження
0	0	s		0	$s\sigma$	1
1	0	p_z		0	$p\sigma$	1
1	1	(p_x, p_y)		1	$p\pi$	2
2	0	d_{z^2}		0	$d\sigma$	1
2	1	(d_{xz}, d_{yz})		1	$d\pi$	2
2	2	$(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$		2	$d\delta$	2

Можуть реалізовуватись і складніші випадки, наприклад, $pd\pi$ (π-зв'язок *p*- та *d*-електронами).

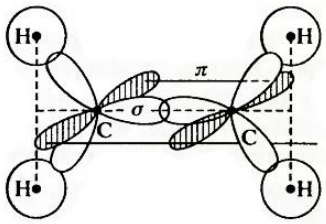
При наявності виродження (*p,d*…) атомних орбіталей зв'язки можуть бути досить складними: так, 2*p*-орбіталі – несферичні, тому взаємодія електронів на таких орбіталях залежить від їхньої орієнтації. Локальна симетрія потенціалу, дію якого відчуває атом в двохатомній молекулі - $C_{\infty v}$; виродження атомних енергетичних рівнів може частково зніматись, як у ефекті Штарка.

Рівні з $m=0$ невироджені, рівні з $|m|>0$ – двічі вироджені. Напрям молекулярної осі – *z* – вісь квантування; відповідно, орбіталі з $m=0$ повинні бути орієнтовані вздовж цієї осі. Для інших орбіталей чим більше значення $|m|$, тобто числа λ, тим більші кути з молекулярною віссю утворюють максимуми їхніх розподілів. При цьому перекриття, а отже і *взаємодія (сила зв'язку)* найбільша для орбіталей, напрямлених в сторону одна одної – тобто σ-зв'язок найсильніший (між'ядерні відстані порядку довжини зв'язку). Найменше перекриття (отже, і найслабший зв'язок) має місце для тих орбіталей, які орієнтовані під найбільшими кутами до молекулярної осі. Таким чином, для сили зв'язку головним є наявність аксіальної симетрії в цьому зв'язку (або ж мінімальні відхилення від неї) – а це визначається типом молекулярного електрона – σ, π, δ…

Приклади

1. Етилен C_2H_4.

В горизонтальній площині – σ-зв'язки:

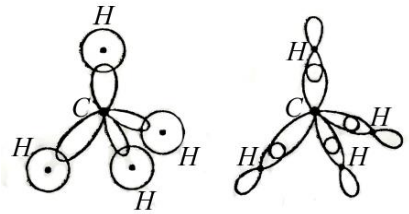


σ-зв'язок C–C – перекриття орбіталей, які є результатом sp^2-гібридизації обох атомів C;

σ-зв'язок C–H – перекриття sp^2-орбіталей атомів C та *s*-орбіталей атомів H.

У вертикальній площині π–зв'язок C–C – перекриття p_x-орбіталей обох атомів C;

2. Метан CH_4. Реалізуються тетраедричні зв'язки sp^3-гібридизованих орбіталей вуглецю з *s*- або *p*-орбіталями водню. В обох випадках має місце аксіальна симетрія зв'язків, отже, реалізуються молекулярні σ-зв'язки.

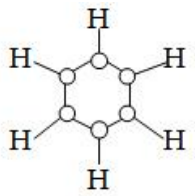


Тип: sp^3–*s* sp^3–*p*.

3. Бензол C_6H_6:

" – " - σ-зв'язки: C–C і C–H;

"¤" - π-зв'язки: C–C.



π-зв'язки є настільки слабкими, що π-електрони можуть вільно переміщатись по кільцю, маємо "усуспільнення" електронів, які тепер треба розглядати як π-*електронну систему*.

Суттєвим є також те, що π-зв'язки – слабші, ніж σ-зв'язки, отже π-електрони збуджуються легше; саме вони, в основному, визначають оптичні властивості молекули (власне, оптичні спектри).

2. Теорія груп в кількісних розрахунках енергетичних рівнів складних молекул

2.1. Відповідні розрахунки будемо проводити на конкретному прикладі – молекулі нафталіну – $C_{10}H_8$ (рис.див.II,п.2.3).

В загальному випадку рівняння Шредінгера, як відомо, точно не розв'язується, але існує багато методів, що дають наближені розв'язки. Одним з найпоширеніших є *методи Хартрі* та *Хартрі-Фока*, або ж *методи самоузгодженого поля*. При обчисленнях враховують рух не всіх електронів з усіма взаємодіями, а одного у усередненому (вибраному) полі. Спочатку вибирають певний пробний просторовий розподіл електронів. Далі розв'язують задачу руху окремого електрона з врахуванням потенціалу, обчисленого на основі вибраного розподілу інших електронів. Знайдений розподіл для вибраного електрона включають в наближене поле, що діє на інші електрони, розв'язують задачу для іншого електрона в цьому новому полі, і повторюють процес, допоки не буде обраховано розподіл для всіх електронів. Він, напевно, відрізнятиметься від вибраного початкового, і буде більш точним. Процедура повторюється доти, доки новий розподіл не буде узгоджуватись з попереднім з необхідною точністю. Чисельно – це метод ітерацій. Це дуже поширений метод для розрахунків рівнів багатоелектронних атомів.

В методі Хартрі хвильова функція не обов'язково повинна задовольняти вимогам симетрії щодо перестановки електронів, в методі Хартрі-Фока ψ – функція мусить задовольняти вимогам симетрії щодо перестановки електронів, вона є антисиметризованою і може бути записаною у вигляді детермінанта (Слетер). При цьому в рівняннях з'являються обмінні члени, а в цілому метод є більш строгим і точним.

Нашу задачу ми будемо розглядати методом Хюккеля, який є порівняно простим і дає хороші результати для молекул, які містять ароматичні (бензольні) кільця (більш загально – для систем, які містять π-зв'язки, але початково задача була розв'язана Хюккелем саме для бензолу).

Хвильові функції в цьому методі не антисиметризовані, а електронні функції, з яких формуються молекулярні, беруться як одноелектронні, а саме

– як електронні *p*-орбіталі. Підстави для такого вибору будуть зрозумілі по ходу розгляду.

Таким чином, розглядаємо рух не всіх (оптичних) π-електронів, а одного в усередненому полі інших – тобто взаємодія електронів врахована *в середньому*.

Запишемо одноелектронний гамільтоніан:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{10} \hat{H}_i + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V}; \qquad (2.1)$$

тут $\hat{H}_i$ – гамільтоніан, що враховує взаємодію вибраного електрона з *i*-тим ядром (точніше, іоном), тобто гамільтоніан руху електрона в полі *i*-того ядра; таких електронів і ядер - 10. Сюди включено і кінетичну енергію $T_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$. Розглядаються лише атоми вуглецю, оскільки зв'язки C–H – це сильні σ-зв'язки, переходи між рівнями в σ-системі лежать поза межами оптичного діапазону. Зв'язки C–C також є σ-зв'язками, але крім них є ще десять π-електронів, які формують відносно слабі π-зв'язки, які в основному і визначають оптичні властивості системи. $\hat{V}$- усереднений потенціал всіх інших (дев'яти) електронів, створюваний ними в точці знаходження вибраного електрона.

Зазначимо, що, взагалі кажучи, ситуація є набагато складнішою; вищесказане є дуже приблизним шляхом. Точна фізична інтерпретація $\hat{V}$ дуже складна: – "усереднений потенціал" – чого? За якими параметрами він усереднений? Поняття "усереднений потенціал, що створює електрон, який знаходиться на певній орбіталі" – це лише приблизний зміст. Адже, наприклад, при точному розв'язанні задачі хвильову функцію не можна представити як добуток одноелектронних функцій – електрони в атомі формують єдину систему, в якій не можна виділити окремі електрони, саме поняття про окремі електрони є наближенням. Складність походить, зокрема, і від вибору функцій, варіації, способів усереднення. Є багато і інших невизначених і дискусійних питань.

Проте для розглядуваного нами питання всі ці складнощі не дуже суттєві – ми ж бо лише хочемо показати деякі можливості-переваги застосування теорії груп при подібних розрахунках.

В нульовому наближенні, за відсутності взаємодії вибраного електрона з іншими, тобто при $\hat{V} = 0$, функція нульового наближення системи (незбуреного оператора $\hat{H}_0$) може бути записана у вигляді суперпозиції атомних функцій:

$$\psi^{(0)} = \sum_{j=1}^{10} a_j \varphi_j; \qquad (2.2)$$

Атомні функції, які, в свою чергу, розраховуються методами теорії збурень, ЛКАО (лінійних комбінацій атомних орбіталей), іншими методами, вважаємо відомими. В загальному вони є лінійними комбінаціями атомних одноелектронних функцій, у нас, як сказано вище – *p*-орбіталі.

Далі розв'язується задача у відповідному порядку наближення. Оскільки електронів десять, то маємо 10-кратне виродження; задача розв'язується методом теорії збурень при наявності виродження. Хід розв'язку такий:

В нульовому наближенні (без взаємодії, $\hat{V}=0$) гамільтоніан та енергія:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{10} \hat{H}_i; \qquad E^{(0)} = \sum_{i=1}^{10} E_i ; \tag{2.3}$$

$$(\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}; \qquad \hat{H}_i \varphi_i = E_i \varphi_i ;)$$

В першому наближенні рівняння має вигляд

$$(\hat{H}_0 + V)\psi^{(0)} = E\psi^{(0)};$$

$$\left(\sum_i \hat{H}_i + \hat{V} \right) \sum_j a_j \varphi_j = E \sum_j a_j \varphi_j ; \tag{2.4}$$

в нього входить хвильова функція $\psi^{(0)}$ *нульового* наближення. Запишемо це так:

$$\left(H - E\right) \sum_j a_j \varphi_j = 0; \tag{2.5}$$

При цьому вважаємо, що виконується умова ортонормованості $\int \varphi_i \varphi_k = \delta_{ik}$, хоча для *сусідніх* електронів це не так: інтеграл перекриття для них приблизно дорівнює ¼. Хоча припущення про ортогональність і дає похибку ~10%, але воно дуже спрощує розрахунки.

