

## МОГУТ ЛИ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ИМЕТЬ ВЫРОЖДЕННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ?

Рассматривается возможность вырождения энергетических уровней молекулы с низкой симметрией как основной причины появления эффектов Зеемана и Фарадея. Обсуждается неточность одного из «сильных» утверждений теории групп, связывающих вырождение с симметрией силового поля ядер молекулы.

### ВВЕДЕНИЕ

Многоатомные молекулы не поддаются точным квантово-механическим расчетам. По этой причине рассмотрение таких систем носит качественный или полуквантовый характер. Во многих случаях можно получить важную информацию о строении и свойствах молекул, не проводя громоздких расчетов, но используя фундаментальные концепции, основанные на соображениях симметрии и позволяющие контролировать результаты приближенного рассмотрения многоэлектронных систем. С 30-х гг. минувшего века при изучении строения молекул широко применяется аппарат теории групп. Утверждается, что, зная точечную группу симметрии, к которой принадлежит данная молекула (точнее, ее ядерный полиэдр), можно однозначно решить вопрос об орбитальном вырождении ее электронных уровней при любом выборе расчетного приближения.

Напомним, что состояние называется *вырожденным*, если одному значению энергии соответствует несколько волновых функций. При операциях группы симметрии эти функции преобразуются друг через друга. Матрицы преобразований образуют *неприводимое представление* (НП) группы, *размерность которого равна кратности вырождения* [1]. Вырождение, о котором здесь идет речь, есть чисто орбитальное вырождение, не связанное со спином, влияние которого в многоатомных молекулах ничтожно. Теория групп утверждает, что **НП с размерностью выше 2-х и, соответственно, вырожденные уровни, могут быть только у молекул с осью симметрии 3-го и более высоких порядков**. Казалось бы, теория групп однозначно отвечает на вопрос, поставленный в заголовке данной статьи: *нет, не могут*. Однако, как мы увидим далее, применение этого сильного утверждения на практике приводит к очевидному противоречию, разрешению и анализу которого посвящена данная работа.

### МЕХАНИЗМ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В МОЛЕКУЛАХ

Рассмотрим, например, молекулу воды  $H_2O$ . Эта молекула имеет угловое строение и относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$  (имеет ось симметрии второго порядка и плоскость симметрии, содержащую главную ось). Группа  $C_{2v}$  имеет четыре одномерных НП:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  (номенклатура Малликена). Значит, у молекулы  $H_2O$  нет вырожденных уровней. То же относится и к другим низкосимметричным молекулам. А таких молекул подавляющее большинство. Это и трехатомные угловые неорганические молекулы  $BH_2$ ,  $CH_2$ ,  $NH_2$ , подобные молекуле воды, и более сложные неорганические молекулы, и многоатомные органические молекулы (спирты, эфиры, гемсодержащие белки, хлорофилл) и многие другие.

Эффект Зеемана (расщепление энергетических уровней и спектральных линий атома в магнитном поле) возникает благодаря сильному орбитальному вырождению уровней, связанному с центральной симметрией силового поля, в котором движется электрон в атоме. В молекулах наблюдать эффект Зеемана чрезвычайно сложно. Молекулярные спектры полосатые, а зеемановское расщепление на несколько порядков меньше ширины спектральной полосы. Эффект Фарадея (вращение плоскости поляризации света в продольном магнитном поле) можно рассматривать как обратный эффект Зеемана, наблюдаемый в спектрах поглощения. Этот эффект универсален и наблюдается во всех без исключения веществах.

Согласно квантовой теории, существует три механизма магнитного вращения. Первый механизм связан с тем, что молекула в возбужденном состоянии обладает магнитным

моментом, который может дискретным образом ориентироваться по отношению к силовым линиям магнитного поля. Магнитное поле расщепляет возбужденный уровень на несколько подуровней, расположенных симметрично по отношению к исходному уровню. Дисперсионные кривые для показателя преломления света, поляризованного по кругу влево и вправо, смещаются симметрично относительно первоначальной резонансной частоты. Возникает вращение плоскости поляризации и магнитный круговой дихроизм (эффект «А»). Парамагнитная молекула имеет магнитный момент в основном состоянии, который также ориентируется дискретным образом по отношению к силовым линиям поля. По Больцману заселенность подуровней неодинакова. Среда ведет себя по-разному для света с правой и левой поляризацией, что также приводит к магнитооптической активности (эффект «С»). Третий механизм обусловлен смешиванием основного и возбужденных состояний молекулы, когда эти состояния связаны *магнитным дипольным моментом перехода* (эффект «В»).

Основной вклад в эффект Фарадея обусловлен расщеплением энергетических уровней молекулы в магнитном поле (эффекты «А» и «С», а в диамагнетиках – только эффект «А»). Эффект «В» обычно невелик. Следовательно, если справедливо отмеченное выше утверждение теории групп, значительный эффект возможен только в том случае, если молекула в целом имеет вырожденные уровни, т. е. относится к группе симметрии, имеющей ось симметрии 3-го или более высокого порядка. Получается, что заметный эффект Фарадея должен наблюдаться только для небольшого числа симметричных молекул. Если это так, то эффекты «А» и «С» не должны иметь место в воде, в спиртах, в ароматических соединениях (за исключением бензола). Переход, например, от бензола  $C_6H_6$  (ось симметрии 6-го порядка) к толуолу  $C_6H_5CH_3$  (ось симметрии 1-го порядка), т. е. замещение одного из атомов водорода метильной группой  $CH_3$ , должен сопровождаться практическим исчезновением эффекта.

