

Г. В. Жувикин, Р. Хефферлин

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ:
ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ ПОДХОД**

1. Введение. К настоящему времени накопилась весьма обширная литература по истории, методологии и физическим принципам учения о периодической системе химических элементов, имеющей непреходящее научное и историческое значение [1]. Замечательно то, что описывая существенно квантовомеханические объекты, она была основана не на решении уравнения Шредингера, а, опираясь на богатый эмпирический материал, хорошо согласовывалась с результатами экспериментов и приближенных расчетов, причем некоторые из них предсказывались системой.

Похожая ситуация складывается и с периодической системой двухатомных молекул, работа над которой началась сравнительно недавно [2, 3]. Эта работа тем более важна, что квантовомеханические расчеты молекул представляются еще более сложными, чем расчеты атомов, а эксперименты — более трудными и дорогостоящими.

Значение периодической системы двухатомных молекул следует рассматривать в двух аспектах.

С одной стороны, изучая периодизацию двухатомных молекул в одном ряду с периодизацией других простейших физических объектов — элементарных частиц, атомов и кристаллов, мы видим ее несомненное фундаментальное познавательное значение. С другой стороны, для решения многих задач современной науки и техники требуются конкретные данные о различных физических и химических свойствах двухатомных молекул. При этом одним из источников необходимой информации о двухатомных молекулах наряду с экспериментом, теоретическим расчетом и систематизацией данных может служить периодическая система молекул, в чем состоит ее несомненное прикладное значение.

В работах [2, 3] на основе анализа теоретических и экспериментальных данных было показано, что двухатомные молекулы образуют фундаментальные ряды, вдоль которых молекулярные характеристики либо изменяются монотонно, либо периодически повторяются. Такими рядами оказались гомоядерные, изоэлектронные и иэвалентные последовательности молекул [2, 4]. Исходя из закономерности и вдоль иэвалентных рядов, было показано, что систему молекул можно строить как результат символического умножения системы атомов Д. И. Менделеева самой на себя [3].

В данной работе представлялось интересным применить к проблеме периодизации двухатомных молекул теоретико-групповые методы. С одной стороны, это позволило дать теоретико-групповое обоснование закономерностей вдоль иэвалентных рядов, а с другой — связать закономерности вдоль иэвалентных и гомоядерных рядов с собственными значениями операторов иэвалентности и гетероядерности, принадлежащими алгебре Ли основной группы симметрии.

2. Теоретико-групповая классификация двухатомных молекул. В основе групповой классификации физических объектов лежит понятие о некоторой группе симметрии, различным неприводимым представлениям которой соответствуют конкретные объекты или их классы [5]. Настоящее исследование основывается на результатах недавних работ по теоретико-групповой классификации атомов [6—10] (см. также ссылки в обзоре [7]). Эти работы содержат два подхода к проблеме. В [8—10] основная группа симметрии постулируется исходя из формального сходства между строением системы химических элементов и энергетическим спектром атома водорода с группой симметрии Фока. В [6, 7] основная группа строится вместе с ее реализацией в виде группы симметрии соответствующего уравнения Шредингера, т. е. устанавливается связь между внутриатомной динамикой и груп-

новой классификацией атомов. Отметим, однако, что с точки зрения основного классификационного результата, используемого в настоящей статье, оба подхода эквивалентны.

Согласно работе [9] основная группа симметрии G системы химических элементов имеет вид

$$G = SU(2) \times SO(4, 2). \quad (1)$$

При этом всякий атом описывается вектором состояния ψ в пространстве R кулоновского представления группы G :

$$\psi = |n, \lambda, \mu, s\rangle, \psi \in R,$$

где

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty; \\ \lambda &= 0, 1, 2, \dots, n-1; \\ \mu &= -\lambda, -\lambda+1, \dots, \lambda-1, \\ \lambda; s &= -1/2, +1/2. \end{aligned} \quad (2)$$

Соответствие между векторами ψ и химическими элементами устанавливается с помощью оператора атомного номера, собственные значения A которого определяются выражением [9]

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{6} d (d^2 - 1) + \\ &+ (d + 1)^2/2 - x(d)(d + \\ &+ 1)/2 - 2(\lambda^2 + \lambda + 1) + \\ &+ 2\mu + s + 3/2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $d = n + \lambda$,

$$x(d) = \begin{cases} 0, & d \text{ — нечетное,} \\ 1, & d \text{ — четное.} \end{cases}$$

Для удобства дальнейшего рассмотрения будем придерживаться следующей терминологии: числа n, λ, μ и s нумеруют соответственно супермультиплеты атомов, мультиплеты, дублеты и атомы в дублетах [10].