Далі виконуємо стандартні процедури.

Домножуємо (2.5) зліва на φ_k та інтегруємо, маємо

$$\int \varphi_k \, (\hat{H} - E) \sum_j a_j \varphi_j \; = 0$$

$$\sum_j a_j \int \varphi_k \, (\hat{H} - E) \varphi_j \; = 0 \tag{2.6}$$

Або

$$a_k \int \varphi_k \, (\hat{H} - E) \varphi_k \; + \sum_{j \neq k} a_j \int \varphi_k \left(\hat{H} - E\right) \varphi_j = 0, \tag{2.7}$$

Враховуючи ортогональність функцій та позначаючи

$$\int \varphi_k \, \hat{H} \varphi_k \; = H_{kk}; \qquad \int \varphi_k \, \hat{H} \varphi_j \; = H_{kj} \tag{2.8}$$

маємо

$$(H_{kk} - E) a_k + \sum_{j \neq k} H_{kj} a_j = 0 \tag{2.9}$$

Оскільки $k = 1..10$, в результаті отримуємо систему з 10 рівнянь:

$$\begin{cases} (H_{11}-E)a_1 + H_{12}a_2 + H_{13}a_3 + \cdots + H_{1,10}a_{10} = 0 \\ \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \\ H_{10,1}a_1 + H_{10,2}a_2 + H_{10,3}a_3 + \cdots + (H_{10,10}-E)a_{10} = 0 \end{cases} \tag{2.10}$$

Для знаходження нетривіального розв'язку системи однорідних алгебраїчних рівнянь потрібно, щоби $\Delta = 0$:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \ldots & H_{1,10} \\ H_{21} & H_{22}-E & \ldots & H_{2,10} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ H_{10,1} & H_{10,2} & \ldots & H_{10,10}-E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.11}$$

В результаті отримуємо *секулярне* рівняння, 10 коренів якого дають 10 значень енергії.

Відповідними процедурами можна знайти і коефіцієнти a_i в лінійних комбінаціях, які дають функції *першого* наближення, і які визначають молекулярні стани. Цих станів (енергетичних рівнів) 10, вони вже не вироджені; на кожному енергетичному рівні знаходиться по 2 електрони з протилежними спінами, а всього в основному (молекулярному) стані зайнято 5 рівнів (бо всього 10 "актуальних" електронів).

$$\begin{matrix} E^{(1)} & \ldots & E^{(10)} \\ \left\{a_i^{(1)}\right\} & \ldots & \left\{a_i^{(10)}\right\} \end{matrix}$$

$$\psi^{(k)} = \sum_i a_i^{(k)} \varphi_i^{(1)}$$

де k – номер рівня (1..10), $\varphi_i^{(1)}$ – означає, що функції φ_i взяті в першому наближенні. Знайдені функції $\psi^{(k)}$ є одноелектронними. З контексту має бути зрозумілим, що потрібно розрізняти стани *одноелектронні* і *молекулярні*.

Далі – ітерації і т.д – див. початок.

Вказані процедури, взагалі кажучи, є дуже громіздкими, обрахунки дуже складні.

Теорія груп дає можливість суттєво спростити задачу, оскільки як правило, молекули мають досить симетричну будову.

Взявши лінійні комбінації атомних функцій φ_i з *іншими* коефіцієнтами, так що тепер симетрію молекул враховано в тому сенсі, що нові функції Φ_i перетворюються за певним незвідним представленням групи симетрії гамільтоніана молекули, і, отже, крім того, що це хвильові функції квантової системи, вони є і функціями базису незвідних представлень групи симетрії гамільтоніана.

$$\Phi_i = \sum_k c_k^{(i)} \varphi_k \tag{2.12}$$

Процедуру побудови функцій Φ_i за допомогою проекційних операторів буде описано далі (п.2.2).

З цих нових функцій утворимо лінійні комбінації, що є новими молекулярними ψ-функціями

$$\psi = \sum_j b_j \Phi_j \qquad (2.13)$$

Можна переконатись, що тепер матричні елементи H_{ki}

$$H_{ki} = \int \Phi_k H \Phi_i \qquad (2.14)$$

утворюють блочно-діагональну матрицю, детермінант якої є сукупністю «блоків» - детермінантів меншого розміру

$$\Delta = \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots, \Delta_i \dots \qquad (2.15)$$

а секулярне рівняння 10 порядку $\Delta = 0$ розбивається на системи рівнянь менших розмірів:

$$\Delta_1 = 0$$
$$\dots$$
$$\Delta_k = 0$$

Реально обчислення тепер стануть суттєво простішими.

Конкретизуємо викладене:

φ_i – атомні функції – мають досить високу симетрію: представлення, за якими вони перетворюються – звідні в загальному випадку, оскільки група симетрії молекули, як правило, нижча (див. р.I, п.4). (Так, хвильова функція атомного *p*-електрона має аксіальну симетрію, а молекулярний π-електрон – ні; *s*-електрони – при утворенні молекули сферична симетрія знижується до аксіальної і т.д.). Тому функції Φ_i вибираються так, що вони є базисними для відповідних представлень групи симетрії молекули.

H_{ki} – матричні елементи; $H_{ki} = \int \Phi_k H \Phi_i$. Тут Φ_k, Φ_i – перетворюються за незвідними представленнями групи симетрії молекули. А оскільки гамільтоніан $\hat{H}$ інваріантний щодо всіх операцій групи симетрії молекули (яка є і групою симетрії гамільтоніана), то він в цілому перетворюється за повносиметричним представленням – і тому $\int \Phi_k \Phi_i = 0$ чи ні, в залежності від того, чи одному, чи різним незвідним представленням групи симетрії гамільтоніана належать Φ_i і Φ_k (тобто вони є базисними функціями або одного, або різних представлень).

Отже, маємо для детермінанта секулярного рівняння блочно-діагональну форму, де розмір блоків дорівнює розмірності відповідних незвідних представлень (якщо вони зустрічаються по разу), або ж – якщо представлення одномірні – кількості m_α однакових одномірних представлень, тобто добутку $m_\alpha s_\alpha$.

$$\left|\begin{array}{ccc|cc|ccc|ccc}
H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & & & & & & & \\
H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & & & & & & & \\
H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & & & & & & & \\
\hline
 & & & H_{44}-E & H_{45} & & & & & \\
 & & & H_{54} & H_{55}-E & & & & & \\
\hline
 & & & & & H_{66}-E & H_{67} & & & \\
 & & & & & H_{76} & H_{77}-E & & & \\
\hline
 & & & & & & & H_{88}-E & H_{89} & H_{8\,10} \\
 & & & & & & & H_{98} & H_{99}-E & H_{9\,10} \\
 & & & & & & & H_{10\,8} & H_{10\,9} & H_{10\,10}-E
\end{array}\right| \qquad (2.16)$$

Для прикладу наведено матрицю, яка може бути сформована базисом двох двомірних і двох тримірних представлень, або ж, якщо представлення одномірні, чотирма одномірними представленнями, які зустрічаються по три та по два рази (як у нашому прикладі, див. нижче). Можливі і інші варіанти.

Для пошуку представлень, за якими перетворюються функції Φ_i, потрібно спочатку знайти характер представлення, за яким перетворюються φ_i, воно є, як правило, звідним, і далі розкласти його за незвідними представленнями групи симетрії молекули D_{2h} (див. таблицю характерів II, п.2.3). У нас функціями φ_i є атомні p-орбіталі – вони ж молекулярні π-орбіталі (див. п.II.1.5).

Маємо

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	σ_z	σ_y	σ_x
$\chi^{(sgn)}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\chi^{(\varphi)}$	10	0	-2	0	0	-10	0	2

(2.17)

Тут $\chi^{(sgn)}$ позначає зміну (–1) чи незміну (+1) знаку функції φ_i при відповідній операції симетрії, а $\chi^{(\varphi)}$ - характери шуканого представлення, де враховано, скільки атомів C залишається на місці при відповідній операції симетрії. Розкладаючи його на незвідні, отримуємо:

$$T^{(\varphi)} = 2B_{2g} \oplus 3B_{3g} \oplus 2A_u \oplus 3B_{1u} \qquad (2.18)$$

Маємо чотири типи орбіталей Φ_i (всіх орбіталей – 10); ці чотири типи відповідають чотирьом різним представленням, і вже зараз зрозуміло, що деякі $H_{ki} = \int \Phi_k H \Phi_i = 0$, і, отже, початковий детермінант 10x10 розпадається на чотири блоки Δ: Δ_1, Δ_2, Δ_3, Δ_4, з розмірностями 2x2 та 3x3.

Далі, визначимо, які атоми C переходять один в один (міняються місцями) при операціях симетрії (див.рис.п.2.3):

C_2^z: 1→6, 2→7, 10→5, 3→8, 9→4;

C_2^y: 10→2, 9→3, 8→4, 7→5; 1 та 6 – на місці

C_2^x: 1→6, 5→2, 10→7, 9→8, 3→4.

і т.д. Можна переконатись, що є три групи атомів (і, відповідно, хвильових функцій φ_i), які при всіх операціях переходять один в один, а саме:

$$\varphi_1, \varphi_6; \quad \varphi_2, \varphi_5, \varphi_7, \varphi_{10}; \quad \varphi_3, \varphi_4, \varphi_8, \varphi_9. \tag{2.19}$$

Функції Φ_i складаються (за допомогою проекційних операторів, див. далі) як лінійні комбінації з коефіцієнтами ± 1 з тих φ_i, які відповідають атомам, що переходять один в один при операціях симетрії.

