

ей частоты к резонансным  $| \gg \nu_e$ , должно приводить осях.

азать, что учет магнитного периодаических неоднородно-иешнего поля стоячей вол-

концентрации  $N_\infty/N_0$  в не-воздействии внешних полей зобыкновенной волны внеш-резонансным частотам плас-

родностях при включении угла  $\alpha$  между вектором  $\vec{k}$  и  $\vec{B}$ . В  $F$ -области ионосферы, эти времена определяются и скорость затухания кото-

ратор переходных процессов, ревные эффекты, возрастают

Беликовича, Е. А. Бенедик-тезные замечания при обсуж-

4

Гетманцев, Ю. А. Игнатьев, 10, 497 (1975).

А. Иткина, Н. А. Митяков, ачин, Изв. вузов — Радиофизика,

Тёрина, Изв. вузов — Радиофизия, 18, № 6, 1022 (1978). , 45, вып. 4 (16), 1241 (1963). ,ная теория распространения радио-

ы, изд. Наука, М., 1974. оюзной конференции по распростра- 109.

Поступила в редакцию  
20 марта 1979 г.

#### DIC IRREGULARITIES IN SPHERE PLASMA

ia  
riodic irregularities under the action of a plasma in the presence of a sphere and the local heating of electrons by resonance is noted. Expressions for the value of the electron concentration at the arbitrary angle between the disturbing wave.

УДК 539.19

## КЛАССИФИКАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

A. B. Буренин, B. N. Марков

Предлагается новая схема классификации энергетических молекулярных состояний, которая более проста и универсальна, чем применяющиеся. Использование этой схемы для линейных молекул позволило рассмотреть их в едином стиле с нелинейными.

Исследования по симметрии молекулярных состояний являются традиционным направлением в молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Библиографию работ и описание имеющихся методов можно найти в монографиях [1, 2]. Однако решение многих вопросов, относящихся к симметрии молекулярных состояний, далеко от своего окончательного вида. Убедительным тому подтверждением служит положение с классификацией энергетических состояний линейных многоатомных молекул. В настоящее время эти молекулы вынужденно выделяются в особый класс, и схема классификации их энергетических состояний выглядит наименее громоздкой и искусственной [3]. Нами предлагается новая схема классификации молекулярных состояний, которая более проста и универсальна. В результате мы смогли рассмотреть линейные молекулы в едином стиле с нелинейными. При построении классификации особое внимание мы обращали на физическую интерпретацию предлагаемой нами связи групп симметрии различных моделей, использующихся для описания молекулярных состояний.

Симметрия строгой задачи о стационарных состояниях изолированной в пространстве молекулы связана с симметрией пространства, времени и симметрией по отношению к перестановкам тождественных частиц. Точное решение задачи, как правило, найти не удается, и приходится работать методами теории возмущений. В качестве нулевого приближения обычно выбирается модель, в которой: А) пренебрегается сверхтонкими взаимодействиями, связанными с ядерным спином; Б) пренебрегается неадиабатическим взаимодействием между электронным и ядерным движением молекулы (приближение Борна — Оппенгеймера); В) ядерное движение молекулы разделяется на независимые колебательное и вращательное движения, для описания которых используется модель гармонического осциллятора и жесткого волчка. Для получения корректной классификации приближенного решения необходимо найти связь между симметрией строгой задачи и симметрией используемого приближения. Для удобства и простоты изложения мы первоначально продемонстрируем наш подход к решению этой проблемы на конкретном примере нелинейной молекулы, а именно — на примере плоской молекулы типа симметричного волчка  $BF_3$ . В дальнейшем мы без всяких изменений перенесем этот подход на линейные молекулы.

РАЗРЕШЕННЫЕ МУЛЬТИПЛЕТЫ МОЛЕКУЛЫ  $\text{BF}_3$ 

Перестановочная группа симметрии ядер для молекулы  $\text{BF}_3$  есть  $\pi_3$ , и она связана с перестановками трех ядер фтора\*. Поскольку ядра фтора являются фермионами, то любая полная волновая функция этой молекулы должна преобразоваться по неприводимому представлению [1<sup>3</sup>] группы  $\pi_3$ . В случае пренебрежения сверхтонкими взаимодействиями, связанными с ядерным спином, полная волновая функция стационарного состояния молекулы может быть представлена в виде [2]

$$\psi(x, s, X, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]}(x, s, X) \tilde{\chi}_r^{[\lambda]}(\sigma). \quad (1)$$

Здесь  $x, s$  — пространственные и спиновые координаты электронов,  $X, \sigma$  — пространственные и спиновые координаты ядер,  $f_\lambda$  — размерность неприводимого представления  $[\lambda]$  группы  $\pi_3$ ,  $\Phi_r^{[\lambda]}(x, s, X)$  — координатная волновая функция, преобразующаяся согласно представлению  $[\lambda]$ ,  $\tilde{\chi}_r^{[\lambda]}(\sigma)$  — спиновая волновая функция, преобразующаяся согласно представлению  $[\tilde{\lambda}]$ , сопряженному к  $[\lambda]$ ,  $r$  и  $\tilde{r}$  — индексы таблиц Юнга для представлений  $[\lambda]$  и  $[\tilde{\lambda}]$  соответственно. Так как спин ядра фтора равен  $1/2$ , то размерность спинового пространства равна 2 и разрешены только две (из трех) спиновые схемы Юнга:

$$[\tilde{\lambda}_{\text{сп}}]: [3], [21]. \quad (2)$$

Им соответствуют значения полного спина ядер фтора  $3/2$  и  $1/2$ \*\* и следующие координатные схемы Юнга:

$$[\lambda_{\text{сп}}]: [1^3], [21]. \quad (3)$$

В приближении Борна — Оппенгеймера [5] движение электронов рассматривается в потенциальном поле, создаваемом неподвижными ядрами. Электронные волновые функции  $\Phi_{\text{эл}}(x, s, X)$  и электронные энергетические термы  $E_{\text{эл}}(X)$  получаются при этом зависящими от положения ядер как от параметров. Далее учитывается движение ядер в потенциальном поле  $E_{\text{эл}}(X)$ . В результате координатная волновая функция может быть представлена в виде

$$\Phi(x, s, X) = \Phi_{\text{эл}}(x, s, X) \Phi_{\text{яд}}(X). \quad (4)$$

В заданном электронном состоянии вводится понятие равновесной конфигурации ядер, соответствующей их положению равновесия. Пространственная симметрия этой равновесной конфигурации определяет симметрию силового поля как для движения электронов при малых смещениях ядер от состояния равновесия, так и для самих малых ядерных смещений. Соответствующая группа симметрии называется точечной группой симметрии молекулы. Элементы этой группы действуют только на пространственные координаты ядер. Для молекулы  $\text{BF}_3$ , равновесная конфигурация которой изображена на рис. 1, точечной группой симметрии является  $D_{3h}$ . В окрестности равновесной конфигурации вместо (4) можно написать

\* Обозначения всех используемых в статье групп симметрии, их классов и неприводимых представлений соответствуют применяемым в [2, 4].

\*\* Для частиц со спином  $1/2$  каждой спиновой схеме Юнга соответствует только одно значение полного спинового момента. Для частиц со спином 1 и выше такого взаимооднозначного соответствия нет [2].

где  $X_0$  — пространство, Очень важно что равновесной ядерной только в связи с приб ная группа молекулы силового поля, которая ных ядер. Это обсто определении эквиваленты, с одной стороны, приводит к следующему. Те конфигурации, которые получаются малыми ядер из положения, различаются то жеанию к силовому и довательно, тождество ки зрения группы не. Поэтому всегда можно сравнивать преобразования перестановок и точки по их же действию венскую конфигурацию, ходя из вышесказанного, что точечная группа может иметь и больше чем группа перестановок ядер. Однако существенно, что как элементу точечной группы всегда можно поставить ветствие элемента группы в этом разном элементе и тот же элемент т. Следовательно, в общемоморфно отображаемых ядер молекулы\*.