### РОЛЬ СИММЕТРИЧНОГО АКТИВНОГО ЦЕНТРА

Все это противоречит опыту, свидетельствующему о том, что магнитооптическую активность обнаруживают как высоко-, так и низкосимметричные молекулы (вода, спирты, эфиры и т. д.). Бензол, толуол и другие его производные обнаруживают близкое по порядку величины магнитное вращение.

В 60-х гг. прошлого века эффект Фарадея начал с успехом применяться для изучения электронного строения биологических молекул. К таким молекулам относятся гемсодержащие белки (гемоглобин, миоглобин, цитохромы), хлорофилл, витамин  $B_{12}$ , каталаза, пероксидаза и др. В состав этих сложных и низкосимметричных в целом молекул входят симметричные порфириновые кольца, в центре которых расположены атомы железа, кобальта или магния. Гемоглобин, например, состоит из *гема*, связанного с белком *глобином*. *Гем* – порфириновое кольцо с атомом железа в центре. Атом железа расположен в плоскости молекулы и образует связь с четырьмя атомами азота, принадлежащими к сложным лигандам. Железо может быть при этом 2-х валентно (ферросостояние, феррогем) или 3-х валентно (феррисостояние, ферригем).

М.В.Волькенштейн и его сотрудники (Институт молекулярной биологии АН СССР) в 60-х гг. прошлого века применили эффект Фарадея для изучения гемсодержащих белков (интересующихся отсылаем к прекрасной обзорной статье в журнале «Природа»[2]). Было установлено, что магнитооптическое поведение гемсодержащего белка определяется белковым окружением активного центра – гема. Белковое окружение влияет на электронное состояние и магнитооптическую активность гема и белковой молекулы в целом. Этим объясняется многообразие функций белков в живом организме: при одном и том же активном центре (геме) белки осуществляют перенос кислорода от легких к тканям (гемоглобин), запасание кислорода в мышцах (миоглобин), перенос электронов при дыхании (цитохром) и т. д.

Гем имеет симметрию типа  $D_{4h}$  с дважды вырожденными возбужденными состояниями. Полосы поглощения находятся в видимой части спектра и обусловлены переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$  в двукратно вырожденное возбужденное состояние. Дисперсия магнитно-

го вращения в полосе поглощения имеет характерный «диамагнитный» вид (эффект «А») с преобладанием вклада, обусловленного расщеплением возбужденных уровней. Симметрия самой молекулы в целом, очевидно, не играет никакой роли.

Наши исследования магнитооптических свойств бензола и его производных показывают, что магнитооптическая активность ароматических соединений связана с симметричным бензольным кольцом [3]. Магнитооптические характеристики, рассчитанные на основе представления о наличии вырожденных уровней, монотонно увеличиваются при переходе от бензола к его производным. Например, фактор магнитооптической аномалии  $\gamma$  и габаритный фактор  $\delta$  соединений *бензол*  $\rightarrow$  *толуол*  $\rightarrow$  *n-ксилол* меняются в пределах  $\gamma = 0,41 \rightarrow 0,43 \rightarrow 0,47$  и  $\delta = 22,5 \rightarrow 27,0 \rightarrow 30,0$  рад·Тл<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>·м<sup>3</sup>·кмоль<sup>-1</sup>.

Таким образом, **в эффектах Зеемана и Фарадея имеет значение не симметрия молекулы в целом, а симметрия активного центра**, роль которого в гемсодержащих белках играет гем. В ароматических соединениях активным центром является бензольное кольцо, имеющее симметрию типа D<sub>6h</sub>. В молекулах с ординарными связями роль активного центра может играть пара атомов, между которыми существует ковалентная связь, с осью симметрии бесконечно большого порядка. В молекуле воды – это связь О-Н между атомом кислорода и каждым из атомов водорода.

Итак, формальное применение теории групп к молекулам может привести к недоумению даже в случае сравнительно простых трехатомных молекул. Еще более очевидно это в случае *макромолекул* с молярной массой более 1000 кг/кмоль, например, гемоглобина ( $\mu = 68100$  кг/кмоль). Это видно также и потому, что молекула полимера, относящаяся также к макромолекулам, может содержать от нескольких сотен до миллиона активных звеньев. Такая молекула представляет собой миниатюрный статистический ансамбль, подчиняющийся законам термодинамики, и имеющий признаки макроскопического физического тела (изменчивость размеров, формы и симметрии, не связанную с химическими превращениями). В широком смысле любой кристалл можно рассматривать как огромную «молекулу». Очевидно, что теорема о связи вырождения с симметрией ядерного полиэдра молекулы не подразумевает таких сложных систем.

### КЛАССИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА РАСЩЕПЛЕНИЯ УРОВНЕЙ

Наш вывод находится в согласии и с классической (электронной) теорией явления. Для центрально-симметричного силового поля расщепление энергетического уровня связано с ларморовой прецессией электронных орбит и равно  $\Delta E = (eh/2\pi m)B$ . При понижении симметрии ларморова прецессия оказывается затруднена, и в последнем выражении появляется множитель  $\gamma < 1$ :  $\Delta E = \gamma(eh/2\pi m)B$ . Чем ниже симметрия, тем сильнее отличается она от сферической, тем меньше расщепление, но оно имеет место *всегда*. Значит, и эффекты Зеемана и Фарадея должны наблюдаться *всегда* для молекул любой симметрии, что и подтверждает опыт.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор настоящей статьи многократно пытался обсудить этот вопрос с российскими и иностранными специалистами (в том числе с магнитологами, магнитооптиками, химиками и др.), но вразумительного ответа не получил. Кого-то этот вопрос озадачивал, кто-то обещал подумать... Повидимому, между теоретиками, занимающимися профессионально применением теории симметрии и теории групп к конкретным проблемам физики и химии, и магнитологами, изучающими строение вещества, существует разрыв и взаимное непонимание. Скорее всего, это связано с теоретической трудностью предмета (изучение алгебраическими методами неалгебраических объектов). Углубляясь в этом направлении, специалисты-теоретики оставляют у себя в тылу «слабые места», обдумать, осознать и объяснить которые удастся не сразу. Физики-экспериментаторы (а в какой-то степени и узко-профильные теоретики) также не всегда способны преодолеть барьер математических рассуждений. Д.Гильберт еще сто лет тому назад шутя сказал: «*В сущности, теоретическая физика слишком трудна для физиков*»... Мы попытались указать на одно такое «слабое место». Может быть, наше объяснение слишком качественное, а зна-

чит, не достаточно убедительное. В таком случае эта статья – лишь первый шаг в указанном направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974. – С. 408-453.
2. Волькенштейн М.В., Шаронов Ю.А. Эффект Фарадея и его применение в биологии // Природа. -1977. - № 5. – С. 30-41.
3. Верховин А.Н. Магнитооптика слабомагнитных молекулярных систем. – Спб.: Изд-во Политех. ун-та, 2006. – С. 203-206.

*С.С.ВОРОНКОВ*

### О ДОПУЩЕНИЯХ, ПРИНИМАЕМЫХ ПРИ АНАЛИЗЕ ПЕРЕХОДА К ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Установленная в работах [1,2] зависимость скорости звука в потоке вязкого газа с поперечным сдвигом от диссипации энергии и теплообмена ставит под сомнение обоснованность допущения о несжимаемости среды, принимаемого при теоретическом анализе перехода к турбулентности. Приводятся результаты вычислительного и натурного экспериментов.

В [1] получена формула для скорости звука в потоке вязкого газа с учетом диссипации энергии и теплообмена

$$a^2 = a_s^2 + \frac{\mathbf{V} \cdot (a_s^2 \text{grad} \rho - \text{grad} \rho) + (k-1)\Phi}{\frac{\partial \rho}{\partial t}}, \quad (1)$$

где  $a$  - скорость звука,  $a_s$  - адиабатное значение скорости звука,  $p$  и  $\rho$  - давление и плотность газа,  $\mathbf{V}$  – вектор скорости газа с проекциями  $u, v, w$  на оси декартовой системы координат  $x, y, z$  соответственно;  $\Phi$  - функция, учитывающая диссипацию энергии и теплообмен в потоке,  $k$  – показатель адиабаты,  $t$  – время.

Если в покоящемся газе, как показано в [2], вторым членом в формуле (1) можно пренебречь и считать процесс распространения звука адиабатным, то в движущемся потоке вязкого газа с поперечным сдвигом возникает интенсивная диссипация энергии и пренебречь вторым членом в формуле (1) не представляется возможным.

Скорость звука, помимо того, что она является скоростью распространения малых акустических возмущений, является также характеристикой физических свойств жидкости и газа, таких как сжимаемость и упругость.

Действительно, скорость звука  $a$  связана с модулем упругости  $E$  и коэффициентом сжимаемости  $\beta$  следующими соотношениями [3]

$$a^2 = \frac{E}{\rho}, \quad (2)$$

$$a^2 = \frac{1}{\rho\beta}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что чем более сжимаема среда, тем меньше скорость звука, и, наоборот, для несжимаемой среды  $a = \infty$ .

Установленная в работах [1,2] существенная зависимость скорости звука в потоке вязкого газа с поперечным сдвигом от диссипации энергии и теплообмена, с учетом соотношений (2), (3), свидетельствует о зависимости сжимаемости и упругости газа от процессов, происходящих в этой среде. В потоке вязкого газа с поперечным сдвигом сжимаемость и упругость среды уже нельзя считать постоянными величинами, как это принято в линейных моделях, так как они изменяются от точки к точке. В потоке вязкого газа