

УЧЕТ СИММЕТРИИ ПРИ ПОСТРОЕНИИ МАТРИЦЫ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТАХ

Б. С. Авербух

Рассматриваются соотношения, налагаемые молекулярной симметрией на элементы матрицы потенциальной энергии, записанной в декартовых смещениях атомов.

Декартовы проекции x_i , y_i , z_i векторов смещений атомов $\mathbf{r}_i$ ($i=1, 2, \dots, n$, где n — число атомов в молекуле), называемые для краткости декартовыми смещениями атомов, были предложены для описания движения молекулы еще на заре колебательных расчетов (см., например, упоминание о них в монографии [1]). Но затем от них отказались главным образом ввиду того, что в этих координатах внешние движения молекулы (трансляция и повороты ее как целого) не отделены от внутренних, а потому степень векового уравнения получается выше, чем при использовании внутренних координат. Но в последнее время, когда с появлением вычислительных машин решение уравнений не представляет сложности, декартовы смещения вновь привлекают внимание исследователей [2-5].

Отметим сразу, что при использовании декартовых смещений возникают некоторые осложнения, связанные с тем, что элементы записанной в этих координатах матрицы потенциальной энергии U связаны соотношениями, обусловленными отсутствием внешних сил, действующих на молекулу. Запишем декартовы смещения атомов в виде столбцовой матрицы $\tilde{X} = \|\tilde{X}_1, \dots, \tilde{X}_n\|$, где $\tilde{X}_i = \|x_i, y_i, z_i\|$. Тогда эти соотношения могут быть записаны в виде

$$UX^{(x)} = 0, \quad (1)$$

где $X^{(x)}$ — формы внешних движений в координатах X .

Число независимых условий вида (1) равно шести (пяти для линейных молекул). Нахождение форм внешних движений не представляет труда. Действительно, трансляция молекулы в некотором направлении означает, что все атомы смещаются одинаковым образом, т. е. $\mathbf{r}_i = \mathbf{a}$ ($i=1, 2, \dots, n$). При повороте всех атомов на малый угол φ относительно некоторой точки «0» (в частном случае это может быть и начало координат) их смещения равны $\mathbf{r}_i = [\varphi \times \mathbf{R}_i]$ ($i=1, 2, \dots, n$), где $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор i -го атома относительно точки «0». Но $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_c$, где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -го атома относительно центра масс, а $\mathbf{R}_c$ — радиус-вектор центра масс относительно точки «0». Тогда $\mathbf{r}_i = [\varphi \times \mathbf{r}_i] + \mathbf{a}$, где на сей раз $\mathbf{a} = [\varphi \times \mathbf{R}_c]$, т. е. поворот молекулы относительно некоторой точки «0» соответствует ее повороту относительно центра масс и трансляции. Рассматривая трансляции молекулы в трех независимых направлениях и повороты ее относительно трех независимых осей (двух для линейной молекулы), получим всю совокупность условий вида (1).

¹ Речь идет, вообще говоря, о независимых внутренних координатах.

Но наряду с необходимостью учета условий (1) декартовы смещения X имеют целый ряд преимуществ. Наиболее существенным из них, с нашей точки зрения, является то, что при расчетах в этих координатах нет необходимости вводить зависимые координаты, которые часто необходимы для учета симметрии во внутренних координатах. Привлечение зависимых координат приводит к повышению степени векового уравнения, причем число зависимых координат может быть много больше числа условий типа (1). Так что даже с точки зрения вычислительной декартовы смещения могут оказаться выгоднее, чем внутренние координаты. Кроме того, выбор внутренних координат часто бывает затруднительным, в то время как построение декартовых смещений не представляет сложности.

Указанные преимущества декартовых смещений X могут привести к тому, что в целом ряде случаев их использование окажется более целесообразным.