Используя эту идею классами группы перестановок  $\text{BF}_3$ :

Классы  $\pi_3$

Классы  $D_{3h}$

т. е. мы построили гомоморфное отображение. При этом будут разрезаны одинаково по отношению к отображаемым в один

Неприводимые представления  $\pi_3$

Неприводимые представления  $D_{3h}$

\* В отличие от [2], где группе группы перестановок

МОЛЕКУЛЫ  $\text{BF}_3$ 

Эр для молекулы  $\text{BF}_3$  есть р фтора\*. Поскольку ядра ядровая волновая функция этой приводимому представлению ерхтонкими взаимодействии волновая функция стационарно представлена в виде [2]

$$\psi(x, s, X) \chi_r^{[\lambda]}(\sigma). \quad (1)$$

е координаты электронов, динаты ядер,  $f_\lambda$  — размерные параметры  $\pi_3$ ,  $\Phi^{[\lambda]}(x, s, X)$  — кощаяся согласно представлению, преобразующаяся соок [λ],  $r$  и  $\tilde{r}$  — индексы таб- ответственно. Так как спин ового пространства равна 2 схемы Юнга:

$$(2)$$

ядер фтора  $3/2$  и  $1/2$ \*\* и сле-

$$(3)$$

иа [5] движение электронов создаваемом неподвижными  $\Phi_{\text{эл}}(x, s, X)$  и электронные при этом зависящими от по- учитывается движение ядер в тате координатная волновая

$$X) \Phi_{\text{яд}}(X). \quad (4)$$

водится понятие равновесной положению равновесия. Прой конфигурации определяет сения электронов при малых так и для самих малых ядер симметрий называется точечными этой группы действуют ядер. Для молекулы  $\text{BF}_3$ , рав- кена на рис. 1, точечной группе равновесной конфигурации

групп симметрии, их классов и непри- имся в [2, 4].

ой схеме Юнга соответствует только стиц со спином 1 и выше такого вза-

$$\Phi(x, s, X) = \Phi_{\text{эл}}(x, s, X_0) \Phi_{\text{яд}}(X), \quad (5)$$

где  $X_0$  — пространственные координаты ядер в равновесной конфигурации. Очень важно подчеркнуть, что физическая идея о существовании равновесной ядерной конфигурации определенной симметрии вводится только в связи с приближением Борна — Оппенгеймера. Поэтому точечная группа молекулы содержит значительную информацию о симметрии силового поля, которая отсутствует в группе перестановок тождественных ядер. Это обстоятельство играет очень существенную роль при определении эквивалентных преобразований в точечной группе молекулы, с одной стороны, и группе перестановок — с другой, поскольку оно приводит к следующему требование. Те конфигурации ядер, которые получаются малыми смещениями ядер из положения равновесия, различаются только по отношению к силовому полю и, следовательно, тождественны с точки зрения группы перестановок. Поэтому всегда можно проводить сравнение преобразований группы перестановок и точечной группы по их же действию на равновесную конфигурацию ядер. Исходя из вышесказанного, ясно, что точечная группа молекулы может иметь и больше элементов, чем группа перестановок тождественных ядер. Однако при этом существенно, что каждому элементу точечной группы молекулы всегда можно поставить в соответствие элемент группы перестановок тождественных ядер, хотя при этом разным элементам точечной группы может соответствовать один и тот же элемент группы перестановок. Обратное несправедливо. Следовательно, в общем случае точечная группа молекулы может быть гомоморфно отображена на подгруппу группы перестановок тождественных ядер молекулы\*.

Используя эту идеологию, получаем следующее соответствие между классами группы перестановок ядер и точечной группы для молекулы  $\text{BF}_3$ :

Классы $\pi_3$	{1 <sup>3</sup> }	{1 <sup>3</sup> }	{3}	{3}	{12}	{12}
Классы $D_{3h}$	$E$	$\sigma_h$	$2C_3$	$2S_3$	$3U_2$	$3\sigma_v$

(6)

т. е. мы построили гомоморфное отображение группы  $D_{3h}$  на группу  $\pi_3$ . При этом будут разрешены только те мультиплеты, которые ведут себя одинаково по отношению к элементам точечной группы, гомоморфно отображаемым в один элемент группы перестановок, т. е.

Неприводимые представления $\pi_3$	[3]	[1 <sup>3</sup> ]	—	—	[21]	—
Неприводимые представления $D_{3h}$	$A'_1$	$A'_2$	$A''_1$	$A''_2$	$E'$	$E''$

(7)

\* В отличие от [2], где считается, что точечная группа молекулы изоморфна подгруппе группы перестановок тождественных ядер этой молекулы.

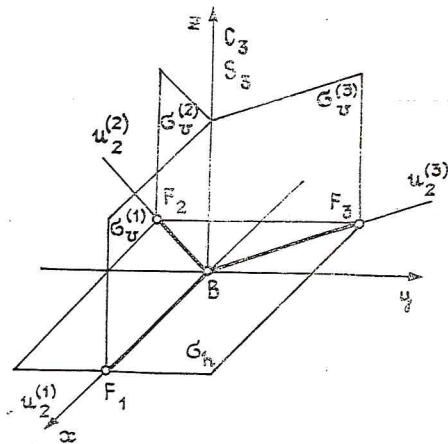


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы  $\text{BF}_3$  с точечной группой симметрии  $D_{3h}$ .

Учитывая, что мультиплет  $A'_1$  соответствует запрещенной координатной схеме Юнга, окончательно получим следующие разрешенные мультиплеты:

$$4A'_2, \quad 2E', \quad (8)$$

где цифры перед обозначением мультиплета указывают ядерный статистический вес согласно соответствующим значениям полного спина ядерного фтора.

До сих пор мы предполагали, что молекула имеет одну равновесную конфигурацию. В действительности таких конфигураций может быть несколько. Если переход из одной конфигурации в другую сопровождается перестройкой ядерной структуры, то он происходит через потенциальный барьер. Молекула  $BF_3$  имеет две равновесные конфигурации, которые с высокой степенью точности энергетически эквивалентны. Наличие второй конфигурации связано с тем, что оператор Гамильтона молекулы в случае пренебрежения некоторыми из релятивистских взаимодействий инвариантен по отношению к инверсии пространственных координат всех частиц\*. В результате разрешенные мультиплеты примут вид

$$4A'_2(+), \quad 4A'_2(-); \quad 2E'(+), \quad 2E'(-), \quad (9)$$

где знаки (+) и (−) соответствуют поведению координатной волновой функции под действием преобразования инверсии пространственных координат всех частиц относительно центра масс молекулы.

Для большей ясности последующего изложения мы сейчас рассмотрим очень важную и весьма запутанную проблему о действии преобразования инверсии на координаты, описывающие пространственное расположение частиц в молекуле.

### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИНВЕРСИИ

Согласно определению [6] преобразование инверсии изменяет знак декартовых пространственных координат всех частиц\*\*, т. е.

$$\overset{\wedge}{ix} = -x, \quad \overset{\wedge}{iX} = -X. \quad (10)$$

Волновые функции, обладающие определенной симметрией по отношению к этому преобразованию, можно записать в виде

$$\Phi^{(\pm)}(x, s, X) \sim \Phi_{\text{эл}}(x, s, X_0)\Phi_{\text{яд}}(X) \pm \Phi_{\text{эл}}(-x, s, -X_0)\Phi_{\text{яд}}(-X). \quad (11)$$

Заметим, что информация об изменении равновесной структуры содержится в электронной волновой функции. Ядерная волновая функция описывает только малые отклонения от равновесного положения.

При малых смещениях ядер от положения равновесия их движение можно приближенно разделить на независимые колебательное и вращательное движения [7]. Обычно это делается путем выделения «чисто вращательного движения», которое связывается с вращением фиксированной относительно равновесной конфигурации молекулы подвижной системы координат. В нулевом приближении для описания колебательного и вращательного движения используется модель гармонического

\* Мы следуем [6], считая, что операция инверсии не определена в спиновом пространстве в противоположность, например, [1], где инвариантность спина частицы относительно операции инверсии следует из аксиальной природы этого вектора.