Перші дві з них:

$$\Phi_1 = \varphi_1 + \varphi_6,$$
$$\Phi_2 = \varphi_1 - \varphi_6$$

При дії операцій симетрії вони перетворюються так:

$$\left.\begin{array}{lllll}
E\Phi_1 & = E(\varphi_1 + \varphi_6) & = \varphi_1 + \varphi_6 & = & \Phi_1 \\
C_2^z\Phi_1 & = C_2^z(\varphi_1 + \varphi_6) & = \varphi_6 + \varphi_1 & = & \Phi_1 \\
C_2^y\Phi_1 & = C_2^y(\varphi_1 + \varphi_6) & = -\varphi_1 - \varphi_6 & = & -\Phi_1 \\
C_2^x\Phi_1 & = C_2^x(\varphi_1 + \varphi_6) & = -\varphi_6 - \varphi_1 & = & -\Phi_1 \\
I\Phi_1 & = I(\varphi_1 + \varphi_6) & = -\varphi_6 - \varphi_1 & = & -\Phi_1 \\
\sigma^{\perp z}\Phi_1 & = \sigma^{\perp z}(\varphi_1 + \varphi_6) & = -\varphi_1 - \varphi_6 & = & -\Phi_1 \\
\sigma^{\perp y}\Phi_1 & = \sigma^{\perp y}(\varphi_1 + \varphi_6) & = \varphi_6 + \varphi_1 & = & \Phi_1 \\
\sigma^{\perp x}\Phi_1 & = \sigma^{\perp x}(\varphi_1 + \varphi_6) & = \varphi_1 + \varphi_6 & = & \Phi_1
\end{array}\right| B_{1u}$$

Бачимо, що коефіцієнти при функції Φ_1 утворюють рядок з чисел (1 1 –1 –1 –1 –1 1 1), а це рядок характерів незвідного представлення B_{1u}. Таким чином, вибрана електронна функція Φ_1 перетворюється за незвідним представленням B_{1u}.

Аналогічно визначаємо представлення, за яким перетворюється функція Φ_2. Це представлення B_{3g}.

$$\left.\begin{array}{lllll}
E\Phi_2 & = \varphi_1 - \varphi_6 & = & \Phi_2 \\
C_2^z\Phi_2 & = \varphi_6 - \varphi_1 & = & -\Phi_2 \\
C_2^y\Phi_2 & = -\varphi_1 + \varphi_6 & = & -\Phi_2 \\
C_2^x\Phi_2 & = -\varphi_6 + \varphi_1 & = & \Phi_2 \\
I\Phi_2 & = -\varphi_6 + \varphi_1 & = & \Phi_2 \\
\sigma^{\perp z}\Phi_2 & = -\varphi_1 + \varphi_6 & = & -\Phi_2 \\
\sigma^{\perp y}\Phi_2 & = \varphi_6 - \varphi_1 & = & -\Phi_2 \\
\sigma^{\perp x}\Phi_2 & = \varphi_1 - \varphi_6 & = & \Phi_2
\end{array}\right| B_{3g}$$

Наступні чотири комбінації з $\varphi_2, \varphi_5, \varphi_7, \varphi_{10}$:

$$\Phi_3 = \varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10}$$
$$\Phi_4 = \varphi_2 + \varphi_5 - \varphi_7 - \varphi_{10}$$
$$\Phi_5 = \varphi_2 - \varphi_5 + \varphi_7 - \varphi_{10}$$
$$\Phi_6 = \varphi_2 - \varphi_5 - \varphi_7 + \varphi_{10}$$

які перетворюються за представленнями B_{1u}, B_{2g}, A_u, B_{3g}, відповідно. Наприклад, Φ_4:

$$\left.\begin{array}{ll} E\,\Phi_4 & = \varphi_2 + \varphi_5 - \varphi_7 - \varphi_{10} = \Phi_4 \\ C_2^z\,\Phi_4 & = \varphi_7 + \varphi_{10} - \varphi_2 - \varphi_5 = -\Phi_4 \\ C_2^y\,\Phi_4 & = -\varphi_{10} - \varphi_7 + \varphi_5 + \varphi_2 = \Phi_4 \\ C_2^x\,\Phi_4 & = -\varphi_5 - \varphi_2 + \varphi_{10} + \varphi_7 = -\Phi_4 \\ I\Phi_4 & = -\varphi_7 - \varphi_{10} + \varphi_2 + \varphi_5 = \Phi_4 \\ \sigma^{\perp z}\Phi_4 & = -\varphi_2 - \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10} = -\Phi_4 \\ \sigma^{\perp y}\,\Phi_4 & = \varphi_5 + \varphi_2 - \varphi_{10} - \varphi_7 = \Phi_4 \\ \sigma^{\perp x}\Phi_4 & = \varphi_{10} + \varphi_7 - \varphi_5 - \varphi_2 = -\Phi_4 \end{array}\right| B_{2g}$$

Аналогічно – для Φ_3 (B_{1u}), $\Phi_5(A_u)$, $\Phi_6\left(B_{3g}\right)$, та для останніх чотирьох комбінацій з $\varphi_3,\ \varphi_4, \varphi_8, \varphi_9$:

$$\Phi_7 = \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_8 + \varphi_9$$
$$\Phi_8 = \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_8 - \varphi_9$$
$$\Phi_9 = \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_8 - \varphi_9$$
$$\Phi_{10} = \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_8 + \varphi_9$$

Вони перетворюються за представленнями B_{1u} (Φ_7), $B_{2g}(\Phi_8)$, $A_u(\Phi_9)$, B_{3g} (Φ_{10}).

Таким чином, знайдено всі 10 лінійних комбінації, тобто функцій Φ_i, і відповідні представлення групи D_{2h}, за якими вони перетворюються.

Видно, що відмінними від 0 будуть, крім діагональних H_{kk}, і матричні елементи H_{13}: $\int \Phi_1 H\, \Phi_3 \neq 0$, оскільки Φ_1 і Φ_3 перетворюються за однаковими (B_{1u}) представленями, а також, з тієї ж причини, і H_{37}, H_{17} (і «навпаки» - H_{73}, H_{71}, H_{31}), тобто один з блоків 3×3:

$$\langle B_{1u}\rangle: \quad \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{13} & H_{17} \\ H_{31} & H_{33} - E & H_{37} \\ H_{71} & H_{73} & H_{77} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.20)$$

точніше, нулю рівний детермінант 7×7 з нулями на позиціях $i, k \neq 1,3,7$, але він, очевидно, зводиться до наведеного 3×3.

Інші блоки:

$$\langle A_u\rangle: \quad \begin{vmatrix} H_{55} - E & H_{59} \\ H_{95} & H_{99} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.21)$$

$$\langle B_{2g}\rangle: \quad \begin{vmatrix} H_{44} - E & H_{48} \\ H_{84} & H_{88} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.22)$$

$$\langle B_{3g}\rangle: \quad \begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{26} & H_{2\,10} \\ H_{62} & H_{66} - E & H_{6\,10} \\ H_{10\,2} & H_{10\,6} & H_{10\,10} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.23)$$

Нові функції Φ_i нормуються, звичайно, як $\int {\Phi_i}^2 = 1$; і при цьому норма $\int \varphi_i \varphi_k = \delta_{ik}$ не повинна порушуватись.

Наприклад, для Φ_1:

$$N_1^2 \int \Phi_1^2 = N_1^2 \int (\varphi_1 + \varphi_6)^2 = N_1^2 (\int \varphi_1^2 + \int 2\varphi_1\varphi_6 + \int \varphi_6^2) = N_1^2(1+1) = 1$$

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Тобто, з врахуванням нормуючого множника $\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_6)$.

Аналогічно до попереднього $N_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$,

а $N_{3\ldots10} = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$, оскільки $N_3^2 \int \Phi_3^2 = 1 = N_3^2 \int (\varphi_2^2 + \varphi_5^2 + \varphi_7^2 + \varphi_{10}^2)$, тобто взагалі

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\textit{кількість доданків}}}$$

Але так просто буває не завжди, наприклад, якщо $\Phi = 2\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_5$, то

$$N^2(4\varphi_1^2 + \varphi_3^2 + \varphi_5^2) = 6N^2, \quad \text{або} \quad N = \frac{1}{\sqrt{6}}..$$

Тобто потрібно враховувати і коефіцієнти в лінійних комбінаціях. Хоча, зазначимо, нормуючі множники на симетрійні властивості не впливають.

Для знаходження значень енергії потрібно розв'язати чотири рівняння $\Delta_i = 0$.

Знаходимо матричні елементи для Δ «типу» B_{1u} ($H_{13}, H_{17}, H_{37}, \ldots$)

$$H_{11} = \int \Phi_1 H \Phi_1 = \frac{1}{2}\int (\varphi_1 + \varphi_6) H (\varphi_1 + \varphi_6) =$$

$$= \frac{1}{2}(\int \varphi_1 H \varphi_1 + \int \varphi_6 H \varphi_6 + 2\int \varphi_1 H \varphi_6) = \frac{1}{2}(\alpha + \alpha + 2\beta) = \alpha + \beta$$

Тут матричний елемент, порахований на функціях одного атома позначено як

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 = \alpha, \tag{2.24}$$

На функціях сусідніх атомів

$$\int \varphi_1 H \varphi_6 = \beta \neq 0, \tag{2.25}$$

Він не дорівнює нулю, бо (див.раніше) хвильові функції сусідніх атомів перекриваються, і тепер це корисно врахувати – у нас вже не нульове наближення. Зрозуміло, що $\beta < \alpha$. При ще точніших розрахунках приймають, що β залежить від довжини зв'язку між атомами.

$$H_{13} = \int \Phi_1 H \Phi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\int (\varphi_1 + \varphi_6) H (\varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10}) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\Big(\int \varphi_1 H \varphi_2 + \int \varphi_1 H \varphi_5 + \int \varphi_1 H \varphi_7 + \int \varphi_1 H \varphi_{10} + \int \varphi_6 H \varphi_2 + \int \varphi_6 H \varphi_5$$

$$+ \int \varphi_6 H \varphi_7 + \int \varphi_6 H \varphi_{10}\Big) = \frac{1}{2\sqrt{2}} 4\beta = \sqrt{2}\beta$$

$$H_{17} = \int \Phi_1 H \Phi_7 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\int (\varphi_1 + \varphi_6) H (\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_8 + \varphi_9) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\Big(\int \varphi_1 H \varphi_3 + \int \varphi_1 H \varphi_4 + \int \varphi_1 H \varphi_8 + \int \varphi_1 H \varphi_9 + \int \varphi_6 H \varphi_3 + \int \varphi_6 H \varphi_4$$

$$+ \int \varphi_6 H \varphi_8 + \int \varphi_6 H \varphi_9\Big) = 0$$

Звертаємо увагу, що тут 0 не «симетрійний», а «випадковий» – результат наближення.