Рассмотрим далее соотношения, накладываемые молекулярной симметрией на элементы матрицы потенциальной энергии U , записанной в координатах X . Поскольку декартова система координат не сохраняется ни при каком преобразовании симметрии, кроме тождественного, симметрия координат X ниже молекулярной, если в молекуле имеется хотя бы один элемент симметрии. Положение можно отчасти улучшить, если для каждого атома ввести «свою» систему координат, аналогично тому, как это сделано в [6] для векторов связей. При этом для ориентации «своих» систем координат целесообразно использовать элементы симметрии молекулы. Обозначим через X^0 столбцовую матрицу $X^0 = \|\tilde{X}_1^0 \dots \tilde{X}_i^0 \dots \tilde{X}_n^0\|$, где $\tilde{X}_i^0 = \|x_i^0, y_i^0, z_i^0\|$; x_i^0, y_i^0, z_i^0 — декартовы смещения i -го атома, записанные в «своей» системе координат. Будем называть координаты X_a^0 и X_b^0 эквивалентными относительно некоторого элемента симметрии, если при преобразовании симметрии с его помощью x_a^0 переходит в x_b^0 , y_a^0 — в y_b^0 , а z_a^0 — в z_b^0 . Для сокращения записи ниже в подобном случае будем говорить, что координаты X_a^0 переходят в координаты X_b^0 .

Координаты X и X^0 связаны простым соотношением

$$X^0 = AX, \quad (2)$$

где

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & A_n \end{pmatrix}.$$

Здесь A_i ($i=1, 2, \dots, n$) — ортогональная 3×3 матрица перехода от общей системы декартовых координат к «своей» системе координат i -го атома.

Надлежащим выбором «своих» систем координат симметрию координат X^0 можно сделать более высокой, чем симметрия координат X , но она может оказаться ниже молекулярной. Возникает вопрос, как должна оказываться симметрия молекулы на структуре матрицы U , записанной в координатах X^0 или X ?

Дальнейшие рассуждения проведем для координат X^0 , имея в виду, что эти рассуждения остаются в силе и для координат X , поскольку последние можно рассматривать как частный случай координат X^0 , когда «свои» системы координат для всех атомов выбраны одинаковым образом. При этом для сокращения записи индекс «0» опустим.

Пусть U_{ab} — блок матрицы потенциальной энергии, равный

$$U_{ab} = \|u_{\xi_a \zeta_b}\| \quad (\xi, \zeta = x, y, z),$$

где по определению силовых линий коэффициентов $u_{\xi_a \zeta_b} = (\partial^2 V / \partial \xi_a \partial \zeta_b)_0$. Если при некотором преобразовании симметрии атом «а» переходит в атом

« p », а атом « b » переходит в атом « q », причем «свои» системы координат выбраны так, что X_a и X_p , а также X_b и X_q попарно эквивалентны относительно элемента симметрии, осуществляющего указанное преобразование, то, очевидно,

$$U_{ab} = U_{pq}. \quad (3)$$

Однако может случиться, что при указанном преобразовании симметрии столбцы X_a и X_b будут переходить в X'_p и X'_q , соответственно, равные

$$X'_p = S_p X_p \text{ и } X'_q = S_q X_q, \quad (4)$$

S_p и S_q — ортогональные матрицы. Их легко определить в каждом конкретном случае. В соответствии с (3)

$$U_{ab} = U_{p'q'}, \quad (5)$$

где $U_{p'q'} = \|u_{\alpha'\beta'}\|$ ($\alpha, \beta = x, y, z$). Но

$$u_{\alpha'\beta'} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha' \partial \beta'} \right)_0 = \sum_{\xi, \zeta = x, y, z} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi \partial \zeta} \right)_0 \frac{d\xi_p}{d\alpha'} \frac{d\zeta_q}{d\beta'},$$

где V — потенциальная энергия молекулы. С учетом (4) отсюда следует

$$u_{\alpha'\beta'} = \sum_{\xi, \zeta = x, y, z} u_{\xi p \zeta q} \tilde{s}_{\xi \alpha}^{(p)} \tilde{s}_{\zeta \beta}^{(q)},$$

где $\tilde{s}_{\xi \alpha}^{(p)}$ и $\tilde{s}_{\zeta \beta}^{(q)}$ — элементы матриц $\tilde{S}_p$ и $\tilde{S}_q$