\*\* Это можно сделать либо соответствующим изменением пространственного положения частиц, либо заменой направления всех координатных осей на обратные. Мы будем придерживаться первого варианта.

осциллятора и жестког  
ция в подвижной систе

где  $Q$  — набор  $3N-6$  н  
ядер в молекуле),  $\theta$  —  
метрии «чисто вращат  
группой симметрии мол  
на углы Эйлера, т. е.  
целого. Для молекулы  
 $D_\infty$ . Очень характерно,  
определенной физическо  
тельную качественную  
ном случае эта информ  
инерции равновесной кс

Возникает вопрос, в  
координат, а также эле  
шению к этой системе в  
разования инверсии. О  
сти, объясняет использо  
разования вращательной  
причину неоднозначнос  
системе координат:

$$\Phi^{(\pm)}(x, s, X) \sim \Phi_{\text{эл}}(\tilde{x}, s,$$

где  $\tilde{x}, \tilde{X}_0$  — пространств  
положений ядер в под  
 $(\tilde{x}, \tilde{X}_0, Q, \theta)$  определяе  
ронов в молекуле до и  
после преобразования. Е  
ограничены (кроме сооб  
жения подвижной систем  
версии, т. е. в выборе у  
мере, для целей классиф

$$\theta' =$$

Это приводит к закону :  
ций, предложенному Хоу

Что касается изменения  
этот в очень естественно

$$\overset{\wedge}{ix} = -$$

В дальнейшем нами буде

\* В случае линейной мо  
ше, а вращение молекулы опи

\*\* Мы используем одно и  
щего в конфигурационном про  
щего в функциональном прост

апрещенной координатной  
и разрешенные мульти-

(8)

указывают ядерный стати-  
ческим полного спина ядер

кула имеет одну равновес-  
ких конфигураций может  
ригурации в другую сопро-  
то он происходит через по-  
з равновесные конфигура-  
ергетически эквивалентны.  
что оператор Гамильтона  
ми из релятивистских взаи-  
инверсий пространственных  
ешенные мультиплеты при-

(9)

ию координатной волновой  
инверсии пространственных  
масс молекулы.  
тожения мы сейчас рассмотрим  
облему о действии преобра-  
щие пространственное рас-

ЕРСИИ

ние инверсии изменяет знак  
ех частиц\*\*, т. е.

(10)

ной симметрией по отноше-  
ат в виде

(11)

равновесной структуры содер-  
Ядерная волновая функция  
вновесного положения.

ния равновесия их движение  
ые колебательное и врача-  
тся путем выделения «чисто  
ается с вращением фиксиру-  
ации молекулы подвижной  
ии для описания колебатель-  
ется модель гармонического

есии не определена в спиновом про-  
инвариантность спина частицы отно-  
природы этого вектора.  
им изменением пространственного  
х координатных осей на обратные

осциллятора и жесткого волчка. В результате ядерная волновая функция в подвижной системе координат представляется в виде

$$\Phi_{\text{яд}}(X) = \Phi_{\text{кол}}(Q)\Phi_{\text{вр}}(\theta), \quad (12)$$

где  $Q$  — набор  $3N-6$  нормальных колебательных координат ( $N$  — число ядер в молекуле),  $\theta$  — совокупность трех углов Эйлера\*. Группа симметрии «чисто вращательного движения» называется вращательной группой симметрии молекулы. Элементы этой группы действуют только на углы Эйлера, т. е. на пространственное положение молекулы как целого. Для молекулы  $\text{BF}_3$  вращательной группой симметрии является  $D_\infty$ . Очень характерно, что приближенная модель всегда базируется на определенной физической идеи. Поэтому она всегда содержит дополнительную качественную информацию о рассматриваемой системе. В данном случае эта информация связана с введением понятия эллипсоида инерции равновесной конфигурации молекулы.

Возникает вопрос, как изменяется положение подвижной системы координат, а также электронные и колебательные координаты по отношению к этой системе координат при проведении над молекулой преобразования инверсии. Ответ на этот вопрос неоднозначен, что, в частности, объясняет использование в литературе различных законов преобразования вращательной волновой функции при инверсии. Чтобы понять причину неоднозначности, перепишем правую часть (11) в подвижной системе координат:

$$\Phi^{(\pm)}(x, s, X) \sim \Phi_{\text{эл}}(\tilde{x}, s, \tilde{X}_0)\Phi_{\text{кол}}(Q)\Phi_{\text{вр}}(\theta) \pm \Phi_{\text{эл}}(\tilde{x}', s, \tilde{X}'_0)\Phi_{\text{кол}}(Q')\Phi_{\text{вр}}(\theta'), \quad (13)$$

где  $\tilde{x}, \tilde{X}_0$  — пространственные координаты электронов и равновесных положений ядер в подвижной системе координат; набор координат  $(\tilde{x}, \tilde{X}_0, Q, \theta)$  определяет пространственное расположение ядер и электронов в молекуле до преобразования инверсии, а  $(\tilde{x}', \tilde{X}'_0, Q', \theta')$  — после преобразования. Неоднозначность связана с тем, что мы ничем не ограничены (кроме соображений удобства) в выборе изменения положения подвижной системы координат в результате преобразования инверсии, т. е. в выборе углов Эйлера  $\theta'$ . Мы считаем, что, по крайней мере, для целей классификации наиболее удобно выбрать

$$\theta' = \theta \quad \text{или} \quad \hat{i}\theta = \theta. \quad (14)$$

Это приводит к закону преобразования вращательных волновых функций, предложенному Хоугеном [8],

$$\hat{i}\Phi_{\text{вр}}(\theta) = \Phi_{\text{вр}}(\theta). \quad (15)$$

Что касается изменения остальных координат, то они записутся при этом в очень естественном виде\*\*:

$$\hat{i}\tilde{x} = -\tilde{x}, \quad \hat{i}\tilde{X}_0 = -\tilde{X}_0, \quad \hat{i}Q = -Q. \quad (16)$$

В дальнейшем нами будет использоваться именно этот вариант.

\* В случае линейной молекулы имеется на одну колебательную координату больше, а вращение молекулы описывается аналогично движению точки на сфере.

\*\* Мы используем одно и то же обозначение для оператора инверсии, действующего в конфигурационном пространстве системы, и для оператора инверсии, действующего в функциональном пространстве состояний системы.

Кратко рассмотрим некоторые другие варианты выбора изменения положения подвижной системы координат, т. е.  $\theta' - \theta$ . Идея их заключается в том, чтобы скомпенсировать происходящие в результате преобразования инверсии изменения равновесных положений ядер в подвижной системе координат с помощью поворота этой системы координат, т. е.

$$\tilde{X}_0' = \tilde{X}_0 \quad \text{или} \quad \overset{\wedge}{i}\tilde{X}_0 = \tilde{X}_0. \quad (17)$$

Ясно, что в трехмерном пространстве заменить преобразование инверсии трехмерной структуры на преобразование вращения невозможно, так как инверсия в отличие от вращения является несобственным преобразованием. Поэтому требование (17) можно выполнить только для молекул с линейной или плоской равновесной конфигурацией. При этом закон преобразования вращательных волновых функций в случае линейных молекул имеет вид

$$\overset{\wedge}{i}\Phi_{\text{вр}}(\theta) = (-1)^J \Phi_{\text{вр}}(\theta), \quad (18)$$

а в случае плоских молекул

$$\overset{\wedge}{i}\Phi_{\text{вр}}(\theta) = (-1)^{k_c} \Phi_{\text{вр}}(\theta), \quad (19)$$

где  $J$  — квантовое число полного момента количества движения, а смысл индекса  $k_c$  ясен из обозначения энергетического вращательного терма в виде  $J_{k_{-1}, k_{+1}} \equiv J_{k_a, k_c}$ . Законы преобразования (18), (19) использовались, например, в [1, 6, 9]. Следует сразу же подчеркнуть, что выполнение требования (17) приводит к довольно сложному и неестественному закону преобразования при инверсии практически любых других характеристик молекулы в подвижной системе координат (электронных и колебательных координат, дипольного момента и т. д.), причем этот закон зависит от типа молекулы.