Так само обраховуються інші матричні елементи - H_{33}, H_{77}, H_{37}.

$$H_{33} = \int \Phi_3 H \Phi_3 = \frac{1}{2\cdot 2}\int (\varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10}) H (\varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10}) =$$

$$= \frac{1}{4}\left(\int \varphi_2 H \varphi_2 + \int \varphi_5 H \varphi_5 + \int \varphi_7 H \varphi_7 + \int \varphi_{10} H \varphi_{10} + 0 \ldots\right) =$$

$$= \frac{1}{4}(\alpha + \alpha + \alpha + \alpha) = \alpha$$

$$H_{77} = \int \Phi_7 H \Phi_7 = \frac{1}{2\cdot 2}\int (\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_8 + \varphi_9) H (\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_8 + \varphi_9) =$$

$$= \frac{1}{4}\left(\alpha + \alpha + \alpha + \alpha + 2\int \varphi_3 H \varphi_4 + 2\int \varphi_8 H \varphi_9 + 0 \ldots\right) = \frac{1}{4}(4\alpha + 4\beta)$$

$$= \alpha + \beta$$

$$H_{73} = \int \Phi_7 H \Phi_3 = \frac{1}{4}\int (\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_8 + \varphi_9) H (\varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10}) =$$

$$= \frac{1}{4}\left(\int \varphi_3 H \varphi_2 + \int \varphi_4 H \varphi_5 + \int \varphi_8 H \varphi_7 + \int \varphi_9 H \varphi_{10} + 0 \ldots\right) = \frac{1}{4} 4\beta = \beta$$

Знайдені матричні елементи записуються у відповідне рівняння $\Delta_i = 0$, а саме

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{13} & H_{17} \\ H_{31} & H_{33} - E & H_{37} \\ H_{71} & H_{73} & H_{77} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\alpha + \beta) - E & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & (\alpha + \beta) - E \end{vmatrix} = 0$$

Розкриваючи визначник і розв'язавши це досить громіздке рівняння третього порядку (але ж не 10-го!), отримуємо три перші корені рівняння – три значення енергії.

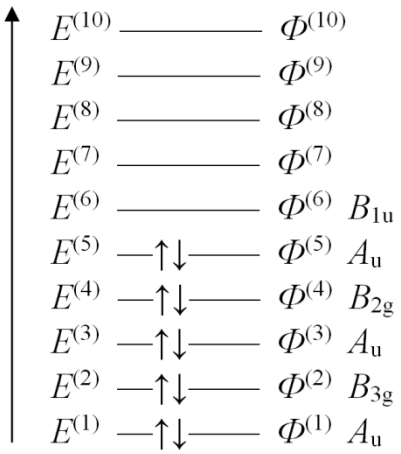
Аналогічні процедури обрахування матричних елементів H_{ki} і розв'язування відповідних рівнянь $\Delta_i = 0$ виконується і для інших блоків – ще одного 3×3 і двох 2×2. В результаті знаходяться всі корені рівняння – енергії $E^{(1)}, E^{(2)}, \ldots E^{(10)}$, а врахувавши, що $\alpha > \beta$, можна встановити і послідовність рівнів. При цьому, зрозуміло, $E^{(i)} < 0$, отже найнижчий рівень $E_1^{(min)}$ відповідає $max\, f(\alpha, \beta)$.

> Ці процедури та обрахунки досить громіздкі, ми тут їх не наводимо. Детальніше див. [8], де наведено розв'язки для ряду молекул, що містять π-електронні системи.

Енергії $E^{(i)}$ звичайно представляють у вигляді $E^{(i)} = \alpha + x^{(i)}\beta$, де $x^{(i)}$ – корені відповідних характеристичних рівнянь (рівняння отримуються певними перетвореннями з матриць типу (2.20)). Тоді енергія (першого) переходу $E^{(i)} - E^{(j)} = \beta(x^{(i)} - x^{(j)})$ (хоча $E^{(i)}$ – енергії *електронів*, а не молекули! – див. далі).

Основний стан молекули – зайняті п’ять нижніх рівнів, на яких є по два електрони з протилежними спінами.

Зобразимо схематично систему енергетичних рівнів:



Номер функції Φ_i в схемі для зручності умовний – в дійсності, звичайно, енергія рівня не зростає з визначеними нами раніше також умовними номерами функцій Φ_i. Те ж стосується і відповідних цим умовним функціям представлень, за якими вони перетворюються.

Ще потрібно записати повну хвильову функцію молекули, яка будується з десяти одноелектронних функцій Φ_i, і залежить від координат всіх 10 π-електронів.

Функція основного стану визначається 5-ма нижніми заповненими рівнями:

$$\psi_0(\overrightarrow{r_1}, \dots, \overrightarrow{r_{10}}) = \Phi_\uparrow{}^{(1)}(r_1)\Phi_\downarrow{}^{(1)}(r_2)\Phi_\uparrow{}^{(2)}(r_3)\Phi_\downarrow{}^{(2)}(r_4) \dots \Phi_\uparrow{}^{(5)}(r_9)\Phi_\downarrow{}^{(5)}(r_{10})$$

Відповідно, енергія основного стану:

$$E_0 = 2E^{(1)} + 2E^{(2)} + 2E^{(3)} + 2E^{(4)} + 2E^{(5)}$$

Представлення, за яким перетворюється ця функція ψ_0 є добутком представлень, за якими перетворюються співмножники – а вони зустрічаються попарно і є одномірними, і оскільки $\left|\Gamma^{(\alpha)}\right|^2 = A_g$ – то функція ψ_0 - повносиметрична, що і треба для основного стану. Сумарний спін дорівнює 0, отже рівень – синглетний.

Перший збуджений стан молекули виникає в результаті переходу одного (наприклад, десятого) електрона на вищий, ніж $E^{(5)}$, рівень (наприклад, $E^{(6)}$). Тоді хвильова функція:

$$\psi_1 = \Phi_\uparrow{}^{(1)}(r_1)\Phi_\downarrow{}^{(1)}(r_2) \dots \Phi_\uparrow{}^{(5)}(r_9)\Phi_\downarrow{}^{(6)}(r_{10})$$

(тобто, різниця лише в заміні $\Phi_\downarrow{}^{(5)}(r_{10}) \to \Phi_\downarrow{}^{(6)}(r_{10})$). Енергія цього стану:

$$E_1 = 2E^{(1)} + 2E^{(2)} + 2E^{(3)} + 2E^{(4)} + E^{(5)} + E^{(6)}$$

І, таким чином, енергія відповідного переходу

$$E_1 - E_0 = E^{(5)} + E^{(6)} - 2E^{(5)} = E^{(6)} - E^{(5)}$$

Незвідне представлення для функції першого збудженого стану ψ_1 – також змінилася лише остання пара:

$$\left|\Gamma^{(\alpha)5}\right|^2 \to \Gamma^{(\alpha)5} \otimes \Gamma^{(\alpha)6} = A_u \otimes B_{1u} = B_{1g}$$

Можливість такого переходу для вибраного електрона визначаємо за звичайними правилами відбору:

$$\int \psi_0^{(A_g)} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \psi_1^{(B_{1g})} = 0$$

x, y, z тут – компоненти вектора дипольного моменту (оператора переходу). Оскільки серед операцій симетрії групи є інверсія, то компоненти вектора дипольного моменту перетворюються за непарним (u) представленням, добуток $g \times u \times g = u$ – також за непарним, і, отже, матричний елемент переходу рівний нулю. В дипольному наближенні перехід заборонено.

Подібним чином вираховуються і інші збуджені стани – ψ_2...

В дійсності, для нафталіну симетрія функції $\Phi^{(6)}$ - B_{2g}. Відповідно, хвильова функція збудженого стану - $A_u \otimes B_{2g} = B_{2u}$, і легко бачити , що перехід $E_0 \to E_1$ дозволений.

Нагадаємо також, що тут Φ_i - не антисиметризовані щодо перестановки, при цьому, зокрема, не виконується інтеркомбінаційна заборона.

Антисиметризацію хвильових функцій можна реалізувати за допомогою оператора:

$$\psi_1 = N \sum_{P_\nu} P_\nu (-1)^\nu \left(\prod_i \Phi^{(i)}\right)_\nu$$

де P_ν – оператор ν-перестановки.

При застосуванні методу Хартрі-Фока така операція робиться одразу.

Сформулюємо *основні риси методу Хюккеля*:

- Метод дозволяє проілюструвати принципи, на яких засновано і більш складні методи. При цьому він не потребує обчислень складних інтегралів або ітеративних вирішень секулярного рівняння.

- При цьому за допомогою теорії груп він дозволяє вирішувати досить складні проблеми досить нескладними процедурами.

- Використовуються лише валентні *p*-орбіталі і ефективний гамільтоніан $\hat{H}$, всі необхідні інтеграли оцінюються емпірично.

- Класична теорія Хюккеля застосовується для плоских π-електронних систем. В таких системах з атомами вуглецю як каркасом кожний подвійний зв'язок вважається таким, що складається з σ-зв'язку, який лежить в площині молекули, та π-зв'язку, що має вузол в цій площині. Система π-зв'язків може розглядатися окремо від системи σ-зв'язків.