Таким образом, принимая во внимание (5)

$$U_{p'q'} = S_p U_{pq} S_q = U_{ab}. \quad (6)$$

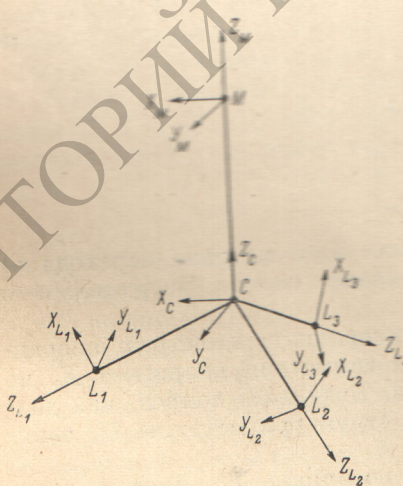
Кроме (6), следует учитывать общее требование, обусловленное симметричностью матрицы U ,

$$U_{ab} = U_{ba}. \quad (7)$$

Соотношения типа (6) и (7) определяют связанные с симметрией условия, налагаемые на силовые коэффициенты. Применяя их к различным

парам атомов при различных преобразованиях симметрии, можно найти соотношения между различными элементами матрицы потенциальной энергии.

Поясним сказанное на примере. Рассмотрим молекулу типа CL_3M с симметрией C_{3v} (см. рисунок). Эта молекула имеет ось симметрии C_3 и три плоскости симметрии $\sigma_v^{(i)}$ ($i=1, 2, 3$), проходящие через равновесные положения атомов L_i . Выберем «свою» систему координат для атома L_1 следующим образом: ось Z_{L_1} направим вдоль связи CL_1 от атома C к атому L_1 , ось X_{L_1} расположим в плоскости симметрии $\sigma_v^{(1)}$ и направим внутрь угла MCL_1 , ось Y_{L_1} выберем так, чтобы получилась правая система координат. «Свои» системы координат атомов L_2 и L_3 выберем так,



чтобы X_{L_2} и X_{L_3} получались из X_{L_1} при операциях симметрии C_3 и $C_3^{(-1)}$ соответственно. «Свою» систему координат атома M ориентируем так, что ось Z_M будет направлена вдоль оси симметрии C_3 от атома C к атому M , ось X_M будет лежать в плоскости симметрии $\sigma_v^{(1)}$ и направлена внутрь угла MCL_1 , а ось Y_M направим так, чтобы получилась правая система координат. «Свою» систему координат для атома C выберем так же, как и для атома M . Совокупности координат, эквивалентных по отношению к разным элементам симметрии, приведены в табл. 1. Да-

лее по формуле (6) с учетом (7) и приведенных в табл. 1 соотношений найдем связь между различными блоками матрицы U (табл. 2) и, далее, вид различных блоков матрицы U .

Окончательно получим ²

Из соотношений (1) и (6) табл. 2

$$U_{MM} = \begin{vmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_1 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{vmatrix};$$

из соотношений (2) и (7)

$$U_{L_i L_i} = \begin{vmatrix} b_1 & 0 & b_4 \\ 0 & b_2 & 0 \\ b_4 & 0 & b_3 \end{vmatrix} \quad (i=1, 2, 3);$$

из соотношений (3) и (8)

$$U_{MC} = \begin{vmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_2 \end{vmatrix};$$

из соотношений (4) и (9)

$$U_{ML_1} = \begin{vmatrix} d_1 & 0 & d_5 \\ 0 & d_2 & 0 \\ d_4 & 0 & d_3 \end{vmatrix}; \quad U_{ML_2} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}d_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_5 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}d_1 - \frac{1}{2}d_2 & \frac{\sqrt{3}}{2}d_5 \\ d_4 & 0 & d_3 \end{vmatrix};$$

$$U_{ML_3} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}d_1 & \frac{\sqrt{3}}{2}d_2 - \frac{1}{2}d_5 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}d_1 - \frac{1}{2}d_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}d_5 \\ d_4 & 0 & d_3 \end{vmatrix};$$

