

УДК 539.19

А.В. БУРЕНИН

**КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ НЕЖЕСТКИХ ДВИЖЕНИЙ  
В МОЛЕКУЛЕ НООН**

На основе концепции цепочки групп симметрии проведен качественный анализ внутреннего движения в молекуле перекиси водорода НООН с учетом переходов *транс*- и *цис*-типа между двумя ее независимыми энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями. Анализ включает классификацию стационарных состояний и построение в произвольном порядке теории возмущений эффективных операторов физических величин, характеризующих вращательный спектр молекулы при наличии нежестких движений. При этом совокупность необходимых равновесных конфигураций задается с помощью оператора координатного спина. На примере эффективного гамильтониана показано, что важным достоинством такого подхода является не только простота получения описания, но и операторность формулировки этого описания по всем типам рассматриваемых движений.

**ВВЕДЕНИЕ**

Молекула перекиси водорода НООН интересна прежде всего тем, что имеющееся в ней нежесткое движение приводит к двум вариантам переходов необменного типа между разделенными потенциальным барьером двумя энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями\*. Эти варианты задаются *транс*- и *цис*-промежуточными конфигурациями, соответствующими двум вершинам потенциального барьера, причем *транс*-переход является доминирующим [ 2 ]. Традиционный подход к построению описания внутреннего движения при наличии таких конфигурационных переходов требует решения методами теории возмущений (ТВ) достаточно сложной и громоздкой модельной задачи при учете нежесткого движения уже в нулевом приближении [ 3 ]. Получающиеся эффективные конфигурационно-вращательные операторы физических величин, включая эффективный гамильтониан, представляются в матричном виде, что может серьезно затруднять работу с ними, например, при решении проблемы редукции.

Применение методов симметрии при анализе внутреннего движения нежесткой молекулы НООН практически ограничивалось построением классификации стационарных состояний, и этот анализ проводился как на основе наиболее широко распространенной концепции CNPI группы [ 4 ], так и на основе успешно развиваемой в последнее время концепции цепочки групп симметрии [ 1 ]. Последний

---

\* Следуя [ 1 ], разделенные барьером энергетически эквивалентные конфигурации мы называем независимыми, а к необменному типу относим такие переходы между этими конфигурациями, при которых пространственное изменение положения ядер не является обменом тождественных ядер местами друг с другом.

подход обладает целым рядом серьезных преимуществ, что дает возможность не только получить корректную и наиболее детальную классификацию стационарных состояний\*, но и исходя лишь из принципов симметрии указать процедуру построения в произвольном порядке ТВ эффективных операторов физических величин и пространства волновых функций, в котором определены эти операторы. При этом совокупность необходимых равновесных конфигураций задается с помощью оператора координатного спина [ 6 ]. Реализации такой процедуры применительно к конфигурационно-вращательным операторам физических величин при наличии двух вариантов смешивания одного и того же набора независимых конфигураций и посвящена настоящая работа.

### КЛАССИФИКАЦИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ НООН

Полученная в [ 1 ] классификация стационарных состояний нежесткой молекулы НООН хотя и учитывает наличие двух независимых конфигураций, но их смешивание описывает чисто формально. Однако при построении эффективных операторов физических величин необходимо принимать во внимание реальную картину смешивания и поэтому здесь эта классификация будет рассмотрена более детально.

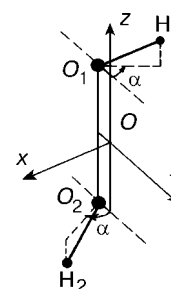
Группа перестановок тождественных ядер имеет вид  $\pi_2^H \times \pi_2^O$ . В случае основного изотопа  $^{16}\text{O}$  его спин равен нулю и группу перестановок можно заменить на  $\pi_2^H$ . Равновесная конфигурация молекулы [ 7 ] приведена на рис. 1 и соответствует точечной группе  $C_2 = (E, C_2^{(Y)})$ . Сшивая группу  $\pi_2$  с группой  $C_2$  (необходимые данные для корреляции представлены в табл. 1), задающей симметрию внутреннего движения в приближении Борна — Оппенгеймера (БО), получаем для жесткой молекулы НООН разрешенные мультиплеты 1A и 3B. Цифры перед обозначением мультиплета дают его ядерный статистический вес. Рассматриваемые взаимодействия также симметричны относительно операции пространственной инверсии  $i$  всех частиц молекулы. Эта операция связана со свойствами пространства и поэтому коммутирует со всеми операциями симметрии, определяемыми геометрией молекулы. В результате в приближении БО каждый мультиплет характеризуется поведением относительно операции  $i$ , которое будет записываться справа вверху знаками ( $\pm$ ). Далее нужно найти связь между разрешенными мультиплетами и решениями, полученными в нулевом приближении. В последнем движении ядер разбиваются на независимые колебательное и вращательное и для их описания используются модели гармонического осциллятора и жесткого волчка. Данная связь задается сшивкой группы симметрии в приближении БО с группами симметрии нулевого приближения

