

Б. А. МЕНЬ, А. Н. МЕНЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ
И КОМПЛЕКСОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ СВЯЗИ
МЕТОДОМ ПЛЕТИЗМОВ

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 12 IV 1974)

При классификации состояний электронов в атомах используют редукцию по некоторой цепочке подгрупп $(^1, ^2)$, которая характеризуется определенным типом связи. Так, для случаев LS -, JJ - и LL -связей соответствующие цепочки имеют вид $(^2)$

$$(LS) \quad U_{2(2L+1)} \rightarrow Sp_{2(2L+1)} \rightarrow SU_2 \times (R_{2L+1} \rightarrow R_3), \quad (1)$$

$$(JJ) \quad U_{4L+2} \rightarrow (U_{2L+2} \rightarrow Sp_{2L+2} \rightarrow R_3) \times (U_{2I} \rightarrow Sp_{2L} \rightarrow R_3), \quad (2)$$

$$(LL) \quad U_{4L+2} \rightarrow (U_{2L+1} \rightarrow R_3) \times (U_{2L+1} \rightarrow R_3), \quad (3)$$

где U — унитарная группа, R — ортогональная группа, Sp — симплектическая группа, R_3 — группа вращений.

Реализация классификационной процедуры в этом случае широко использует понятие плетизма как симметризованной степени представлений $(^1-^4)$.

Аналогичная задача может быть решена для многоцентровых молекул или комплексов. При этом нужно использовать новый вид плетизма, пред-

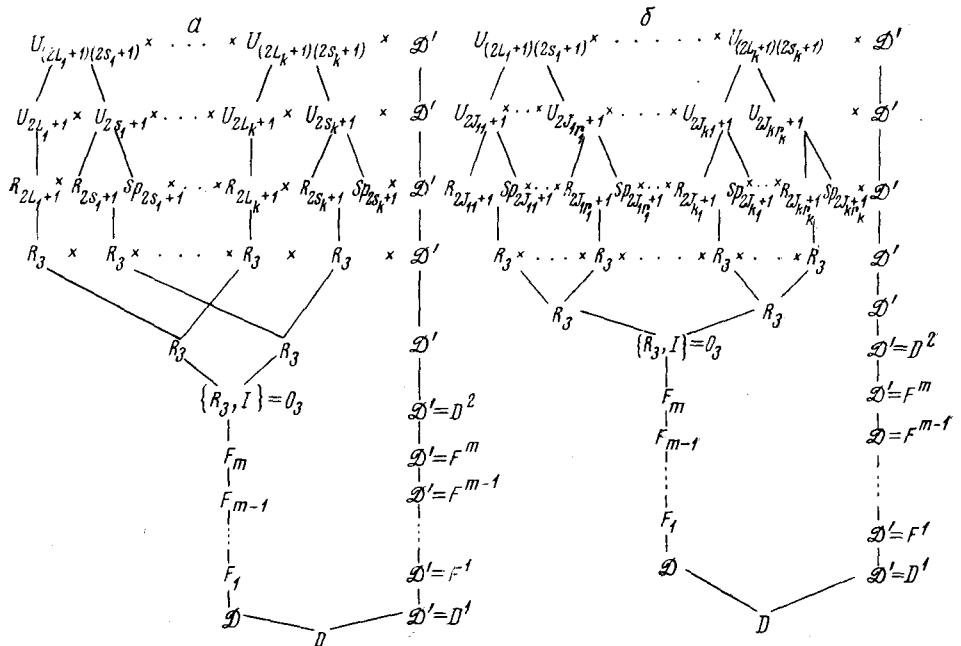


Рис. 1. Схема редукции для LS - (а) и JJ -связей (б) в комплексе, содержащем k сортов атомов

Таблица 1

Типы подгрупп и вид их элементов для схем редукции, приведенных на рис. 1

Тип подгруппы	Вид элемента	Тип подгруппы	Вид элемента
D	$\{d, d, \dots, d \mid P_d\}$	\mathcal{D}	$\{d, d, \dots, d \mid e\}$
$D^1 = \mathcal{D} \times \mathcal{D}'$	$\{d_1, d_1, \dots, d_1 \mid P_{d_2}\}$	\mathcal{D}'	$\{e, e, \dots, e \mid P_d\}$
F^i	$\{f_i, f_i, \dots, f_i \mid P_d\}$	F_i	$\{f_i, f_i, \dots, f_i \mid e\}$
D^2	$\{R, R, \dots, R \mid P_d\}$		

Таблица 2

Типы подгрупп и их неприводимые представления для случая триады атомов (LS -связь) с $L=1, S=1$