- В таких молекулах кожний атом (С) має чотири валентні орбіталі. В плоских π-системах кожний атом вносить в загальну π-систему вклад у вигляді лише однієї *p*-орбіталі, інші беруть участь в утворенні трьох σ-зв'язків (тому тут симетрія π-орбіталі є симетрією *p*-орбіталі). Базисний набір для молекулярних π-орбіталей є суттєво меншим, ніж повний валентний набір (тому і можна брати лише по одній φ_i від кожного атома). Окремий розгляд π-електронних систем обумовлений тим, що молекулярні π-орбіталі є по енергіях вищими зайнятими і нижчими вільними, тому спектральні переходи з мі-

німальними енергіями, перші потенціали іонізації і т.п. пов'язані саме з π-орбіталями. Крім того, з симетрії випливає, що $\int \varphi_\sigma \varphi_\pi = 0$. Хімічні реакції з такими системами супроводжуються більшими змінами в π-системі, а не в σ-системі.

- Гамільтоніан Хюккеля є сумою одноелектронних ефективних гамільтоніанів, а оскільки вони мають однакову форму, то наближення Хюккеля зводиться до розв'язку рівнянь ЛКАО для одного електрона в полі всіх атомних залишків (ядер і всіх не π-електронів). В результаті отримується набір одноелектронних МО і відповідних енергій; π-електрони розподіляються по цим молекулярним орбіталям; можна встановити молекулярно-орбітальну конфігурацію.

- При потребі можливі уточнення методу, наприклад врахування перестановочної симетрії.

Наведений розгляд аналізу π-систем є досить наближеним – з експерименту випливає, що π-електрони «рухаються» по кільцю, їхня область локалізації – все кільце, тому наближення з майже ізольованими атомними *p*-електронами дуже неточне – проте це несуттєво щодо нашої мети – ілюстрації важливості врахування конкретної симетрії системи і сили теорії груп.

2.2. Вибір Φ_i

Лінійні комбінації $\Phi_i = \sum_k a_k^{(i)} \varphi_k$ будуємо за допомогою *проекційного оператора* певного типу:

$$\hat{P}^{(\alpha)} = \sum_R \chi(R)^{*(\alpha)} \hat{R} \qquad (2.26)$$

(взагалі проекційний оператор, за своїм призначенням, виділяє певну компоненту функції чи вектора, або ж, більш загально, проектує простір, в загальному випадку звідний, з певним базисом, на інший простір (підпростір), з заданим базисом, незвідний).

Дія такого оператора на базисний набір {φ} формує лінійні комбінації симетризованих хвильових функцій, які (комбінації) перетворюється за відповідним представлення $T^{(\alpha)}$ групи G.

$$\hat{P}^{(\alpha)} \varphi_i = \sum_k a_k^{(\alpha)} \varphi_k^{(i)} = \Phi^{(\alpha)} \qquad (2.27)$$

Тобто, діючи оператором $\hat{P}^{(\alpha)}$ на певну функцію φ_i, отримуємо певну лінійну комбінацію, де $a_k^{(\alpha)} - \chi^{(\alpha)}(R)$, $\varphi_k^{(i)}$ – функція, в яку переходить φ_i при відповідній операції $\hat{R}$, з врахуванням знаку. Але ці лінійні комбінації і є шуканими функціями Φ_i, які перетворюються за відповідним незвідним представленням (але яким ми індекс (α) не приписували, див. (2.12)).

$$\sum_k c_k^{(i)} \varphi_k = \Phi_i$$

Покажемо це конкретно, для молекули нафталіну:

При всіх операціях групи симетрії атоми (і відповідні одноелектронні функції π-електронів), які переходять один в інший:

φ_1, φ_6

$\varphi_2,\ \varphi_5, \varphi_7, \varphi_{10}$

$\varphi_3,\ \varphi_4, \varphi_8, \varphi_9$

1. φ_1, φ_6

Повна група симетрії молекули – D_{2h}; визначимо *локальну* групу симетрії для φ_1, φ_6 (тобто атомів 1 та 6). Елементи симетрії, які залишають атоми 1 та 6 на місці: $E, C_2^y, \sigma_h^z, \sigma_h^x$, а це група C_{2v}. Відомо, що повна група симетрії є прямим добутком локальної групи симетрії на групу перестановок, а оскільки $D_{2h} = C_{2v} \otimes C_i$, то, отже, група перестановок для нафталіну $- C_i$.

Для побудови потрібних лінійних комбінацій досить застосувати проекційний оператор по групі перестановок, тобто по C_i , і лише для однієї з функцій φ_i відповідного набору (застосування до ширшого набору елементів симетрії та до інших функцій з цього набору не дасть нових лінійних комбінацій).

C_i	E	I
A_g	1	1
A_u	1	-1
φ_1	φ_1	$-\varphi_6$
φ_6	φ_6	$-\varphi_1$

Діючи проекційним оператором на функцію φ_1, маємо:

$\hat{P}^{(A_g - C_i)}\varphi_1 = \varphi_1 - \varphi_6$

$\hat{P}^{(A_u - C_i)}\varphi_1 = \varphi_1 - (-\varphi_6) = \varphi_1 + \varphi_6$

Отримуємо дві перші лінійні комбінації Φ_1 та Φ_2, які, як було показано вище, перетворюються за представленнями B_{3g} та B_{1u}.

Дія $\hat{P}^{(\alpha)}$ на функцію φ_6 не дає нічого нового – отримаємо $\varphi_6 \pm \varphi_1$, це просто інший знак однієї з комбінацій, в даному випадку – несуттєвий.

2. $\varphi_2,\ \varphi_5, \varphi_7, \varphi_{10}$; $\varphi_3,\ \varphi_4, \varphi_8, \varphi_9$.

Для обох цих наборів локальна симетрія – E, σ_h^z – тобто локальна група симетрії - C_s, група перестановок – D_2, оскільки $D_{2h} = D_2 \otimes C_s$

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1
φ_2	φ_2	φ_7	$-\varphi_{10}$	$-\varphi_5$
φ_5	φ_5	φ_{10}	$-\varphi_7$	$-\varphi_2$
φ_3	φ_3	φ_8	$-\varphi_9$	$-\varphi_4$

Застосуємо проекційний оператор до функції φ_2, маємо:

$$\hat{P}^{(A-D_2)}\varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_7 - \varphi_{10} - \varphi_5 = \Phi_5$$
$$\hat{P}^{(B_1-D_2)}\varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_7 + \varphi_{10} + \varphi_5 = \Phi_3$$
$$\hat{P}^{(B_2-D_2)}\varphi_2 = \varphi_2 - \varphi_7 - \varphi_{10} + \varphi_5 = \Phi_4$$
$$\hat{P}^{(B_3-D_2)}\varphi_2 = \varphi_2 - \varphi_7 + \varphi_{10} - \varphi_5 = \Phi_6$$

Отримали ще чотири потрібні лінійні комбінації, тобто чотири функції Φ_i.

Дія $\hat{P}^{(\alpha)}$ на іншу функцію, наприклад, φ_5 – не дає нічого нового:

$$\hat{P}^{(A)}\varphi_5 = \varphi_5 + \varphi_{10} - \varphi_7 - \varphi_2 = -\Phi_5$$

Для набору $\{\varphi_3,\ \varphi_4,\ \varphi_8,\ \varphi_9\}$ маємо

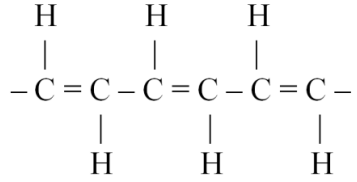
$$\hat{P}^{(A)}\varphi_3 = \varphi_3 + \varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_4 = \Phi_9$$
$$\hat{P}^{(B_1)}\varphi_3 = \varphi_3 + \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_4 = \Phi_7$$
$$\hat{P}^{(B_2)}\varphi_3 = \varphi_3 - \varphi_8 - \varphi_9 + \varphi_4 = \Phi_8$$
$$\hat{P}^{(B_3)}\varphi_3 = \varphi_3 - \varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_4 = \Phi_{10}$$

Таким чином, визначено всі десять лінійних комбінацій – функцій Φ_i, кожна з яких перетворюється за певним незвідним представленням групи симетрії D_{2h}.

2.3. Металічна модель електронних станів складних молекул

Як відомо, електронні стані металів непогано описуються в рамках моделі вільних електронів.

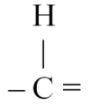
В молекулах слабо зв'язані π-електрони можна вважати аналогом «металічних» (майже) вільних електронів. Застосування такої моделі до складних молекул типу поліїонних одномірних ланцюжків дозволяє досить просто отримати досить важливі висновки щодо електронних станів молекули.



В металах колективізовані в гратці електрони рухаються в періодичному потенціалі; приблизно те ж саме має місце для ланцюжкових молекул типу (ланцюжки можуть бути і замкненими):

Найпростіший вид моделі для металу – вільні електрони в потенціальній ямі з гладеньким дном і ∞-високими стінками; подібна ж поведінка властива для π-електронів ланцюжкової молекули.

Нехай є N елементів



Стала "гратки" – a; тоді ширина ями $L=a\cdot N$.

Відповідне рівняння

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

або

$$\psi_{xx} + k^2\psi = 0;$$

де

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}; \qquad \psi(0) = \psi(L)$$

Розв'язок:

$\psi(x) = a\cos kx + b\sin kx$

З граничних умов слідує, що a=0, kL=$n\pi$, отже, ψ=$b\sin kx$, $k = \frac{\pi}{L}n$.

$$k^2 = \frac{\pi^2}{L^2}n^2 = \frac{1}{\hbar^2}2mE, \quad \text{отже } E = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2}$$

З умови нормування $\int_0^L b^2\sin^2 kxdx = 1$ отримуємо $b = \sqrt{\frac{2}{L}}$, і остаточно

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}nx$$

Приклад застосування:

1. Ланцюжок складається з парної кількості елементів: N=$2k$.