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{C_2 \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{вр.-ин}})_{C_2 \times C_i} \quad (1)$$

Здесь  $\Gamma_{\text{эл}}$ ,  $\Gamma_{\text{кол}}$  — неприводимые представления группы  $C_2$ , по которым преобразуются волновые функции нулевого приближения для электронного и колебательного движений;  $\Gamma_{\text{вр.-ин}}$  — неприводимые вращательно-инверсионные представления группы  $C_2 \times C_i$ . Корреляция последних с вращательными представлениями

\* При описании в рамках CNPI концепции отдельных чисто координатных движений нежесткой молекулы НООН возникают двузначные волновые функции, меняющие свой знак при повороте на  $2\pi$ , что физически совершенно некорректно. Как следствие, анализ проводится с помощью так называемых двойных групп [ 5 ], характерных для описания состояний физических систем с полуцелым спином.

Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы НООН.  
( $O$  — точка центра масс молекулы, а  $2\alpha$  — двугранный угол между плоскостями  $H_1O_1O_2$  и  $H_2O_2O_1$ )



группы  $D_2^{(1)} = (E, C_2^{(3)}, C_2^{(y)}, C_2^{(1)})$  жесткого асимметричного волчка следует из связи этих групп по их общей подгруппе  $C_2$ . Стрелка в выражении (1) отражает тот факт, что поведение относительно операции  $i$  имеет физический смысл только для мультиплетта. Итогом является определение эволюции вращательных уровней жесткой молекулы НООН в произвольном электронно-колебательном состоянии при переходе от нулевого приближения к приближению БО\*.

Для описания нежесткой молекулы НООН необходимо построить расширенную точечную группу, дополнительно учитывающую по сравнению с точечной группой  $C_2$  геометрическую симметрию движений, смешивающих имеющиеся независимые конфигурации. Для этого требуется указать операции симметрии, задающие нежесткое движение. Так как точка центра масс молекулы не лежит на химической связи  $OO$ , возможно только синхронное движение структур  $OH$  друг от друга (*транс*-переход) или навстречу друг другу (*цис*-переход). Соответствующие таким переходам операции симметрии относятся к необменному типу и образуют группы  $C_s = (E, \sigma^{(xz)})$  и  $C'_s = (E, \sigma^{(yz)})$ . Поэтому расширенная точечная группа записывается как  $G_8 = C_2 \times C_s \times C'_s$ . Сшивая группы  $\pi_2$  и  $G_8$ , получаем для нежесткой молекулы НООН следующие разрешенные мультиплеты:

$$1A_{1k}, 3B_{ik}, \quad (2)$$

где значения индексов  $i = c, d$  и  $k = p, q$  определяют симметричное и антисимметричное представление для групп  $C_s$  и  $C'_s$  соответственно. Операция  $i$  по-прежнему коммутирует со всеми операциями симметрии, связанными с геометрией внутримолекулярного движения, и каждый мультиплет в (2) характеризуется знаками ( $\pm$ ). Симметрия вращательного движения нежесткой молекулы как целого задается вращательной подгруппой группы  $G_8 \times C_i$ . Эта подгруппа есть  $D_2^{(2)} = (E, C_2^{(z)}, C_2^{(y)}, C_2^{(x)})$ .