Графическое представление системы химических элементов дано на рис. 1. Эта система существенно отличается от системы Менделеева главным образом тем, что атомный номер теперь не является более существенным свойством, чем любое другое свойство. В пределах одного мультиплета атомы располагаются в порядке последовательного возрастания атомного номера и имеют близкие массы. Кроме того, не здесь следует рассматривать как химический аналог Be, Mg, \dots , а лантаноиды и актиноиды начинаются с лантана и актиния соответственно. Классификация атомов с помощью четверки чисел (2) придает системе атомов определенное иерархическое строение, в то время как система Менделеева построена скорее по матричному принципу [3, 11].

1	2	3	4	5	6	7	n/μ	λ
H He	Li Be	Na Mg	K Ca	Rb Sr	Cs Ba	Fr Ra	0	0
B C N O F Ne	Al Si P S Cl Ar	Ga Ge As Se Br Kr	In Sn Sb Te J Xe	Tl Pb Bi Po At Rn			-1	0
							0	1
							1	
							-2	
							-1	
							0	2
							1	
							2	
							-3	
							-2	
							-1	
							0	3
							1	
							2	
							3	

Рис. 1. Система химических элементов по данным работ [8, 9].

Основанная на группе (1) периодическая система атомов может быть использована для построения периодической системы двухатомных молекул. Возьмем в качестве основной группы симметрии группу $G' = G \times G$. Тогда двухатомные молекулы можно классифицировать по различным произведениям неприводимых кулоновских представлений группы G . Таким образом, если ψ_1 и ψ_2 — два вектора, относящихся к атомам, то вектор $\psi' = \psi_1 \otimes \psi_2$ соответствует молекуле, составленной из этих атомов. Собирая в пары однородные переменные, представим ψ' в виде

$$\psi' = |n_1, n_2; \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; s_1, s_2\rangle, \quad (4)$$

где пары (n_1, n_2) нумеруют супермультиплеты молекул, пары (λ_1, λ_2) — мультиплеты, пары (μ_1, μ_2) — тетрады, а пары (s_1, s_2) — отдельные молекулы в тетрадах.

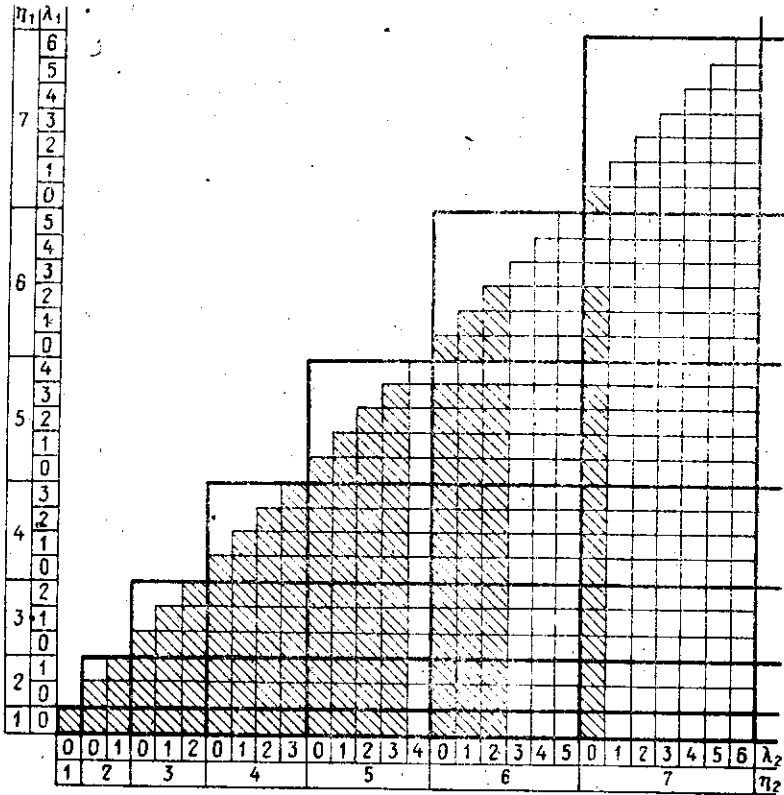


Рис. 2. Деление системы двухатомных молекул на супермультиплеты и мультиплеты.