Как мы уже отмечали, для молекул с трехмерной равновесной структурой требование (17) не выполнимо. Однако в этом случае выбор  $\theta' - \theta$  можно использовать для изменения картины преобразования при инверсии молекулярной конфигурации в подвижной системе координат. Например, при введении поворота подвижной системы координат на угол  $\pi$  преобразование инверсии будет представляться как отражение в плоскости, перпендикулярной оси поворота.

Из результатов этого раздела видно, что по отношению к преобразованию инверсии имеет физический смысл поведение только координатной функции, а поведение ее частей носит условный характер.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{BF}_3$

Итак, мы имеем классификацию координатной волновой функции молекулы  $\text{BF}_3$  (т. е. разрешенные мультиплеты) согласно группе  $D_{3h} \times C_i$ , причем элементы группы  $D_{3h}$  действуют на пространственные координаты ядер, а элементы группы  $C_i$  действуют на пространственные координаты ядер и электронов. В дальнейшем нам необходимо знать, из каких электронных, колебательных и вращательных функций полученных в нулевом приближении, можно построить разрешенные мультиплеты. При этом с электронной и колебательной функциями никаких трудностей не возникает, поскольку они классифицируются по группе  $D_{3h}$ . В частности, в основном электронном и колебательном

состояниях молекулыничному представлению

Существенно сторая классифицирование, необходимо наное движение имеется Для этого надо рас

$$R_0 \Rightarrow (E)_{D_{3h}} (E)$$

$$R_2 \Rightarrow i$$

Здесь  $R$  — элементы, ( )<sub>эл</sub> — элементы, ние три элемента в связывают рассматриваться, что знак п к координатной функции по их общей вращающимся преобразованиями

Таблица  
вращающихся групп

$D_{\infty}$

$A_1$

$A_2$

$E_1$

$E_2$

$E_3$

$E_4$

$E_5$

$E_6$

...

представление  $D_{3h}$  от  $C_i$  — к мультиплету. Яснить тем обстоятельствами не существует обычных степеней свободы можно условно

рианты выбора изменения  $\theta'$  —  $\theta$ . Идея их заключающие в результате преобразований ядер в подвижной системе координат,

$$\tilde{X}_0. \quad (17)$$

ить преобразование инверсии вращения невозможно, является несобственным преобразованием только для данной конфигурации. При этом линейных функций в случае ли-

$$), \quad (18)$$

$$), \quad (19)$$

нта количества движения, энергетического вращательного преобразования (18), (19) ис-

сразу же подчеркнуть, что довольно сложному и неестественному практическим любых другой системе координат (электронального момента и т. д.), при-

и с трехмерной равновесной. Однако в этом случае выбор картины преобразования в подвижной системе координат предстаются как отражение ворота.

что по отношению к преобразованию поведение только координат условный характер.

### ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ $\text{BF}_3$

координатной волновой функции (мультиплеты) согласно группе действуют на пространственные, действуют на пространственные дальнейшем нам необходимые и вращательные функции можно построить разрешенные колебательной функциями поскольку они классифицируются в электронном и колебательном

состоянии молекулы  $\text{BF}_3$   $\tilde{\Phi}_{\text{эл}}(x, s, \tilde{X}_0)$  и  $\Phi_{\text{кол}}(Q)$  преобразуются по единичному представлению этой группы.

Существенно сложнее обстоит дело с вращательной функцией, которая классифицируется по группе  $D_\infty$ . Чтобы преодолеть это затруднение, необходимо найти элементы группы  $D_\infty$ , проекции которых на ядерное движение имеют аналоги ядерных движений в группе группы  $D_{3h}$ . Для этого надо рассмотреть ядерную вращательную подгруппу  $D_{3h} \times C_i$ , т. е.

$$\begin{aligned} R_0 &\Rightarrow (E)_{D_{3h}}(E)_{\text{эл}}, \quad R_3 \Rightarrow (C_3)_{D_{3h}}(C_3)_{\text{эл}}, \quad R_2 \Rightarrow (U_2)_{D_{3h}}(U_2)_{\text{эл}}, \\ R_2 &\Rightarrow i(\sigma_h)_{D_{3h}}(\sigma_h)_{\text{эл}}, \quad R_6 \Rightarrow i(S_3)_{D_{3h}}(S_3)_{\text{эл}}, \\ R_2 &\Rightarrow i(\sigma_v)_{D_{3h}}(\sigma_v)_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь  $R$  — элементы группы  $D_\infty$ ,  $(\ )_{D_{3h}}$  — элементы точечной группы,  $(\ )_{\text{эл}}$  — элементы, действующие на электронные координаты. Последние три элемента в (20) необходимо учитывать, поскольку они также связывают рассматриваемые типы движений. Однако при этом надо помнить, что знак по отношению к преобразованию инверсии относится к координатной функции. Следовательно, связывая группы  $D_\infty$  и  $D_{3h} \times C_i$  по их общей вращательной подгруппе  $D_6$ , получим корреляцию между вращательными представлениями группы  $D_\infty$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{3h} \times C_i$ , приведенную в табл. 1, причем

Таблица 1

Таблица корреляций для молекулы  $\text{BF}_3$  между вращательными представлениями группы  $D_\infty$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{3h} \times C_i$ . Связь групп  $D_\infty$  и  $D_{3h} \times C_i$  осуществляется по их общей ядерной вращательной подгруппе  $D_6$

$D_\infty$	$D_6$	$D_{3h} \times C_i$
$A_1$	$A_1$	$A'_1(+), A''_1(-)$
$A_2$	$A_2$	$A'_2(+), A''_2(-)$
$E_1$	$E_1$	$E''(+), E'(-)$
$E_2$	$E_2$	$E'(+), E''(-)$
$E_3$	$B_1 + B_2$	$A''_1(+), A'_1(-) + A''_2(+), A'_2(-)$
$E_4$	$E_2$	$E'(+), E''(-)$
$E_5$	$E_1$	$E''(+), E'(-)$
$E_6$	$A_1 + A_2$	$A'_1(+), A''_1(-) + A'_2(+), A''_2(-)$
...	...	...

представление  $D_{3h}$  относится к вращательной функции, а представление  $C_i$  — к мультиплету. Такую связь между представлениями можно объяснить тем обстоятельством, что специфической инверсионной степени свободы не существует, а инверсионное движение реализуется с помощью обычных степеней свободы молекулы. В результате схему классификации можно условно представить в виде

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{D_{3h} \times C_i} \leftarrow (\Gamma_{\text{эл}})_{D_{3h}} (\Gamma_{\text{кол}})_{D_{3h}} (\Gamma_{\text{вр-инв}})_{D_{3h} \times C_i}, \quad (21)$$

где  $\Gamma$  обозначает неприводимое представление. Возможны только те комбинации правой части (21), которые приводят к разрешенным мультиплетам.