Т а б л и ц а 1

Таблицы корреляции для молекулы НООН (для группы  $\pi_2$  даны координатные схемы Юнга)

$\pi_2$	$C_2$		
[ 2 ]	A		
[ 1 <sup>2</sup> ]	B		
$D_2^{(1)}$	$C_2 \times C_i$		
A, B <sub>2</sub>	A <sup>(±)</sup>		
B <sub>1</sub> , B <sub>3</sub>	B <sup>(±)</sup>		
		$D_2^{(2)}$	$G_8 \times C_i$
		A	$A_{cp}^{(+)}, A_{dq}^{(-)}$
		B <sub>1</sub>	$B_{cp}^{(-)}, B_{dq}^{(+)}$
		B <sub>2</sub>	$A_{cq}^{(+)}, A_{dp}^{(-)}$
		B <sub>3</sub>	$B_{ca}^{(-)}, B_{dn}^{(+)}$

\* По сравнению с [ 1 ] здесь используется несколько другой выбор ориентации молекулярной системы координат.

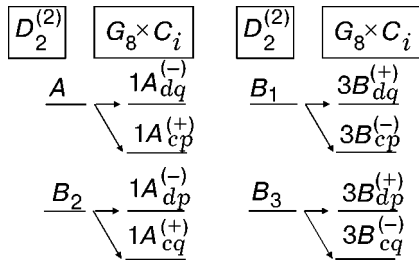


Рис. 2. Классификация конфигурационно-вращательных уровней молекулы НООН в полностью симметричном электронно-колебательном состоянии

Что касается вращательной группы  $D_2^{(1)}$ , то она не сохраняется, так как эллипсоид инерции жесткого волчка меняет при нежестком движении свою ориентацию. Точнее из группы  $D_2^{(1)}$  остается только один элемент  $C_2^{(y)}$ , который входит теперь в группу  $D_2^{(2)}$ .

Для построения мультиплетов нежесткой молекулы вместо (1) имеем

$$(\Gamma_{\text{мульти}})_{C_2 \times C_s \times C_s' \times C_i} = (\Gamma_{\text{эл}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{кол}})_{C_2} \times (\Gamma_{\text{вр.-конф}})_{C_2 \times C_2 \times C_s' \times C_i} \quad (3)$$

При определении корреляции вращательно-конфигурационных представлений  $\Gamma_{\text{вр.-конф}}$  группы  $G_8 \times C_i$  с вращательными представлениями группы  $D_2^{(2)}$  необходимо учесть, что каждый элемент группы  $D_2^{(2)}$  имеет два аналога в группе  $G_8 \times C_i$ . Из условия совпадения этих аналогов имеем следующее ограничение на симметрию решений:

$$C_2^{(y)} \sigma^{(xz)} i = E, \quad (4)$$

где согласно (3) поведение операций  $\sigma^{(xz)}$  и  $i$  относится к мультиплету. Итогом является классификация конфигурационно-вращательных уровней в произвольном электронно-колебательном состоянии. Для полностью симметричного электронно-колебательного состояния она дана на рис. 2. Из картины расщепления вращательных уровней следует, что в данной задаче смешиваются всего две независимые конфигурации и соответственно конфигурации, получающиеся из исходной с помощью *транс*- и *цис*-переходов, являются зависимыми. Последнее учитывается сшивками, что приводит для подуровней в расщеплениях к достаточно нетривиальной корреляции между индексами  $c$ ,  $d$  и  $p$ ,  $q$ .

#### КОНФИГУРАЦИОННО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАТОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Здесь мы на примере эффективного гамильтониана рассмотрим качественное построение конфигурационно-вращательных операторов физических величин для нежесткой молекулы НООН в изолированном полностью симметричном электронно-колебательном состоянии. В качестве первого шага исходя из классификации стационарных состояний нетрудно получить приведенное в табл. 2 разбиение базисных функций функционального пространства по неприводимым представлениям группы  $G_8 \times C_i$ . Далее независимые элементарные операторы в данной задаче разделим на два типа в зависимости от того, имеют они аналоги в моделях нулевого приближения или нет. Из операторов первого типа есть только компоненты полного углового момента  $\mathbf{J}$  в молекулярной системе координат (МСК). Операторы второго типа появляются из-за требования описания нежестких переходов, отсутствующих в нулевом приближении. Для описания *транс*-перехода будет использоваться оператор координатного спина  $e$ , компоненты которого в МСК формируют трехмерную алгебру Ли вида

$$[e_i, e_k] = i\epsilon_{ijk} e_j, \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Разбиение базисных функций конфигурационно-вращательного пространства по неприводимым представлениям группы  $G_8 \times C_i$  для полносимметричного электронно-колебательного состояния молекулы НООН (вращательные функции задаются с помощью неприводимых представлений группы  $D_2^{(2)}$ )