При подсчете различных молекул и их классов следует учитывать, что $\psi_1 \otimes \psi_2$ и $\psi_2 \otimes \psi_1$ определяют одну и ту же молекулу. Так, для исключения лишних супермультиплетов наложим на индексы n_1 и n_2 условие $n_1 \leq n_2$. С учетом этого деление системы двухатомных молекул на супермультиплеты и мультиплеты представлено на рис. 2. Индексы (n_1, n_2) ; отложенные по главным осям системы координат, делят плоскость на супермультиплеты. Индексы (λ_1, λ_2) , отсчитываемые локально в каждом супермультиплете, делят его на мультиплеты. Заштрихованная область на рис. 2 отвечает мультиплетам, которые либо полностью, либо частично заполнены двухатомными молекулами, состоящими из открытых к настоящему времени химических элементов.

Каждый из мультиплетов (λ_1, λ_2) представляет собой прямоугольник размерами $(2\lambda_1+1) \times (2\lambda_2+1)$, ячейки которого нумеруются парами (μ_1, μ_2) в соответствии с рис. 3. Каждая ячейка представляет собой тетраду молекул, перенумерованных парами (s_1, s_2) .

Набор чисел (μ_1, μ_2, s_1, s_2) полностью определяет молекулу в мультиплете, однако молекулы в мультиплетах можно классифицировать и другим способом — по собственным значениям операторов изоэлектронности N и гетероядерности M , которые определим в виде

$$N = J \otimes 1 + 1 \otimes J, \quad M = J \otimes 1 - 1 \otimes J,$$

где $J = L + S/2$, L и S — проекции операторов орбитального химического момента и химического спина [9].

Операторы N и M действуют на вектор (4) следующим образом:

$$N\psi = \alpha_1\psi, \quad M\psi = \alpha_2\psi,$$

где

$$\alpha_1 = \mu_1 + \mu_2 + \frac{s_1 + s_2}{2}, \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \mu_1 - \mu_2 + \frac{s_1 - s_2}{2}. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что соотношения (5) и (6) устанавливают взаимно-однозначное соответствие между множеством пар (α_1, α_2) и множеством четверок (μ_1, μ_2, s_1, s_2) . Обратные соотношения имеют вид

$$\mu_1 = \text{int} \left[\left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{1}{2} \right) / 2 \right], \quad \mu_2 = \text{int} \left[\left(-\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{1}{2} \right) / 2 \right], \quad s_1 = \alpha_1 + \alpha_2 - 2\mu_1, \quad s_2 = \alpha_1 - \alpha_2 - 2\mu_2. \quad (7)$$

где $\text{int}(x)$ — целая часть, например $\text{int}(4, 2) = 4$.

Геометрическая интерпретация соотношений (5) — (7) дана на рис. 4. Здесь черными точками изображены возможные значения пар (α_1, α_2) , т. е. положения молекул. Молекулы объединяются в тетрады по возможным значениям переменных s_1 и s_2 при заданном значении μ_1 и μ_2 . Светлыми кружками отмечены центры тетрад, которые соответствовали бы значению $s_1 = s_2 = 0$, если бы система атомов была вырождена по спиновой переменной s . Наличие химического спина у атомов расщепляет вырожденную по спину молекулу на четыре состояния в соответствии с рис. 4, б. На рис.

4, а на примере мультиплета $(\lambda_1, \lambda_2) = (1, 0)$, заключенного в прямоугольник, показано также объединение тетрад в мультиплеты. Пример заполнения мультиплета $(1, 0)$ конкретными молекулами в координатах (α_1, α_2) дан на рис. 5, а.