Оскільки на кожному рівні може бути по 2 електрони з протилежними спінами, то зайнятими є $\frac{N}{2}$ рівнів.

Найбільш довгохвильова лінія поглинання відповідає переходу з останнього повністю зайнятого рівня на найближчий вільний:

$$\hbar\omega_{\text{гр}} = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left[\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2\right] = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(N+1) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\left(\frac{N+1}{N^2}\right)$$

2. Якщо N – непарне, N=$2k$+1, то зайнятими є $\frac{N-1}{2}$ рівнів. Тоді

$$\hbar\omega_{\text{гр}} = E_{\frac{N+1}{2}} - E_{\frac{N-1}{2}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left[\left(\frac{N+1}{2}\right)^2 - \left(\frac{N-1}{2}\right)^2\right] = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}N = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\left(\frac{1}{N}\right)$$

Таким чином, можна експериментально – за $\hbar\omega_{\text{гр}}$ – визначити довжину ланцюжка.

Тут описано найпростіший варіант моделі. Більш точні результати можна отримати з удосконаленою моделлю, врахувавши, зокрема, те, що потенціальна яма – не з нескінченно високими стінками ($V(0)$, $V(L) \neq \infty$), дно ями не гладеньке ($V(0<x<L) \neq 0$), і т.п. (на основі даних про потенціали іонізації та ін.). Модель можна розширити на молекули типу кілець, які також містять системи π-електронів; найпростіша з них – т.зв. "периметрична модель", де L=$a\cdot N$ тепер не довжина лінійної молекули, а периметр кільцевої.

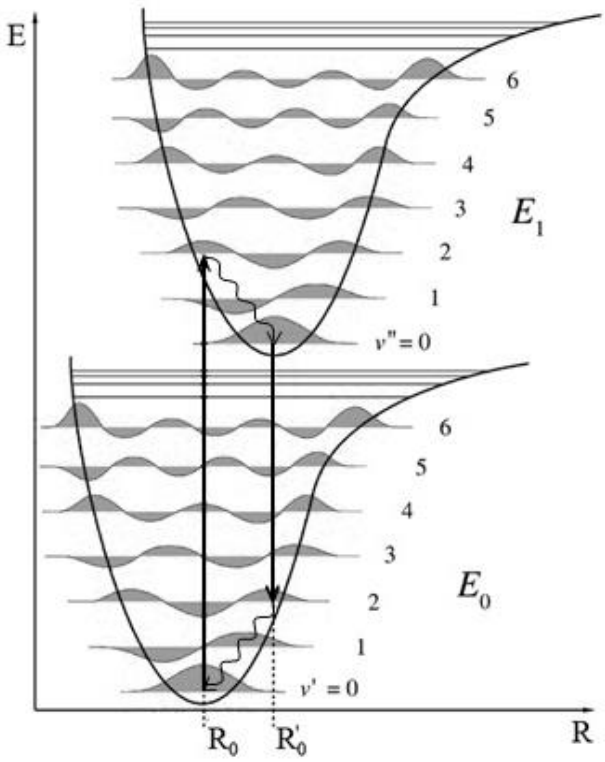
В цілому модель дає непогані результати і використовується досить широко, незважаючи на наявність і складніших, отже, точніших підходів до розрахунку електронних станів складних молекул.

2.4. Правила відбору для електронно-коливальних переходів

Оскільки зв'язок між атомами в молекулах реалізується за рахунок електронних хмар, то зміна електронного стану призводить до зміни і коливальних станів, тобто, взагалі кажучи, збудження молекул є електронно-коливальними.

Для зручності опису вводять т. зв. «конфігураційну координату» $R = \sum_k a_k R_k$, тут R_k - радіус-вектор k- ядра, a_k- ваговий множник; молекула знаходиться в стані рівноваги при $R_0 = \sum_k a_k R_{0_k}$, R_{0_k} – рівноважне положення окремих атомів. Тоді задача зводиться до одномірної.

Оскільки $M_я >> m_е$, то зміщення ядер відбуваються набагато повільніше, ніж електронів; електронні процеси є досить швидкими, а тому при власне електронному переході відстань між ядрами практично не змінюється (Франк-Кондон); таким чином, кожному електронному стану відповідає своє значення рівноважної відстані між ядрами. На схемах такі переходи зображаються вертикальними лініями. При збудженні (електронному) «стара» відстань між ядрами вже не буде рівноважною, а отже, збудженому електронному стану відповідає і інший коливальний стан (див. рис.). А саме, при переході з основного електронного (v=0, v – коливальне квантове число) збуджений електронний стан характеризується v≠0, тобто по суті має місце *електронно-коливальний* перехід.



Основний стан системи: $\psi_0(r,R)$; збуджений - $\psi_1(r,R)$. Для знаходження імовірності переходу $\psi_0 \to \psi_1$ в дипольному наближенні треба обчислити матричний елемент переходу

$$M = \int \psi_0(r,R) P(r)\, \psi_1(r,R)\, dr dR \qquad (2.28)$$

($P = er$ - дипольний момент).

Якщо при переході $\psi(r)$ не залежить від R, то можна вважати, що

$$\psi(r,R) = \varphi_e(r,R)\varphi_v(R); \qquad (2.29)$$

В електронній частині $\varphi_e(r,R)$ хвильової функції – R – координати ядер – є параметром, тобто електронно-коливальною взаємодією знехтувано (на-

ближення Борна-Опенгеймера, III,п1.4). Обертанням нехтуємо взагалі, інакше мало би бути - $\varphi_e\varphi_v\varphi_{rot}$.

Тоді основний стан:

$$\psi_0(r,R) = \varphi_e'(r,R)\,\varphi_v'(R) \tag{2.30}$$

Збуджений:

$$\psi_1(r,R) = \varphi_e''(r,R)\varphi_v''(R) \tag{2.31}$$

Матричний елемент переходу

$$M = \int \varphi_e''(r,R)\,\varphi_v''(R)P(r)\varphi_e'(r,R)\varphi_v'(R)drdR = \\ = \int \varphi_v''(R)\varphi_v'(R)\,[\int \varphi_e''(r,R)P(r)\varphi_e'(r,R)dr]dR \tag{2.32}$$

Дорівнює нулю матричний елемент, чи ні – можна отримати, наприклад, з міркувань про симетрію системи.

Проведемо деякі додаткові спрощення. Нехай ми знаємо (вирахували) матричний елемент чисто електронного переходу (при фіксованому *R*):

$$\mu(R) = \int \varphi_e''(r,R)P(r)\varphi_e'(r,R)dr \tag{2.33}$$

Розкладемо отриману функцію $\mu(R)$ в ряд в околі рівноважного положення R_0:

$$\mu(R) = \mu(R_0) + \frac{\partial\mu}{\partial R_{(R=R_0)}}(R-R_0) + \cdots \tag{2.34}$$

Якщо нове рівноважне положення R_0' мало відрізняється від R_0, то можна вважати:

$$\mu(R) = \mu(R_0)$$

і матричний елемент *M* електронно-коливального переходу:

$$M = \mu(R_0)\int \varphi_v''(R)\varphi_v'(R)dR \tag{2.35}$$

Видно що якщо $\mu = 0$ то і $M = 0$ - тобто якщо заборонений електронний перехід, то заборонений і електронно-коливальний перехід.

Якщо електронний перехід дозволений, то дозволений і електронно-коливний в тій же поляризації, що і електронний (у вираз для коливного переходу $\int \varphi_v''(R)\varphi_v'(R)dR$ електронні координати r не входять ($P = er$)).

Щодо принципу Франка-Кондона

Якісно відповідність принципу Франка-Кондона та наближення Борна-Опенгеймера зрозуміла – із-за повільного руху ядер їхні координати практично не змінюються при електронних переходах, тобто конфігураційна координата *R* залишається сталою під час електронного переходу. Іншими словами - найбільш інтенсивними є переходи зі збереженням відстані між ядрами.

Максимальна інтенсивність переходу реалізується, якщо значення *інтегралу перекриття* комбінуючих коливних рівнів $\int \varphi_v''(R)\,\varphi_v'(R)dR$ досягає максимуму. Тобто для інтенсивних переходів інтеграл перекриття коливних станів має бути якомога більшим. Ця умова реалізується якраз для вертикаль-

них переходів, оскільки вони відбуваються, як правило, між нижнім основним коливальним станом, максимум розподілу якого знаходиться «посередині» параболи (потенціальної кривої) при $R = R_0$, та верхнім збудженим, для якого розподіл такий, що максимуми знаходяться біля класичних "точок повороту", де швидкість ядер мінімальна, тобто біля власне кривої *E(R)*; перекриття є найбільшим при близьких значеннях R – тобто при «вертикальних» переходах.

Якщо ж потенціальні криві основного та збудженого електронних станів характеризуються *однаковими* рівноважними відстанями R_0 (таке буває, але рідко), то найбільш інтенсивним переходом буде чисто електронний перехід ν_{00}, без зміни коливального стану. У цьому випадку *стоксів зсув* буде рівний нулю.

Навпаки, стоксів зсув буде тим більшим, чим більше будуть відрізнятись рівноважні відстані R_0 та R_0' основного та збудженого станів молекули.

Нагадаємо, стоксів зсув у даному випадку – відмінність спектральних положень смуг поглинання і фотолюмінесценції (ФЛ). Як правило, смуга люмінесценції зсунута у «червоний» бік (тобто в область більших довжин хвиль) щодо смуги поглинання

З симетрійної точки зору, взагалі кажучи, нічого нового не з'явилось – в тому сенсі, що в прямому добутку представлень, що характеризують початковий, кінцевий стани та оператор переходу має міститись одиничне – і тоді перехід дозволений. Ускладнення в даному випадку те, що і початковий, і кінцевий стани – електронно-коливальні, отже, і відповідні представлення є добутками представлень, що характеризують електронний та коливальний стани.