$G_8 \times C_i$	Функции	$G_8 \times C_i$	Функции
$A_{cp}^{(+)}$	$A  c\rangle  p\rangle$	$B_{cp}^{(-)}$	$B_1  c\rangle  p\rangle$
$A_{cq}^{(+)}$	$B_2  c\rangle  q\rangle$	$B_{cq}^{(-)}$	$B_3  c\rangle  q\rangle$
$A_{dp}^{(-)}$	$B_2  d\rangle  p\rangle$	$B_{dp}^{(+)}$	$B_3  d\rangle  p\rangle$
$A_{dq}^{(-)}$	$A  d\rangle  q\rangle$	$B_{dq}^{(+)}$	$B_1  d\rangle  q\rangle$

где  $\epsilon_{ijk}$  — абсолютно антисимметричный тензор третьего ранга. Двумерное представление алгебры (5) в пространстве состояний  $|c\rangle, |d\rangle$  записывается через хорошо известные матрицы Паули [ 5 ]:

$$e_3 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, e_2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, e_1 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Очевидно, что оператор  $e_3$  относится к  $c$ -типу, а операторы  $e_2, e_1$  — к  $d$ -типу. Из невырожденности и вещественности представлений группы  $C_s$  легко также получить, что  $e_3, e_1$  —  $t$ -четны, т.е. инвариантны по отношению к инверсии времени, а  $e_2$  —  $t$ -нечетен. Соответственно  $cis$ -переход будет описываться оператором координатного спина  $\sigma$ . Представление компонент  $\sigma_i$  в пространстве состояний  $|p\rangle, |q\rangle$  аналогично (6), причем оператор  $\sigma_3$  относится к  $p$ -типу, а операторы  $\sigma_2$  и  $\sigma_1$  — к  $q$ -типу. Поведение  $\sigma_i$  при инверсии времени совпадает с поведением  $e_i^*$ .

Очевидно, что конфигурационно-вращательный гамильтониан преобразуется по координатной схеме Юнга [ 2 ] группы  $\pi_2$ . Сшивка групп  $\pi_2$  и  $G_8$  дает для него в приближении БО совокупность представлений

$$A_{ik}^{(+)} \quad (i = c, d \text{ и } k = p, q), \quad (7)$$

где дополнительно учтена инвариантность гамильтониана относительно операции  $i$ . Наличие в (7) несимметричных представлений по индексам  $i, k$  связано с тем, что группа  $\pi_2$  не имеет аналогов геометрических операций, учитывающих обменное нежесткое движение, и поэтому не накладывает ограничений на симметрию операторов физических величин по отношению к таким операциям. Однако в этом случае указанная в (7) симметрия относится к вкладам в эффективный гамильтониан, записанным с точностью до множителя, определяющего их зависимость от спиновых компонент, и для представления в (7) типа  $i, k$  этот множитель также имеет тип  $i, k$ .

Эффективный гамильтониан является  $t$ -четной величиной и каждый его член будет представляться в виде произведения спиновой и вращательной частей одинаковой четности по отношению к операции инверсии времени. Из (3) нетрудно по-

\* В полный набор для построения в двумерном пространстве произвольного самосопряженного оператора входит также полносимметричный единичный оператор, который будет обозначаться  $I_1$  и  $I_2$  для  $trans$ - и  $cis$ -переходов соответственно.

лучить, что вращательная часть, определяемая комбинациями компонент углового момента, реализует из допустимых представлений (7) только следующие два:

$$A_{cp}^{(+)}, A_{cq}^{(+)} . \quad (8)$$

Полный набор независимых комбинаций компонент углового момента суммарной степени  $2n$  преобразуется согласно\* симметризованному тензорному представлению  $U_3^{[2n]}$ , где  $U_3$  — трехмерное представление группы унитарных преобразований в трехмерном пространстве [ 8 ]. При редукции группы унитарных преобразований на группу трехмерных вращений  $R_3$  имеем

$$U_3^{[2n]} = D^{(2n)} + D^{(2n-2)} + \dots + D^{(0)} .$$

Последующая редукция на группу  $D_2^{(2)}$  позволяет выделить все необходимые  $t$ -четные комбинации. Аналогичное построение легко проводится и для  $t$ -нечетных комбинаций. Конечное выражение для гамильтониана запишем в виде