То, что оператор N описывает изоэлектронные свойства молекул, видно из соотношения (3). Введем обозначение

$$\Phi(n, \lambda) = \frac{1}{6} d(d^2 - 1) + \frac{1}{2} (d+1)^2 - \lambda \frac{d-1}{2} (d+1) - 2(\lambda^2 + \lambda + 1) + \frac{3}{2}.$$

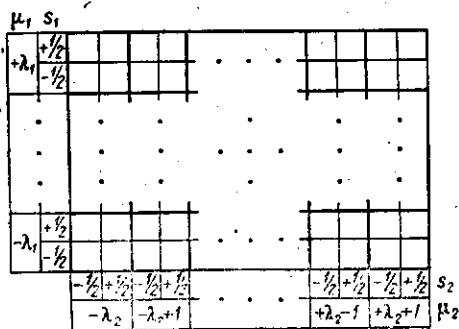


Рис. 3. Заполнение мультиплета молекул тетрадами.

То, что оператор N описывает изоэлектронные свойства молекул, видно из соотношения (3). Введем обозначение

Величина $\Phi(n, \lambda)$ имеет смысл среднего значения порядкового номера атома в мультиплете. Тогда для суммы порядковых номеров атомов, составляющих молекулу, имеем $A_1 + A_2 = \Phi(n_1, \lambda_1) + \Phi(n_2, \lambda_2) + 2\alpha_1$, откуда следует, что условие $\alpha_1 = \text{const}$ выделяет в мультиплете опре-

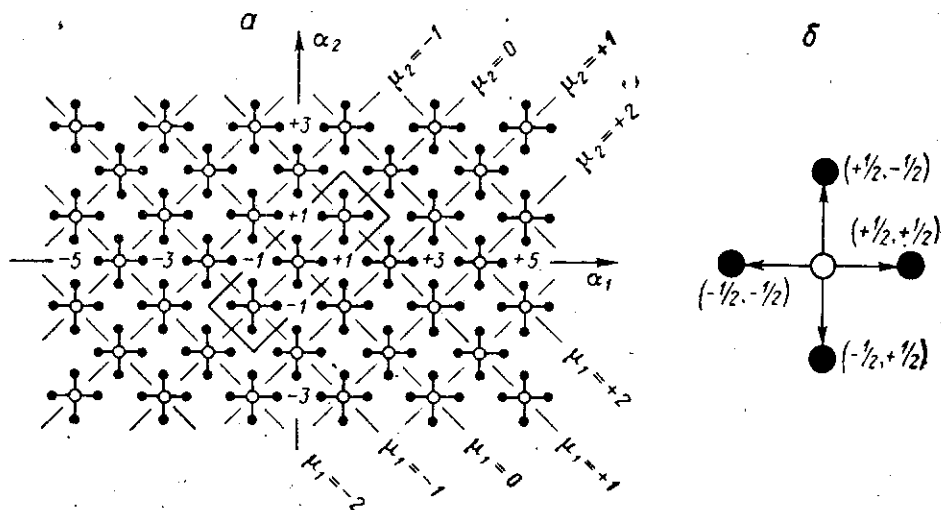


Рис. 4. К интерпретации взаимно-однозначного соответствия между числами (α_1, α_2) и числами (μ_1, μ_2, s_1, s_2) .

деленную изоэлектронную последовательность молекул. Таким образом, собственные значения оператора N можно использовать для нумерации изоэлектронных рядов.