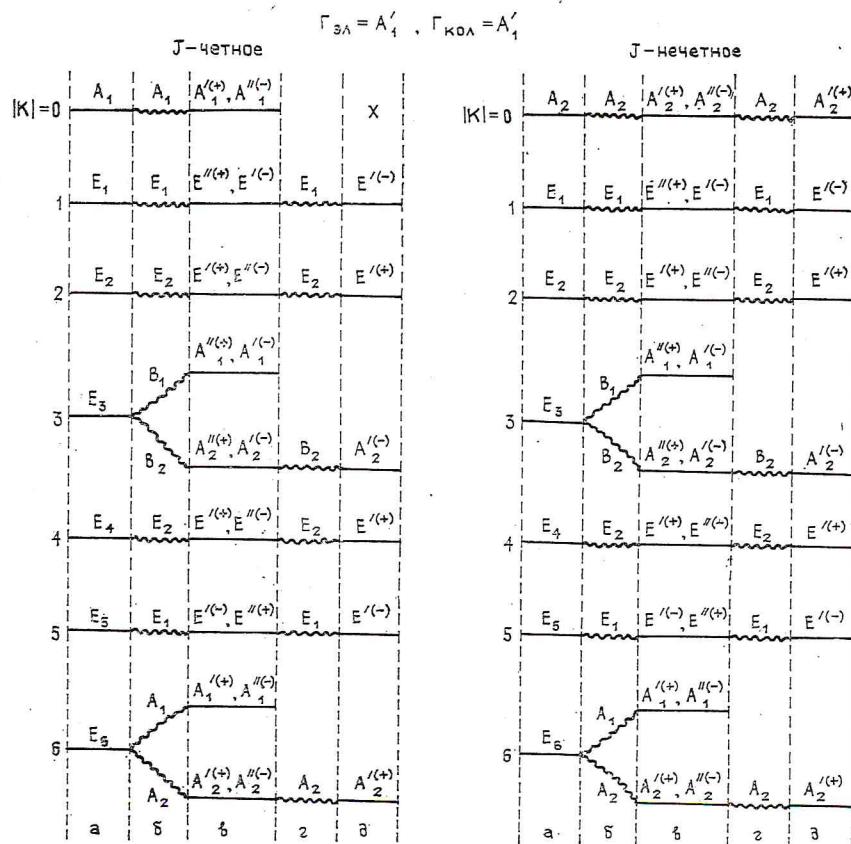


Рис. 2. Классификация вращательных состояний молекулы  $\text{BF}_3$  в основном колебательном и электронном состоянии:

а) неприводимые представления группы  $D_\infty$ , согласно которым преобразуются вращательные функции в приближении жесткого волчка; б) неприводимые представления ядерной вращательной подгруппы  $D_3$ , по которым осуществляется связь между вращательными неприводимыми представлениями группы  $D_\infty$  и вращательно-инверсиями представлениями группы  $D_{3h} \times C_i$ ; в) вращательно-инверсионные представления группы  $D_{3h} \times C_i$ . Представление точечной группы относится к вращательной функции, а представление  $C_i$  — к мультиплету; г) неприводимые представления ядерной вращательной подгруппы  $D_6$ , соответствующие координатным волновым функциям или мультиплетам; д) неприводимые представления группы  $D_{3h} \times C_i$ , согласно которым преобразуются мультиплеты.

В качестве примера на рис. 2 и 3 приводится классификация вращательных состояний молекулы  $\text{BF}_3$  соответственно в основном колебательном состоянии и возбужденном колебательном состоянии  $v_4=1$  для основного электронного состояния. Является тривиальным, что в рамках приближения Борна — Оппенгеймера имеется довольно большое количество расщеплений энергетических уровней, совпадающих в приближении гармонического осциллятора и жесткого волчка. Но мы хоте-

ли бы обратить внимание на то, что в приближении уровни, щепляются не оба. Если процесс обратного представления щепляться и за счет каким образом, если качественно предст

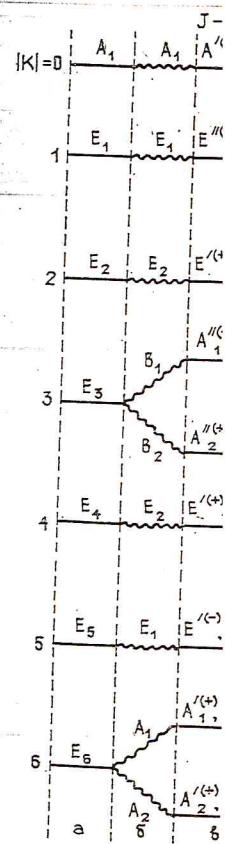


Рис. 3. Классификация вращательных состояний  $v_4=1$

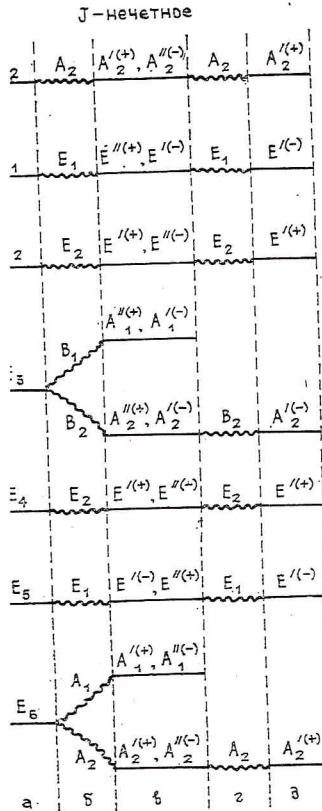
В заключение этого раздела для молекуллярного магнитного поля. Рассмотрим ходами\*. Ясно, что при перестановке то-ваться согласно схеме мы получаем, что для уровня  $A'_1$ . При учете образования инверсии  $A'_1(-)$ . Поэтому элек-

\* Это не принципиально произвольного мультиплета

$$(\Gamma_{\text{вр-инв}}) D_{3h} \times C_1, \quad (21)$$

ние. Возможны только те одят к разрешенным муль-

ли бы обратить внимание на тот факт, что совпадающие в нулевом приближении уровни, которые соответствуют мультиплетам  $\Gamma^{(+)}$  и  $\Gamma^{(-)}$ , расщепляются не обязательно только из-за инверсионного взаимодействия. Если процесс образования этих мультиплетов различен по отношению к представлениям ядерной вращательной подгруппы, то они будут расщепляться и за счет колебательно-вращательного взаимодействия. Таким образом, если мы знаем порядки этих взаимодействий, то можно качественно представить картину расщепления.



лекулы  $\text{BF}_3$  в основном колебательном состоянии:

но которым преобразуются вращающиеся; а) неприводимые представления существуются связь между вращающимися группами  $D_\infty$  и вращательно-инверсионными инверсионные представления группы як вращательной функции, а представления ядерной вращательной новым функциям или мультиплетам; согласно которым преобразуются

водится классификация вращающе- в основном колебательном состоянии  $v_4 = 1$  дляется тривиальным, что в рам- а имеется довольно большое уровней, совпадающих в при- жесткого волчка. Но мы хоте-

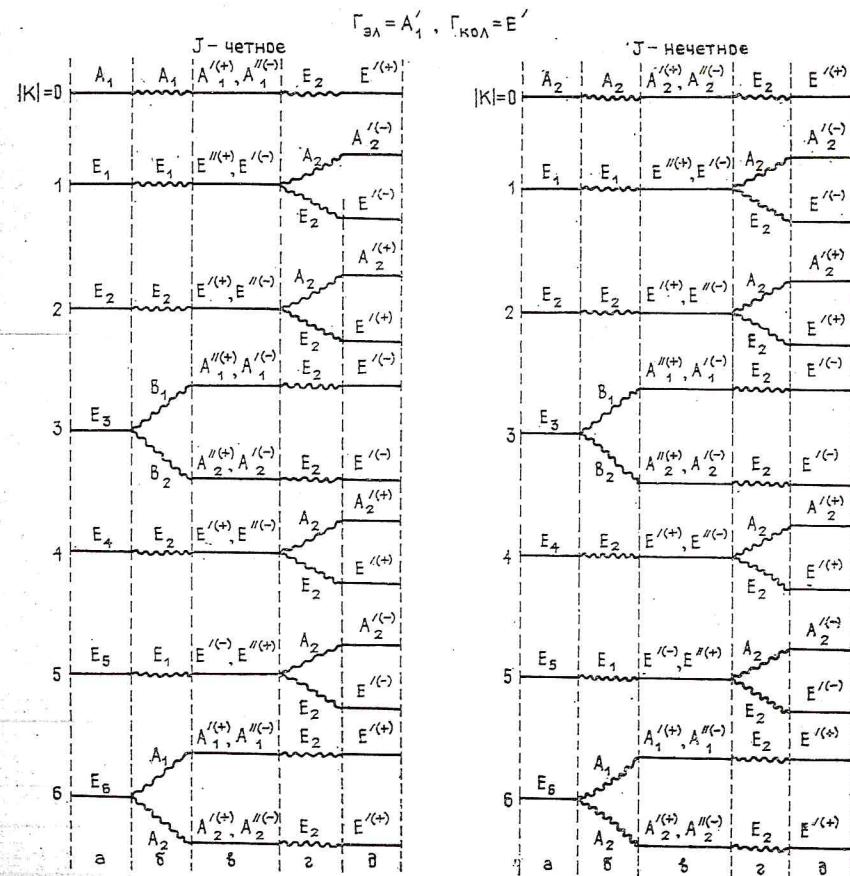


Рис. 3. Классификация вращательных состояний молекулы  $\text{BF}_3$  в возбужденном колебательном состоянии  $v_4 = 1$  для основного электронного состояния. Условные обозначения аналогичны рис. 2.