из соотношений (5), (10), (11) и (12)

$$U_{L_1 L_2} = U_{L_2 L_3} = \begin{vmatrix} f_1 & -f_4 & f_5 \\ f_4 & f_2 & -f_6 \\ f_5 & f_6 & f_3 \end{vmatrix}; \quad U_{L_1 L_3} = \begin{vmatrix} f_1 & f_4 & f_5 \\ -f_4 & f_2 & f_6 \\ f_5 & -f_6 & f_3 \end{vmatrix}.$$

Таблица 1

Совокупности эквивалентных координат

Элемент симметрии	Совокупности эквивалентных координат
C_3	1) $X_M, S_1 X_M, \tilde{S}_1 X_M$ 2) $X_C, S_1 X_C, \tilde{S}_1 X_C$ 3) $X_{L_1}, X_{L_2}, X_{L_3}$
$\sigma_v^{(1)}$	1) $X_M, S_2 X_M$ 2) $X_C, S_2 X_C$ 3) $X_{L_1}, S_2 X_{L_1}$ 4) $X_{L_2}, S_2 X_{L_2}$

Примечание. Приведенные в табл. 1 и 2 матрицы S_1 и S_2 равны

$$S_1 = \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad S_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

² Ниже различными буквами с разными индексами обозначены отличающиеся друг от друга силовые коэффициенты.

Вид матриц U_{cc} и U_{cLi} ($i=1, 2, 3$) будет, очевидно, таким же, как и матриц U_{mm} и U_{mLi} соответственно.

Т а б л и ц а 2

Обусловленные симметрией соотношения
между элементами матрицы U

Соотношения, обусловленные операциями симметрии с помощью элемента симметрии	
C_3	$\sigma_v^{(1)}$
1) $U_{MM} = \tilde{S}_1 U_{MM} S_1$	6) $U_{MM} = S_2 U_{MM} S_2$
2) $U_{L_1 L_1} = U_{L_2 L_2} = U_{L_3 L_3}$	7) $U_{L_1 L_1} = S_2 U_{L_1 L_1} S_2$
3) $U_{MC} = \tilde{S}_1 U_{MC} S_1$	8) $U_{MC} = S_2 U_{MC} S_2$
4) $U_{ML_1} = S_1 U_{ML_2} = \tilde{S}_1 U_{ML_3}$	9) $U_{ML_1} = S_2 U_{ML_1} S_2$
5) $U_{L_1 L_2} = U_{L_2 L_3} = U_{L_3 L_1}$	10) $U_{ML_2} = S_2 U_{ML_3} S_2$
	11) $U_{L_1 L_2} = S_2 U_{L_1 L_3} S_2$
	12) $U_{L_2 L_3} = S_2 U_{L_3 L_2} S_2$

Таким образом, структура матрицы U найдена. Осталось лишь напомнить, что силовые коэффициенты связаны соотношениями, обусловленными условиями (1), налагаемыми на матрицу U . Нахождение конкретного вида этих условий для нашего примера не представляет труда и может быть выполнено по указанному выше рецепту. При этом если используются «свой» системы координат, условия, найденные в координатах X , могут быть преобразованы к координатам X^0 с помощью соотношения (2).

В заключение отметим, что процедура, подобная вышеописанной, может быть использована и при построении матрицы потенциальной энергии в том случае, когда в качестве координат используются изменения декартовых проекций векторов связей.

Литература

- [1] Л. Вильсон, Дж. Дешнус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [2] J. Tyson, H. Claassen, H. Kim. J. Chem. Phys., 54, 3142, 1971.
- [3] W. G. Gwinn. J. Chem. Phys., 55, 477, 1971.
- [4] M. Gussoni, G. Dellepiane. Chem. Phys. Lett., 10, 559, 1971.
- [5] Z. Gburski. Acta Phys. Polon., A43, 237, 1973.
- [6] Л. С. Маянц, Б. С. Авербух. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. Изд. «Наука», М., 1971.

Поступило в Редакцию 28 августа 1973 г.