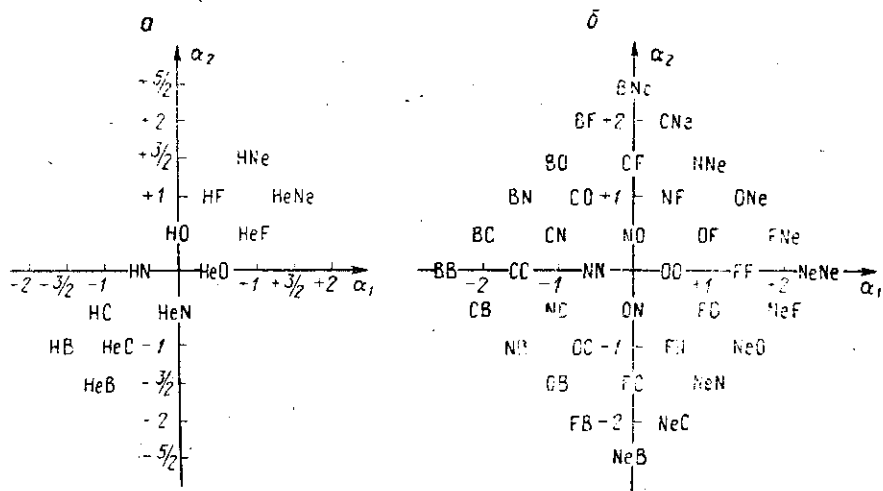


Рис. 5. Примеры мультиплетов молекул.

a — мультиплет $(1,0)$ супермультиплета $(2,1)$; b — мультиплет $(1,1)$ супермультиплета $(2,2)$.

Для разности порядковых номеров атомов получаем $A_1 - A_2 = \Phi(n_1, \lambda_1) - \Phi(n_2, \lambda_2) + 2\alpha_2$, откуда следует, что собственные значения оператора M некоторым образом описывают гетероядерные свойства молекул. Смысл α_2 иллюстрирует рис. 5, б, где представлен мультиплет $(1, 1)$ супермультиплета $(n_1, n_2) = (2, 2)$. Все гомоядерные молекулы имеют значение $\alpha_2 = 0$. С ростом $|\alpha_2|$ убывает степень гомоядер-

ности молекулы, другими словами, убывает степень химического подобия атомов, составляющих молекулу. Это последнее свойство переменной α_2 имеет точный смысл для всех мультиплетов, у которых $\lambda_1 = \lambda_2$. В случае, когда $\lambda_1 \neq \lambda_2$, смысл переменной α_2 более формален.

Итак, всякая двухатомная молекула может быть задана вектором (4) или вектором

$$\psi = |n_1, n_2; \lambda_1, \lambda_2; \alpha_1, \alpha_2\rangle. \quad (8)$$

Так же, как атомы с различными значениями n , но одинаковыми значениями λ , μ , s являются химически подобными [8], можно исследовать зависимость свойств молекул от квантовых чисел (4) и (8).

3. Сопоставление классификации молекул с эмпирическими закономерностями. В предшествующих работах по систематизации двухатомных молекул показано, что значения состояний $2s+1\Lambda^\pm$ и орбитальные конфигурации основных и первых возбужденных состояний (если не считать разного количества замкнутых подболочек) инвариантны в ряду молекул-аналогов [2]. Показано также, что для основных состояний потенциал диссоциации D_0 и силовая постоянная k монотонно уменьшаются, а межъядерное расстояние r_e монотонно увеличивается с ростом n_1 или n_2 [2—4]. Для r_e с хорошей степенью точности выполняется зависимость [3] $r_e = \text{const} + 1/2 \log n_1 n_2$.

Из данных работ [12, 13] следует, что потенциал однократной ионизации χ молекул обычно уменьшается с ростом n_1 или n_2 . Отклонения от этой закономерности сложным образом соответствуют немонотонностям поведения потенциала ионизации в ряду атомов, из которых состоят молекулы-аналоги.

Температура плавления и температура кипения обычно увеличиваются с ростом n_1 и n_2 для одного участка плоскости (α_1, α_2) и уменьшаются для другого.

Дипольный момент изменяется монотонно с ростом n_1 или n_2 .

Абсолютное значение энтальпии образования ΔH при 298 К молекул в основных состояниях из соответствующих атомов или ионов четко растет с увеличением n_1 или n_2 [11].

Константы взаимодействия C_6 и C_{12} основных и первых возбужденных состояний молекул MgRg и BaRg растут с увеличением n_1 и n_2 без исключения [14].

Силы электронных переходов $S_e(r_{00})$, $A-X$ растут с ростом n_1 и уменьшаются с ростом n_2 , где $n_2 > n_1$. Они также увеличиваются с ростом n_1 или n_2 в случае, когда $n_1 = n_2$ [15].