При спрощеному розгляді можливі і відповідні спрощені розрахунки – наприклад, у випадку типу (2.35) можна одразу сказати, що, оскільки нижній коливальний стан є, як правило, повносиметричним, то і верхній коливальний стан має бути також повносиметричним.

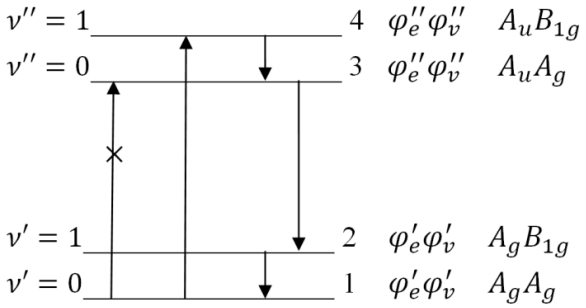
Якщо потенціальні криві обох електронних станів однакові і незміщені, то і коливні функції $\varphi_v'(R)$ та $\varphi_v''(R)$ – також тотожні – і тоді всі електронно-коливні переходи будуть однакової частоти: $v'' = v'$, $\Delta v = 0$. Більш точним, звичайно, є твердження, що найбільш інтенсивною буде група смуг з $\Delta v = 0$, а слабшими за інтенсивністю групи смуг з $\Delta v = \pm 1$.

Якщо потенціальні криві обох електронних станів неоднакові – буде спостерігатись електронно-коливна структура спектру, навіть при незміщених положеннях рівноваги. Зокрема, нетотожність потенціальних кривих збільшує інтенсивність обертонів.

Якщо рівноважні положення нижнього і верхнього електронних станів відрізняються досить сильно, тобто в (2.34) не можна знехтувати вищими членами розкладу і вже не можна вважати $\mu(R) = \mu(R_0)$, правила відбору ускладнюються, можуть спостерігатись деякі порушення принципу Франка-Кондона.

Наприклад, може бути так, що чисто електронний перехід – заборонений, а в комбінації з коливальним – дозволений. Розглянемо цей випадок.

Нехай молекула має симетрію D_{2h} і знаходиться в основному стані; електронний і коливальний стани її - A_g; перший збуджений електронний рівень – A_u, перший збуджений коливальний – B_{1g} .



Тоді чисто електронний перехід – *заборонений*, оскільки жодна з координат не перетворюється як A_u:

$A_gA_g \otimes T^{(P=er)} \otimes A_uA_g$ не містить одиничне – для цього треба, щоб хоч якесь з представлень $T^{(P=er)}$, за якими перетворюється дипольний момент, було A_u (а тут – $B_{1u},\ B_{2u},\ B_{3u}$), і тоді $A_u \otimes A_u = [A_u]^2 = A_g$ є одиничним, матричний елемент не дорівнює нулю, і перехід був би дозволеним.

Проте *електронно-коливальний* перехід може бути при цьому *дозволеним:*

$$A_gA_g \otimes \left(B_{1u}, B_{2u,}B_{3u}\right) \otimes A_uB_{1g} \ni A_g$$

($B_{1u} \otimes A_u = B_{1g};\ \ B_{1g} \otimes B_{1g} = A_g$. За представленням B_{1u} перетворюється, конкретно, компонента моменту $P_z = ez$).

Є спектральні ознаки, за якими можна встановити, чи буде дозволений чисто електронний перехід. Для цього потрібно дослідити і порівняти спектри фотолюмінесценції і поглинання.

Нехай чисто електронний перехід 1→3 заборонений, але дозволений електронно-коливальний 1→4. Якщо дозволений 4→3, то він буде швидким внаслідок коливальної релаксації, і якщо дозволений випромінювальний перехід 3→2, то спектр поглинання і ФЛ відрізняються: максимум смуги поглинання буде на частоті ω_{14}, а максимум смуги ФЛ на частоті $\omega_{14} - \Omega_{43} - \Omega_{21}$.

Якщо ж чисто електронний перехід дозволений, то довгохвильова смуга поглинання співпадає з смугою ФЛ.

Проте не завжди неспівпадіння $\omega_{погл}$ і $\omega_{випр}$ означає заборону чисто електронного переходу – можливим є і передача збудження середовищу (взаємодія збуджених станів із середовищем звичайно є сильнішою).

Щодо обертонів: Як вже зазначалось (II,п.2.1), з коливанням можуть бути пов'язані процеси з участю більш ніж одного кванта, і наприклад, в спектрах поглинання проявляються обертони $n\hbar\omega_i$, або складені тони $n\hbar\omega_i + m\hbar\omega_k$ – комбінації з одночасним поглинанням одного чи кількох квантів різних типів коливань Це є наслідком ангармонічності коливань, та їхньої взаємодії; в результаті такі переходи стають «слабо дозволені» (для ідеального гармонічного осцилятора такі переходи заборонені).

Хвильові функції відповідних переходів визначаються як добутки хвильових функцій основних рівнів (поліноми Ерміта першого порядку). Так, для n-рівня l-нормального коливання, хвильова функція $\Psi(nQ_l)$ перетворюється як $[\Psi(Q_l)]^n$. Для представлень, відповідно, маємо $(T^{(l)})^n$, а для рів$-$ $(\chi_l)^n$. Для *складених тонів* - відповідно:

$$\Psi(nQ_l + mQ_r) = [\Psi(Q_l)]^n[\Psi(Q_r)]^m$$

$$\chi_l\chi_r \rightarrow (\chi_l)^n(\chi_r)^m$$

Висновки – відносно прості для невироджених рівнів (одномірних представлень), для вироджених – складніше.

Для обертонів: $(\chi_l)^{2p} = \chi_A$; $(\chi_l)^{2p+1} = \chi_l$.

Тобто *парний обертон невиродженого коливання завжди повносиметричний*, а *непарний перетворюється як відповідне представлення основного тону*.

Для складених тонів подібний розгляд треба провести для обох співмножників: $(\chi_l)^n(\chi_r)^m$.

Для вироджених рівнів (неодномірні представлення) – наприклад:

$1\hbar\omega(E_g) + 1\hbar\omega(T_g) \rightarrow E_g \otimes T_g = T_1 \oplus T_2$ (результуючі стани складеного тону).

Нагадаємо, проте, що більш точно стани обертонів і складних тонів певних порядків описуються не просто відповідними ступенями представлень основних тонів, а *симетризованими* ступенями представлень (див. Додаток до II, п.2.1, а також [3]).

2.5. Конденсовані стани. Поняття про спектри складних молекул в розчинах

До цього ми розглядали молекули, по суті, як газ, тобто як пар. Але вивчення спектрів пару часто важке – не всі речовини можна отримати у вигляді пару — при підвищенні температури можлива дисоціація молекули. Крім то-

го для досягнення потрібної густини газу треба також підвищувати температуру, а при цьому буває важко трактувати результати (оскільки переходи відбуваються не з основних станів, а із збуджених, і їх розрахунки складні).

Для покращення ситуації, тобто полегшення досліджень - досліджують спектри молекул в розчинах. При малих концентраціях молекул вони не взаємодіють – як і в газі – проте має місце взаємодія з середовищем, тобто з розчинником. Експерименти можна проводити як при високих температурах, так і при низьких - в замороженому розчині.

При цьому на спектри молекул суттєво впливають такі оптичні характеристики розчинника як ε - діелектрична проникність (або n - показник заломлення). Звичайно хімічні реакції між розчинником і молекулами не відбувається - тобто розчинник є нейтральним по відношенню до досліджуваних молекул.

Якщо молекула знаходиться у вільному стані, то її енергетичний спектр знаходиться з рівняння

$$H\psi_f = E_f\psi_f$$

В розчині ж система описується не лише гамільтоніаном ізольованої молекул H, а й добавкою до нього H' - за рахунок взаємодії з середовищем. (Наприклад, часто молекули розчинника мають значний дипольний момент, у цьому разі буде мати місце певна поляризаційна взаємодія з середовищем).

Тепер нова система рівнів буде описуватись рівнянням:

$$(H + H')\psi_s = E_s\psi_s$$

Звичайно $H' \ll H$, отже, можна застосовувати теорію збурень; для першого наближення використовуються функції нульового, тобто функції ізольованої молекули ψ_f

$$(H + H')\psi_f = E_s\psi_f$$

$$\int \psi_f^*(H + H')\psi_f d\tau = \int \psi_f^* E_s\psi_f d\tau$$

Отже,

$$E_s = E_f + \int \psi_f^* H'\psi_f d\tau$$

або

$$E_s = E_f + \overline{H_f'}$$

Як звичайно, поправка до рівня вираховується на функціях нульового наближення. Видно, що рівні зміщуються, і, хоча за спектрами можна робити висновки лише про відносні положення рівнів, але, що важливо, можна знайти різниці енергій між ними, бо, як правило, зміщення хоч і можуть бути значними для кожного рівня, проте вони приблизно однакові, і тому різниця ене-

ргій приблизно дорівнює різниці енергій для незбуреної системи, тобто ізольованої молекули.

Нехай енергія збудження вільної (ізольованої) молекули з основного стану

$$\Delta\varepsilon_f = E_f^1 - E_f^0$$

В розчині для неї ж:

$E_s^0 = E_f^0 + \overline{H_0'}$– зміщення основного рівня,

$E_s^1 = E_f^1 + \overline{H'}$ – зміщення збудженого рівня;

Тоді

$$\Delta\varepsilon_s = \Delta\varepsilon_f + (\overline{H'} - \overline{H_0'})$$

Часто $\left(\overline{H'} - \overline{H_0'}\right) \ll \overline{H'}, \overline{H_0'}$, а тому $\Delta\varepsilon_f \approx \Delta\varepsilon_s$, тобто спектри в розчинах мало змінюються порівняно зі спектрами ізольованої молекули.