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+1}^{(B_2)}) . \quad (9)$$

Здесь верхний индекс задает тип неприводимого представления группы  $D_2^{(2)}$ , по которому преобразуются допустимые комбинации компонент  $J$ , а нижний индекс определяет суммарную степень по этим компонентам:

$$H_{2n}^{(A)} = \sum_{p,s,t} \hat{c}_{2p,2s,2t} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t} + J_-^{2t}) , \quad (10)$$

$$H_{2n+2}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} \hat{d}_{2p,2s+1,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s+1} (J_+^{2t+1} + J_-^{2t+1}) , \quad (11)$$

$$H_{2n+1}^{(B_2)} = \sum_{p,s,t} i \hat{g}_{2p,2s,2t+1} J_z^{2p} J_z^{2s} (J_+^{2t+1} - J_-^{2t+1}) , \quad (12)$$

где  $p + s + t = n$  и  $J_{\pm} = J_x * iJ_y$  — повышающий и понижающий операторы. Вследствие учета нежестких движений параметры  $\hat{c}$ ,  $\hat{d}$  и  $\hat{g}$  являются следующими конфигурационными операторами:

$$\hat{c} = (c^{(1)} I_1 + c^{(2)} e_3) I_2 + (c^{(3)} I_1 + c^{(4)} e_3) \sigma_3 , \quad (13)$$

$$\hat{d} = (d^{(1)} I_1 + d^{(2)} e_3) \sigma_1 , \quad (14)$$

$$\hat{g} = (g^{(1)} I_1 + g^{(2)} e_3) \sigma_2 \quad (15)$$

с действительными спектроскопическими константами  $c^{(k)}$ ,  $d^{(k)}$  и  $g^{(k)}$  (нижние индексы опущены). Подчеркнем, что *транс*-переход дает вклад только в диагональные члены гамильтониана (9) в пространстве конфигурационных состояний, в то время как *цис*-переход приводит к недиагональным (или резонансным) членам.

К достоинствам излагаемого подхода прежде всего следует отнести простоту получения эффективных операторов физических величин и операторность их представления по всем типам рассматриваемых движений, так как традиционный подход [ 3 ] требует решения методами ТВ достаточно сложной и громоздкой модельной задачи при учете нежесткого движения уже в нулевом приближении, а эффективные операторы записываются при этом в матричном виде. Последнее, например, ведет к серьезным трудностям при рассмотрении проблемы редукции описания.

---

\* Для упрощения выкладок можно не учитывать некоммутативность компонент углового момента при построении эффективных операторов физических величин, так как это ведет только к переопределению феноменологически констант в этих операторах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Здесь мы хотели бы заметить, что в молекуле НООН *транс*- и *цис*-переходы между двумя независимыми конфигурациями фактически порождаются одним и тем же нежестким движением, и это обстоятельство значительно облегчает реализацию традиционного подхода, так как позволяет свести задачу описания этих переходов в нулевом приближении к одномерной. Однако в нежестких молекулах чаще реализуется другой вариант, когда разные переходы внутри одного и того же набора независимых конфигураций соответствуют совершенно различным нежестким движениям. В этом случае достоинства предлагаемого здесь качественного метода описания становятся существенно более значимыми.

Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований, при финансовой поддержке которого выполнялась данная работа (код проекта 96-02-16020).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буренин А.В. // Усп. физ. наук. – 1993. – **163**, № 3, – С. 87 – 98.
2. *Внутреннее вращение молекул* / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977.
3. Hunt R.H., Leacock R.A., Peters C.W., Hecht K.T. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 1931 – 1946.
4. Банкер Ф. Симметрия молекул и спектроскопия. – М.: Мир, 1981.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974.
6. Буренин А.В. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 10. – С. 1736 – 1745.
7. Harmony M.D., Laurie V.W., Kuczkowski R.L. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1979. – **8**, N 3. – P. 619 – 721.
8. Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. – М.: Наука, 1969.

Институт прикладной физики РАН  
603600, г. Нижний Новгород,  
ул. Ульянова, 46

Статья поступила  
27 марта 1997 г.