Свойства молекул, имеющих одинаковые (n_1, n_2) , но различные (λ_1, λ_2) , так же, как и молекул, имеющих одинаковые (λ_1, λ_2) , но различные (n_1, n_2) , обсуждены в работе [3].

Молекулы с различными значениями α_2 , но одинаковыми значениями $(n_1, n_2, \lambda_1, \lambda_2, \alpha_1)$, т. е. изоэлектронные молекулы в мультиплетах, имеют, за малым исключением, одинаковые табличные значения состояний и их орбитальных конфигураций основных X и первых возбужденных состояний A [2]. В центральных частях таких рядов практически не меняются параметры D_0 , k , v_e [2, 4, 11], χ и ΔH [11], а также константы оптических переходов $A-X$ [16].

Если $n_1 = n_2$, $\lambda_1 = \lambda_2$, $\alpha_2 = 0$, а α_1 — любое, то молекулы имеют гомоядерную симметрию [12].

4. Заключение. Внутримолекулярная динамика в явном виде в настоящей работе не рассматривалась. Все построение было основано на результатах, полученных ранее для атомов [6—10]. Прослеженная при этом связь между основными характеристиками молекул и квантовыми числами (4) и (8) свидетельствует о правильности выбора общих принципов симметрии для классификации молекул. По основным физическим закономерностям предложенная система хорошо согласуется с системой молекул [2, 3] и может рассматриваться в качестве ее теоретико-групповой формализации.

Авторы глубоко признательны Н. П. Пенкину за полезное обсуждение и неизменный интерес к настоящей работе.

Summary

The group-theoretical construction of the periodic system for diatomic molecules is suggested. Six quantum numbers are introduced for enumerating molecules. The system developed is in good agreement with the periodic system previously proposed on the basis of the tabulated data by Hefferlin and others.

Литература

1. Учение о периодичности. История и современность. Сб. статей / Отв. ред. Д. Н. Трифонов. М., 1981. 254 с.
2. Hefferlin R., Campbell R., Kuhlman H. e. a. The periodic table of diatomic molecules. I, II. — J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 1979, vol. 21, p. 315—336, 337—354.
3. Hefferlin R., Kuhlman H. The periodic system for free diatomic molecules. III. — J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 1980, vol. 24, p. 379—383.
4. Hefferlin R., Kutzner M. Systematics of ground-state potential-minima between two main-group atoms of ions. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 1035—1036.
5. Вейль Г. Симметрия. М., 1968. 301 с.
6. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Правило заполнения $(n+l)$ в периодической системе Менделеева и фокусирующие потенциалы. — Журн. эксперим. и теор. физ., 1972, т. 62, с. 125—132.
7. Ostrovsky V. N. Dynamic symmetry of atomic potential. — J. Phys. B., 1981, vol. 14, p. 4425—4439.
8. Румер Ю. Б., Фет А. И. Группа $spin(4)$ и таблица Менделеева. — Теор. и мат. физ., 1971, т. 9, с. 203—210.
9. Фет А. И. Конформная симметрия химических элементов. — Теор. и мат. физ., 1975, т. 22, с. 322—334.
10. Конопельченко Б. Г., Румер Ю. Б. Атомы и адроны. Проблемы классификации. — Успехи физ. наук, 1979, т. 129, с. 339—345.
11. Шукарев С. А. Неорганическая химия. М., 1970, т. 1. 352 с.
12. Huber K. P., Herzberg G. Constants of diatomic molecules. New York, 1979. 716 p.
13. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. М., 1974. 351 с.
14. Жувикин Г. В. Эффекты уширения резонансных линий атомов магния и бария и потенциалы взаимодействия: Автореф. канд. дис. Л., 1979. 19 с.
15. Монякин А. П., Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е. и др. Закономерности в вероятностях электронных переходов двухатомных молекул. — Опт. и спектр., 1980, т. 48, с. 22—25.
16. Hefferlin R. Systematics of diatomic molecular transition moments: encouraging progress II. — J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 1976, vol. 16, p. 1101—1108.

Статья поступила в редакцию 19 октября 1982 г.