В заключение этого раздела мы рассмотрим вопрос о правилах отбора для молекулярных энергетических переходов под действием электромагнитного поля. При этом мы ограничимся электродипольными переходами\*. Ясно, что дипольный момент молекулы не должен меняться при перестановке тождественных ядер. Поэтому он будет преобразовываться согласно схеме Юнга [3] группы  $\pi_3$ . Учитывая соотношение (7), мы получаем, что для дипольного момента разрешено только представление  $A'_1$ . При учете поведения дипольного момента относительно преобразования инверсии разрешенное представление записывается в виде  $A'_1(-)$ . Поэтому электродипольные правила отбора представляются как

\* Это не принципиально, поскольку подобное рассмотрение легко провести для произвольного мультипольного момента.

$$A'_2(+) \leftrightarrow A'_2(-), \quad E'(+) \leftrightarrow E'(-), \quad (22)$$

причем им подчиняются любые электродипольные переходы в приближении Борна — Оппенгеймера, в частности, и так называемые «запрещенные» [10] (запрещены в нулевом приближении) электродипольные переходы.

На этом мы заканчиваем рассмотрение классификации энергетических состояний молекулы  $\text{BF}_3$ . Разработанная идеология классификации будет сейчас без всяких изменений использована нами для линейных молекул.

### КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

Линейные молекулы могут иметь лишь две точечные группы симметрии, а именно  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$ . Мы сначала рассмотрим молекулы с точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$ . Без ограничения общности можно считать, что молекулам с точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$  соответствует группа перестановок  $\pi_1^*$ . Используя изложенный ранее метод определения эквивалентных преобразований в группе перестановок молекулы, с одной стороны, и в точечной группе молекулы — с другой, получаем следующее соответствие между их классами:

Классы $\pi_1$	{1}	{1}	{1}
Классы $C_{\infty v}$	$E$	$2C_\varphi$	$\sigma_v$

(23)

Таким образом, мы построили гомоморфное отображение бесконечной точечной группы молекулы на ее группу перестановок, состоящую из одного элемента.

Используя гомоморфизм, мы получим следующее соответствие между неприводимыми представлениями этих групп:

Неприводимые представления $\pi_1$	[1]	—	—	...	—	...
Неприводимые представления $C_{\infty v}$	$A_1$	$A_2$	$E_1$	...	$E_n$	...

(24)

Отсюда следует, что для линейной молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  разрешен только один мультиплет  $A_1$ . При учете поведения мультиплета по отношению к преобразованию инверсии будем иметь

$$A_1^{(+)}, \quad A_1^{(-)}. \quad (25)$$

Как мы уже отмечали, жесткое вращение линейной молекулы описывается аналогично движению точки на сфере. Группой симметрии такого вращательного движения является группа вращений  $R_3$  трехмерного пространства\*\*. Связывая группы  $R_3$  и  $C_{\infty v} \times C_i$  по их общей ядерной вращательной подгруппе  $D_\infty$ , получим корреляцию между враща-

\* Дело в том, что хотя подобные молекулы и могут иметь тождественные ядра, в точечной группе  $C_{\infty v}$  нет преобразований, соответствующих перестановкам этих ядер.

\*\* Соответственно этому энергия вращательных уровней линейной молекулы в нулевом приближении  $E_{\text{вр}} \sim J(J+1)$ .

тельными представле-  
(21) имеел

(Г)

Естественно, которые пре-  
на рис. 4 пр-  
метричной л-  
состояний и  
нностью симм-  
ния. Мы хот-  
как следстви-  
стсутствие с-  
бательного м-  
ближении же-  
ся вследствие  
ификации это-  
ветствующих  
к представле-

Применяя  
дипольный м-  
 $C_{\infty v}$  преобраз-  
тродипольные

Сейчас м-  
группой симме-  
сперацию инв-  
приводит к тр-  
ней. Чтобы сде-  
лекулы  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -  
лы есть  $\pi_2$ . Та-  
вого пространс-  
схема Юнга |  
чение полного |  
Юнга  $[\lambda_{\text{коорд}}] =$

(22)

ные переходы в приближении называемые «запрещенные» электродипольные классификации энергетической идеологии классификации вана нами для линейных

## ЛЕНЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

I

цве точечные группы симметрии молекулы с точки зрения общности можно симметрии  $C_{\infty v}$  соответствуетенный ранее метод определения перестановок молекулы, молекулы — с другой, получаем

{1}

57

(23)

отображение бесконечной перестановок, состоящую из следующее соответствие между группами:

(24)

...	-	...
...	$E_n$	...

молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  учесть поведения мультиплета будем иметь

(25)

ращение линейной молекулы на сфере. Группой симметрии группа вращений  $R_3$  трехмерной  $C_{\infty v} \times C_i$  по их общей ядерной корреляцию между вращающими

и могут иметь тождественные ядра, соответствующие перестановкам этих ядер на разных уровнях линейной молекулы

тельными представлениями группы  $R_3$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $C_{\infty v} \times C_i$ , приведенную в табл. 2. Аналогично (21) имеем следующее условное представление схемы классификации:

$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{C_{\infty v} \times C_i} \leftarrow (\Gamma_{\text{эл}})_{C_{\infty v}} (\Gamma_{\text{кол}})_{C_{\infty v}} (\Gamma_{\text{вр-инв}})_{C_{\infty v} \times C_i}. \quad (26)$$

Таблица 2

Таблица корреляций для линейной молекулы с точечной группой  $C_{\infty v}$  между вращательными представлениями группы  $R_3$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $C_{\infty v} \times C_i$ . Связь групп  $R_3$  и  $C_{\infty v} \times C_i$  осуществляется по их общей ядерной вращательной подгруппе  $D_{\infty}$ .

$R_3$	$D_{\infty}$	$C_{\infty v} \times C_i$
$J = 0$	$A_1$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)}$
1	$A_2 + E_1$	$A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + E_1^{(\pm)}$
2	$A_1 + E_1 + E_2$	$A_1^{(+)}, A_2^{(-)} + E_1^{(\pm)} + E_2^{(\pm)}$
3	$A_2 + E_1 + E_2 + E_3$	$A_2^{(+)}, A_1^{(-)} + E_1^{(\pm)} + E_2^{(\pm)} + E_3^{(\pm)}$
...	...	...

Естественно, что возможны только те комбинации в правой части (26), которые приводят к разрешенным мультиплетам. В качестве примера на рис. 4 приводится классификация вращательных состояний несимметричной линейной трехатомной молекулы в основном колебательном состоянии и возбужденных колебательных состояниях  $v_2 = 1, 2$  для полностью симметричного относительно группы  $C_{\infty v}$  электронного состояния. Мы хотели бы здесь отметить следующие два момента. Во-первых, как следствие только свойств симметрии объясняется хорошо известное отсутствие состояний молекулы с  $J < |l|$ , где  $l$  — квантовое число колебательного момента молекулы. Во-вторых, уровни, совпадающие в приближении жесткого волчка и гармонического осциллятора, расщепляются вследствие колебательно-вращательного взаимодействия. В классификации этот факт отражается в том, что процессы образования соответствующих этим уровням мультиплетов различны по отношению к представлениям вращательной подгруппы  $D_{\infty}$ .