№	Цепочки подгрупп	Неприводимые представления и их размерности
1	$U_3 \times S_3$	$\{3\} \times \{3\} \rightarrow 165, \{1^3\} \times \{1^3\} \rightarrow 84, \{21\} \times \{21\} \rightarrow 480$
2	$U_3 \times U_3 \times S_3$	$\{3\} \times \{3\} \rightarrow \{3\} \times \{3\} \times \{3\} + \{21\} \times \{21\} \times \{3\} + \{1^3\} \times \{1^3\} \times \{3\}$ <small>(165) (100) (64) (1)</small> $\{21\} \times \{21\} \rightarrow \{3\} \times \{21\} \times \{21\} + \{21\} \times \{3\} \times \{21\} + \{1^3\} \times$ <small>(480) (160) (160)</small> $\times \{21\} \times \{21\} + \{21\} \times \{1^3\} \times \{21\} + \{21\} \times \{21\} \times \{21\}$ <small>(16) (16) (128)</small> $\{1^3\} \times \{1^3\} \rightarrow \{3\} \times \{1^3\} \times \{1^3\} + \{1^3\} \times \{3\} \times \{1^3\} + \{21\} \times \{21\} \times \{1^3\}$ <small>(84) (10) (10) (64)</small>
3	$R_3 \times R_3 \times S_3$	<p>В разложении № 2 надо сделать замену $\{3\} \rightarrow (3) + (1)$, $\{21\} \rightarrow (2) + (1)$, $\{1^3\} \rightarrow (0)$. Например, $\{3\} \times \{3\} \times \{3\} \rightarrow (3) \times (3) \times (3) + (3) \times (1) \times (3) +$ <small>(100) (49) (21)</small> $+ (1) \times (3) \times (3) + (1) \times (1) \times (3)$ <small>(21) (9)</small></p>
4	$R_3 \times S_3 = D^2$	<p>Представления находим из № 3 сложением моментов R_3. Например: $(3) \times (1) \times (3) \rightarrow (4) \times (3) + (3) \times (3) + (2) \times (3)$ <small>(21) (9) (7) (5)</small></p>
5	$\mathcal{D}_3 \times S_3 = D^1$	<p>Переход от R_3 (№ 4) на точечную группу \mathcal{D}_3. Например: $(2) \times (3) \rightarrow A_1 \times (3) + 2E \times (3)$ <small>(5) (1) (4)</small></p>
6	D	<p>Представления находим из № 5 путем кронекеровского произведения \mathcal{D}_3 и S_3. Например: $A_1 \times (3) \rightarrow A_1, E \times (3) \rightarrow E$</p>
7	<p>Полный набор термов на группе \mathcal{D}_3: $165A_1, 84A_2, 240E$</p>	<p>Подробная классификация одного из термов A_1, полученная в результате изложенной выше редукции</p> $U_3 \times S_3 \quad U_3 \times U_3 \times S_3 \quad R_3 \times R_3 \times S_3 \quad R_3 \times S_3 = D^2$ $A_1 \{ \{3\} \times \{3\}; \{3\} \times \{3\} \times \{3\}; (3) \times (1) \times (3); (2) \times (3);$ $\mathcal{D}_3 \times S_3 = D^1$ $A_1 \times \{3\}$

ложенный в работах (⁵⁻⁷) и обусловленный наличием многих центров. Этот вид плетизма мы в дальнейшем будем называть многоцентровым плетизмом, оставив для симметризованной степени представление термин односторонний плетизм.

На рис. 1 приведены цепочки подгрупп для типов связи (1), (2) в случае молекулы или комплекса, у которого N_i одинаковых атомов сорта i , $i=1, \dots, k$, $\sum_{i=1}^k N_i = N$ в состоянии, характеризуемом орбитальным моментом L_i и спином s_i .

Эти типы связей для комплексов определяются следующим образом (⁸).

1) Электростатическое взаимодействие между атомами сильнее спин-орбитального взаимодействия в каждом атоме (LS -связь).

2) Спин-орбитальное взаимодействие в каждом атоме больше электростатического взаимодействия между атомами (JJ -связь).

На рис. 1 б использованы следующие обозначения: \mathcal{D} , \mathcal{D}' , F_i , D , D^1 , D^2 , F^i , $i=1, \dots, m$, — различные подгруппы группы плетизмов ранга N для ортогональной группы O_3 , соответствующие элементы которых приведены в табл. 1.

В табл. 1: d — операция симметрии точечной группы комплекса, P_a — перестановка атомов комплекса под действием элемента d , e — единичный элемент, R — произвольное ортогональное преобразование, f_i — элемент из промежуточной подгруппы Φ_i , связанной с F_i и расположенной между O_3 и точечной группой комплекса.

Две линии на рис. 1 (между второй и третьей строчкой) означают, что для целого спина s_i редукция идет $U \rightarrow R$, а для полуцелого $U \rightarrow Sp$.

Цепочки подгрупп, приведенные на рисунке, и определяют последовательность квантовых чисел, классифицирующих состояния при различных типах связи. При этом существенно используется понятие многоцентрового плетизма.

Рассмотрим в качестве примера триаду атомов (равносторонний треугольник, $k=1$, $N=3$) с $L=1$, $S=1$ в случае LS -связи. Размерность конфигурационного пространства функций для рассчитываемого случая равна 729. В качестве элемента d в табл. 1 выбирался произвольный элемент точечной группы комплекса \mathcal{D}_3 , а в качестве перестановки P_a — соответствующий элемент группы S_3 , \mathcal{D}' изоморфна S_3 . Промежуточную цепочку подгрупп F^i рассматривать не будем. Используя схему рис. 1 а, легко получить цепочку подгрупп и соответствующие неприводимые представления (табл. 2).

Наряду с рассмотренными классификациями, свойственными и одностороннему задаче для комплекса, имеются и некоторые специфические типы связей, требующие специального рассмотрения.

Свердловский институт народного хозяйства

Институт металлургии

Уральского научного центра Академии наук СССР

Свердловск

Поступило
18 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. R. Smith, B. C. Wybourne, J. Math. Phys., v. 9, 1040 (1968). ² Б. Джадд, Б. Вайборн, Теория сложных атомных спектров, М., 1973. ³ М. Хамермеш, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, М., 1966. ⁴ В. Вангаас, Алгебраические методы в теории ядра, Вильнюс, 1974. ⁵ Б. А. Мень, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1973. ⁶ В. А. Мень, А. Н. Мень, V. I. Cherepanov, Indian J. Quant. Chem., v. 7, 739 (1973). ⁷ Б. А. Мень, А. Н. Мень, В. И. Черепанов, ДАН, т. 209, 333 (1973). ⁸ С. В. Вонсовский и др., Теория кристаллического поля и оптических спектров примесных ионов с незаполненной d -оболочкой, «Наука», 1969.