Взагалі ж в розчинах має місце деяке зміщення в довгохвильову сторону: при розчиненні потенціальна енергія U_n системи зменшується, а тому $\overline{H_0'} < 0$, $\overline{H'} < 0$; при цьому, оскільки $\left|\overline{H_0'}\right| < |\overline{H'}|$, і маємо $\Delta\varepsilon_s < \Delta\varepsilon_f$. (При збуджені об'єм молекули зростає, отже, зростає поляризовність і, отже, енергія взаємодії з розчинником. Тому $|H'| > |H_0'|$).

Правила відбору і інші характеристики спектрів в розчинах звичайно такі ж, як і для ізольованих молекул. Але при переході розчинника в кристалічний стан (при заморожуванні), середовище вже не є ізотропним, молекула знаходиться в полях певної симетрії, отже, інші правила відбору, і спектри тепер інші – іншою є їхня структура.

Крім поляризаційної, може бути взаємодія, пов'язана з рухом молекул: оскільки розчинник часто є прозорим в області спектра поглинання досліджуваних молекул, то при освітленні збуджуються саме вони, термодинамічна рівновага розчину порушується, і молекули взаємодіють з середовищем.

Нехай W_T – імовірність передачі енергії збудження від молекули до розчинника; відповідний час життя рівня молекули – $\frac{1}{W_T} = \tau_T$; W_f – імовірність перетворення цієї енергії в фотон (тобто імовірність випромінювання); відповідний час життя – $\frac{1}{W_f} = \tau_f$. Тоді якщо $W_f >> W_T$ $(\tau_f \ll \tau_T)$ – то розчин буде люмінесцентним, навпаки – ні. Крім того, якщо $W_f << W_T$, то спектральні смуги будуть уширені порівняно зі смугами спектру ізольованої молекули (якщо ΔE - природна ширина рівня, а $\Delta\tau$ - час життя рівня, то $\Delta E\Delta\tau \sim \hbar$, $\Delta E \sim \hbar/\Delta\tau$ і при $W_f << W_T$ маємо, що ΔE дуже зростає).

Обертальна структура в рідкій фазі може повністю зникнути («розмитися»), а коливальні смуги дуже уширитись.

Додаток 2

Зазначимо, що все описане в цьому розділі є лише *елементами* спектроскопії складних молекул. Варто пам'ятати, що кожна окремо взята багатоатомна молекула в більшості випадків є дуже складною для досліджень системою з особливою поведінкою і індивідуальними властивостями. Наведемо приклад, причому все одно ще досить загальний (детальніше див. [2] та роботи Б.Непорента, Б.Степанова).

За класифікацією Непорента-Степанова, багатоатомна молекула є *складною*, якщо для неї властива велика імовірність *W* внутрішньомолекулярного перерозподілу енергії по коливальних ступенях вільності, яка суттєво перевищує обернену величину часу життя збудженого стану. В інших випадках багатоатомна молекула є *простою*. В свою чергу, складні молекули поділяються на кілька типів за відносними величинами імовірності перерозподілу по коливальних ступенях та взаємодії електронних та коливальних станів. Залежно від умов, одна й та ж молекула може бути простою чи складною. Імовірність *W* швидко *зростає зі зменшенням симетрії* молекули. При цьому, в будь-якому разі, взаємодія електронної та коливальної підсистем мала порівняно із взаємодією різних електронних станів між собою; розгляд їх як незалежних значною мірою втрачає зміст, а коливальна система стає начебто «спільною» для всіх електронних рівнів. При достатньо багатій коливальній підсистемі та великих значеннях імовірності *W* реалізується, по суті, не система дискретних коливальних рівнів, а суцільна *зона* коливальних рівнів; це, в свою чергу, приводить до значної імовірності безвипромінювальних переходів – релаксації – між збудженими електронними станами (рівнями). Загальний вид спектрів поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ) не залежить від оточуючого середовища – це є властивістю самих молекул, а не результатом впливу на них розчинника. Приналежність до групи саме *складних* молекул проявляється в тому, що досить складний спектр поглинання (і в якому, проте, з ростом енергії зростає перекривання електронно-коливальних смуг) відповідає відносно простій структурі єдиної смуги флуоресценції.

Складну молекулу, для якої характерні високі ймовірності внутрішньомолекулярного перерозподілу енергії по коливальних ступенях вільності, можна вважати класичною системою, для якої застосовні співвідношення класичної статистики. Для молекул такого типу смуги поглинання та ФЛ мають універсальну форму, яка пов'язана зі статистичним характером взаємодії коливальних станів з електронними.

Одним з важливих для спектроскопії реальних молекул є *правило дзеркальної симетрії* спектрів поглинання та випромінювання, сформульоване В. Левшиним. Відомо, що в розчинах інтенсивність спектрів поглинання швидше спадає в сторону довших довжин хвиль, а спектрів люмінесценції – в сторону коротших. Таким чином обидва спектри є ніби дзеркальним відображенням один одного. Д. Блохінцев та Б. Степанов показали, що застосовуючи коефіцієнти Ейнштейна для ймовірностей випромінювання та поглинання та стверджуючи рівність ймовірностей поглинання та вимушеного випромінювання для симетричних переходів, теоретично можна очікувати дзеркальну симетрію для кривих I/ν^4 та ε/ν (ε – коефіцієнт екстинкції, спектри зображаються в енергетичних одиницях). Відповідно, частоту першого електронного переходу ν_{00} можна визначити за перетином смуги ФЛ та першої смуги поглинання. Практично, закон дзеркальної симетрії виконується досить добре і для пари величин I/ν та ε (I/ν - відносні числа квантів люмінесценції у відповідних спектральних інтервалах), лише дещо змінюється частота електронного переходу в тому випадку, якщо вона визначається як ордината точки перетину широких смуг випромінювання та поглинання (барвники), а не певною лінією, що входить в обидва спектри.

Наслідки симетрії спектрів, що обумовлюють виконання правила дзеркальної симетрії:

1. Наявність ліній поглинання та випромінювання, симетричних відносно частоти лінії, спільної для обох спектрів (правило симетрії частот). Відповідно:

- частота лінії симетрії є частотою електронного переходу;

- система рівнів збудженого стану молекули повинна бути побудована тотожно з системою рівнів незбудженого.

2. Дотримання пропорційності відповідних ординат обох спектрів (правило симетрії інтенсивностей). Для цього необхідно:

- тотожність розподілу збуджених та незбуджених молекул по енергетичним рівням відповідно верхньої та нижньої системи рівнів; для цього за час існування збудженого стану повинна встановлюватись теплова рівновага між збудженими молекулами та оточуючим середовищем.

- рівність ймовірностей відповідних переходів. Ця рівність не витікає з квантових правил і, скоріше за все, є самостійним правилом.

Ці досить жорсткі умови виникнення симетрії виконуються лише для молекул деяких речовин та не у всіх оточуючих середовищах. Молекулу, яка задовольняє вищеописаним умовам можна розглядати як граничний випадок, який, однак, має важливе значення. Відхилення від правила дзеркальної симетрії дає можливість робити певні висновки щодо структури та енергетичного стану молекул. Так, зміна ширини спектрів випромінювання в порівнянні з шириною спектрів поглинання вказує на різну відстань між відповідними рівнями верхньої та нижньої систем, більш глибокі зміни вказують на зміни фізико-хімічних станів молекул в розчинах.

Численні експерименти показали, що хороша дзеркальна симетрія спектрів – не надто рідкісне явище: іноді вона виконується з великою точністю (нафталін, антрацен та його похідні, складні молекули-барвники). Симетрія має місце для першої (видимої) смуги поглинання та смуги люмінесценції; друга та третя смуга поглинання, що лежать в ультрафіолетовій області, звичайно не мають дзеркальної симетрії з відповідною смугою люмінесценції. У деяких випадках дзеркальна симетрія може виконуватись при зображенні спектрів в шкалі довжин хвиль – це залежить від взаємодії електронної та коливальної підсистем.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Л.Ландау, Е.Лившиц*. Квантовая механика. Москва, «Наука», 1974.
2. *М.А.Ельяшевич*. Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, ГИФМЛ, 1962, 2001 (2-е изд.).
3. *Дж.Эллиот, П.Добер*. Симметрия в физике (т.1,2), Москва, «Мир», 1983.
4. *У.Вустер*. Применение тензоров и теории групп к изучению физических свойств кристаллов, Москва, «Мир», 1977.
5. *Г.Герцберг*. Электронные спектры и строение многоатомных молекул, Москва, «Мир», 1969.
6. *Р.Нокс, А.Голд*. Симметрия в твердом теле. Москва, «Наука», 1970.
7. *Ф.Федоров*. Теория гиротропии. Минск, 1958.
8. *В.Р.Флярри*. Квантовая химия. Москва, «Мир», 1985.
9. *М.М. Сущинский*. Спектры КР молекул и кристаллов. Москва, «Наука», 1969.
10. *Ю.Сиротин, М.Шаскольская*. Основы кристаллофизики. Москва, «Наука», 1979.
11. *Л.Ландау, Е.Лившиц*. Квантовая электродинамика. Москва, «Наука», 1980.
12. *Л.Ландау, Е.Лившиц*. Теория поля. Москва, «Наука», 1973.
13. *Л.Ландау, Е.Лившиц*. Механика. Москва, «Наука», 1973.
14. *П.І.Голод*. Симетрія та методи теорії груп у фізиці. Київ, «Києво-Могилянська академія», 2005.
15. *Е.Вигнер*. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории. Москва, «Иностранная литература», 1961.
16. *Г.Вейль*. Теория групп и квантовая механика. Москва, «Мир», 1988.
17. *Г.Я.Любарский*. Теория групп и ее применения в физике. Москва, ГИФМЛ, 1957.
18. *И.С.Желудев*. Симметрия и ее приложения. Москва, «Атомиздат», 1976.