Применяя ту же процедуру, что и для молекулы  $\text{BF}_3$ , получаем, что дипольный момент линейной молекулы с точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$  преобразуется согласно представлению  $A_1^{(-)}$ . Следовательно, электродипольные правила отбора запишутся в виде

$$A_1^{(+)} \longleftrightarrow A_1^{(-)}. \quad (27)$$

Сейчас мы перейдем к рассмотрению линейных молекул с точечной группой симметрии  $D_{\infty h}$ . Группа  $D_{\infty h}$  интересна тем, что она включает операцию инверсии ядерных координат. Как будет видно ниже, это не приводит к трудностям, и вся идеология классификации остается прежней. Чтобы сделать изложение более конкретным, проведем его для молекулы  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Группа перестановок тождественных ядер этой молекулы есть  $\pi_2$ . Так как спин ядра  $^{16}\text{O}$  равен нулю, то размерность спинового пространства равна 1 и разрешена только одна (из двух) спиновая схема Юнга  $[\lambda_{\text{спин}}] = [2]$ . Ей, естественно, соответствует нулевое значение полного спина ядер кислорода и аналогичная координатная схема Юнга  $[\lambda_{\text{коорд}}] = [2]$ . Используя метод определения эквивалентных пре-

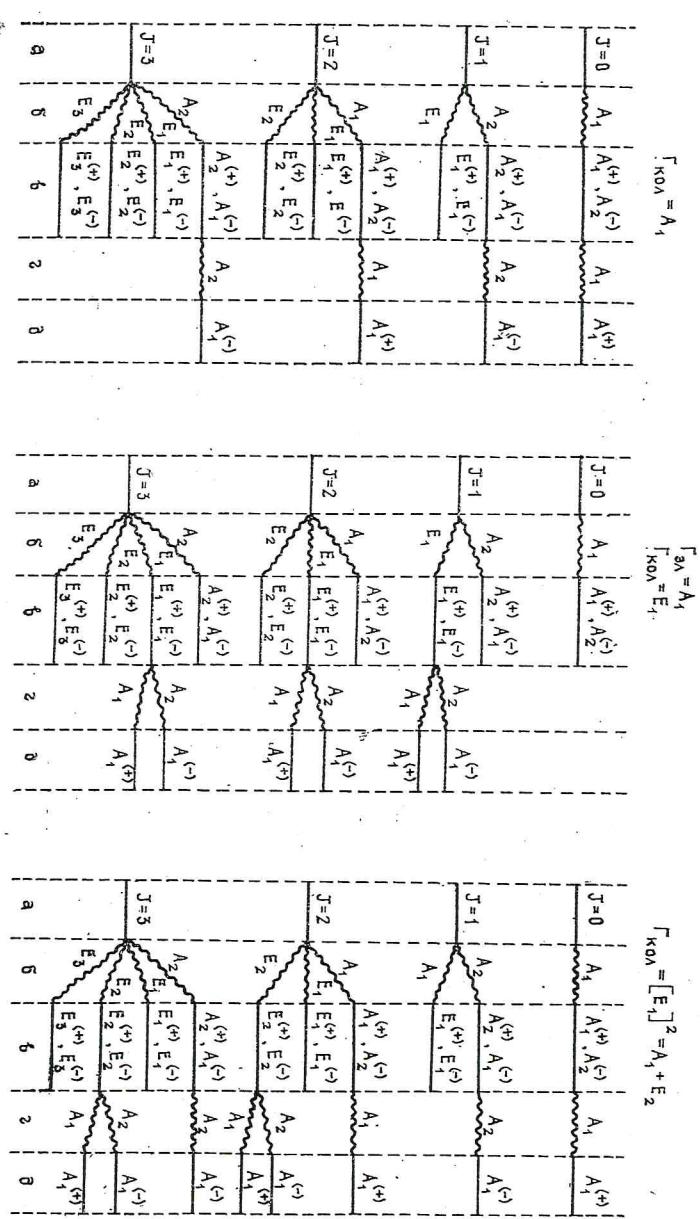


Рис. 4. Классификация вращательных состояний линейной трехатомной молекулы с точечной группой симметрии  $C_\infty$  в основном колебательном состоянии и воззужденных колебательных состояниях  $v_2 = 1, 2$  для полностью симметричного относительно группы  $C_\infty$  электронного состояния молекулы. Условные обозначения подобны рис. 2.

образований в группе перестановок молекулы, с одной стороны, и в точечной группе молекулы — с другой, получаем следующее соответствие между классами и неприводимыми представлениями  $\pi_2$  и  $D_{\infty h}$ :

Классы $\pi_2$	$\{1^2\}$	$\{1^2\}$	$\{2\}$	$\{2\}$	$\{2\}$	$\{1^2\}$	;
Классы $D_{\infty h}$	$E$	$2C_\varphi$	$U_2$	$I$	$2IC_\varphi$	$IU_2$	(28)

Неприводимые представления $\pi_2$	$[2]$	—	—	$[1^2]$	—	—	...
Неприводимые представления $D_{\infty h}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_{1g}$	$E_{1u}$	...

Следовательно, для линейной молекулы с точечной группой симметрии  $D_{\infty h}$  возможны следующие два мультиплета:  $A_{1g}$  и  $A_{2u}$ . Для молекулы  $C^{16}O_2$  из них сохраняется только один мультиплет, соответствующий координатной схеме Юнга [2], т. е.  $A_{1g}$ . С учетом поведения по отношению к преобразованию инверсии получим в итоге следующие разрешенные мультиплеты:

$$A_{1g}^{(+)}, \quad A_{1g}^{(-)}. \quad (30)$$

Операция  $i$  инвертирует координаты всех частиц в молекуле, т. е. ядер и электронов, а операция точечной группы  $I$  инвертирует только координаты ядер. Это различные операции, и они коммутируют между собой. Поэтому мы можем организовать группу  $D_{\infty h} \times C_i$ . Связывая группу симметрии жесткого вращательного движения линейной молекулы  $R_3$  и группу  $D_{\infty h} \times C_i$ , по их общей ядерной вращательной подгруппе получим корреляцию между вращательными представлениями группы  $R_3$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{\infty h} \times C_i$ , которая приведена в табл. 3. В результате схема классификации строится аналогично (21) или (26) и может быть условно представлена в виде

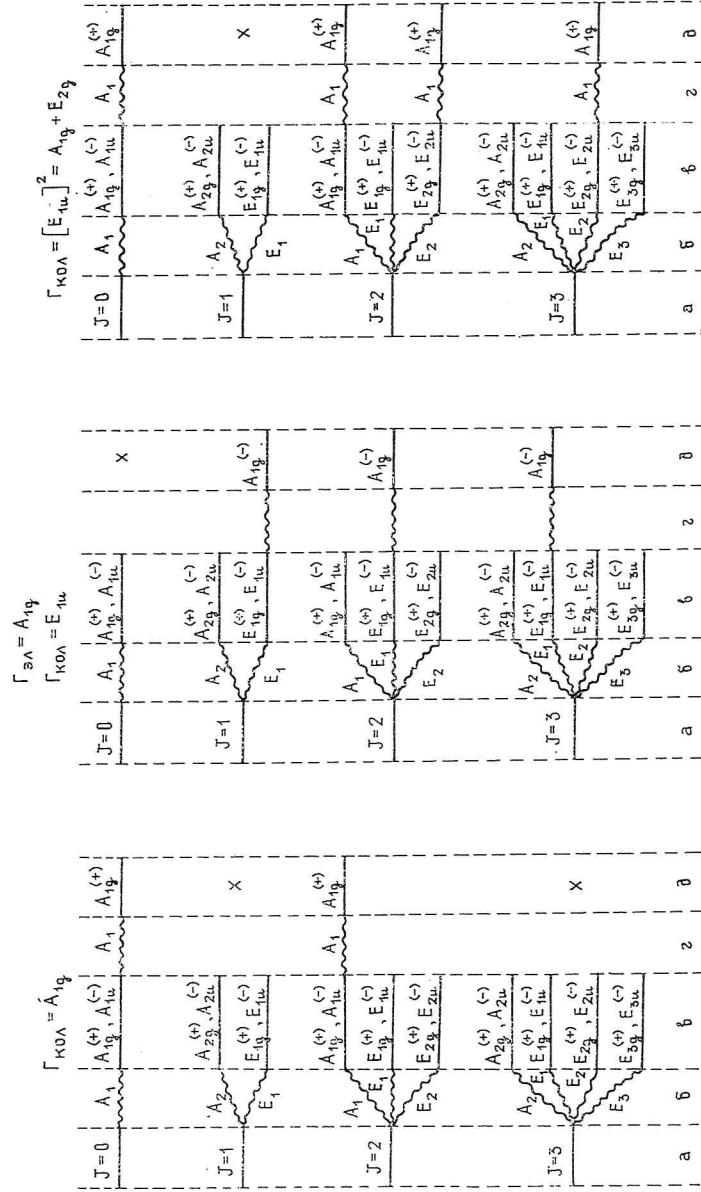
$$(\Gamma_{\text{мультиплета}})_{D_{\infty h} \times C_i} \leftarrow (\Gamma_{\text{эл}})_{D_{\infty h}} (\Gamma_{\text{кол}})_{D_{\infty h}} (\Gamma_{\text{вр-инв}})_{D_{\infty h} \times C_i}. \quad (31)$$

Таблица 3

Таблица корреляций для линейной молекулы  $C^{16}O_2$  между вращательными представлениями группы  $R_3$  и вращательно-инверсионными представлениями группы  $D_{\infty h} \times C_i$ . Связь групп  $R_3$  и  $D_{\infty h} \times C_i$  осуществляется по их общей ядерной вращательной подгруппе  $D_{\infty}$

$R_3$	$D_{\infty}$	$D_{\infty h} \times C_i$
$J = 0$	$A_1$	$A_{1g}^{(+)}, \quad A_{1u}^{(-)}$
1	$A_2 + E_1$	$A_{2g}^{(+)}, \quad A_{2u}^{(-)} + E_{1g}^{(+)}, \quad E_{1u}^{(-)}$
2	$A_1 + E_1 + E_2$	$A_{1g}^{(+)}, \quad A_{1u}^{(-)} + E_{1g}^{(+)}, \quad E_{1u}^{(-)} + E_{2g}^{(+)}, \quad E_{2u}^{(-)}$
3	$A_2 + E_1 + E_2 + E_3$	$A_{2g}^{(+)}, \quad A_{2u}^{(-)} + E_{1g}^{(+)}, \quad E_{1u}^{(-)} + E_{2g}^{(+)}, \quad E_{2u}^{(-)} + E_{3g}^{(+)}, \quad E_{3u}^{(-)}$
...	...	...

Рис. 4. Классификация вращательных состояний линейной трехатомной молекулы с точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$  в основном колебательном состоянии и возбужденных колебательных состояниях  $v_2 = 1, 2$  для полностью симметричного относительного группам  $C_{\infty v}$  электронного состояния молекулы. Условные обозначения подобны рис. 2.



Фактически общей  $D_{\infty h} \times C_i$  является  $I$

$D_{\infty h} \times C_i$  повторяет

и .

должно выполнятьс

где индексы « $g$ » и  
« $+/-$ » — к молекул, точечная  
нат. В качестве пр  
тельных состояний  
ни и возбужденны  
электронного состо

Легко получит  
чечной группой  $D_{\infty}$   
довательно, электр

Отметим, что след  
вращательных эле  
Оппенгеймера для  
элемент инверсии.

В заключение  
Ф. Банкеру за люб  
книги «Молекуляр  
полезное обсужден

1. R. R. Vinker, M.
2. И. Г. Каплан, С.
3. R. R. Vinker, D.
4. М. Хамермеш,  
Мир, М., 1966.
5. А. С. Давыдов,
6. Л. Д. Ландау, Е  
ника, изд. Наука,
7. Е. Вильсон, Дж  
кул, ИЛ, М., 1960.
8. Jon T. Hougen
9. Takeshi Oka, J
10. M. R. Алиев, Пи  
11. Takeshi Oka,  
Modern Research,

Институт прикладной  
АН СССР

CLASSIFICAT

A new classifica  
more simple and unive  
molecules allowed to

Фактически общей ядерной вращательной подгруппой групп  $R_3$  и  $D_{\infty h} \times C_i$  является  $D_\infty$ . Но в связи с тем, что каждый класс  $D_\infty$  в группе  $D_{\infty h} \times C_i$  повторяется дважды, а именно

$$E \text{ и } II, \quad 2C_\varphi \text{ и } 2C_\varphi II, \quad U_2 \text{ и } U_2 II, \quad (32)$$

должно выполняться следующее соответствие:

$$g \leftrightarrow +, \quad u \leftrightarrow -, \quad (33)$$

где индексы « $g$ » и « $u$ » относятся к вращательному терму, а индексы « $+$ » и « $-$ » — к мультиплету. Это свойство является общим для всех молекул, точечная группа которых включает инверсию ядерных координат. В качестве примера на рис. 5 приводится классификация вращательных состояний молекулы  $C^{16}O_2$  в основном колебательном состоянии и возбужденных колебательных состояниях  $v_2 = 1, 2$  для основного электронного состояния.

Легко получить, что дипольный момент линейной молекулы с точечной группой  $D_{\infty h}$  преобразуется согласно представлению  $A_{1g}^{(-)}$ . Следовательно, электродипольные правила отбора записываются в виде

$$A_{1g}^{(+)} \leftrightarrow A_{1g}^{(-)}, \quad A_{2u}^{(+)} \leftrightarrow A_{2u}^{(-)}. \quad (34)$$

Отметим, что следствием (33) является известный запрет [10] чисто вращательных электродипольных переходов в приближении Борна — Оппенгеймера для любых молекул, точечная группа которых содержит элемент инверсии.

В заключение авторы хотели бы выразить свою благодарность Ф. Банкеру за любезную возможность познакомиться с рукописью его книги «Молекулярная симметрия и спектроскопия» и М. Р. Алиеву за полезное обсуждение результатов этой статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Vinkler, Molecular Symmetry and Spectroscopy, Academic Press, 1978.
2. И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, изд. Наука, М., 1969.
3. R. R. Vinkler, D. Parousek, J. Mol. Spectr., 32, 419 (1969).
4. М. Хамермеш, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, изд. Мир, М., 1966.
5. А. С. Давыдов, Квантовая механика, изд. Наука, М., 1973.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, т. III, Квантовая механика, изд. Наука, М., 1974.
7. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.
8. Jon T. Hougen, J. Chem. Phys., 37, 1433 (1962).
9. Takeshi Oka, J. Mol. Spectr., 48, 503 (1973).
10. М. Р. Алиев, Письма в ЖЭТФ, 14, 600 (1971).
11. Takeshi Oka, Forbidden Rotational Transitions, in Molecular Spectroscopy: Modern Research, v. II, ed. by K. Narahari Rao, Academic Press, 1976.

Институт прикладной физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 марта 1979 г.

#### CLASSIFICATION OF ENERGE STATES OF LINEAR MOLECULES

A. V. Burenin, V. N. Markov

A new classification scheme of molecular energe states is suggested which is more simple and universal than the known ones. The application of this scheme to linear molecules allowed to consider it uniformly with nonlinear molecules.