

## О ПРОИЗВОЛЕ ПРИ ВЫБОРЕ КООРДИНАТ СИММЕТРИИ

И. Н. Годнев, В. Н. Виноградова и М. И. Годнева

Произвол в отыскании координат симметрии выражен с помощью матрицы  $\Omega$ . Рассмотрен случай учета эквивалентных координат и более общий случай.

1. Координаты симметрии нашли широкое применение при расчете колебаний молекул и решении ряда других задач, методам их отыскания посвящено много работ [1-5] (см. также монографии [6-11]).<sup>1</sup> Однако при отыскании координат симметрии существует некоторый произвол, вызывающий известную неудовлетворенность, как это было отмечено Вильде [4].

В настоящем сообщении рассмотрен вопрос об оценке указанного произвола с помощью матрицы, выражающей переход от одних допустимых координат симметрии к другим.<sup>2</sup>

2. Как следует из определения координат симметрии (см. [8, 7]), комплексные координаты симметрии должны удовлетворять следующим требованиям:

1) базисом координат симметрии является базис полностью приведенного унитарного колебательного представления точечной группы симметрии молекулы;

2) совокупности координат симметрии, относящиеся к одинаковым вырожденным типам, имеют одинаковые коэффициенты преобразования.

В случае действительных координат симметрии первое требование следует понимать в смысле максимальной приводимости колебательного представления над полем действительных чисел.

При применении указанных координат матрица кинематических коэффициентов и матрица динамических коэффициентов молекулы принимают блочный вид.<sup>3</sup>

Пусть  $S$  означает матрицу перехода от естественных координат  $q$  к координатам симметрии  $\xi$

$$q = S\xi, \quad (1)$$

где  $q$  означает столбец естественных координат некоторого вектора смещений молекулы, а  $\xi$  — столбец координат симметрии того же вектора.

Рассмотрение работ [3, 4], посвященных отысканию координат симметрии, показывает, что матрица  $S$  определяется неоднозначно, и мы можем выбрать разные координаты  $\xi$  и  $\xi'$ , удовлетворяющие приведенным

<sup>1</sup> Ссылки на более ранние работы см. в [3, 4, 8].

<sup>2</sup> Произвол в выборе координат симметрии не сказывается на решении обычной колебательной задачи, но отыскание его представляет интерес при уточнении эффекта ориентации нормальных координат (см. [12, 13]) и вычислении кориолисовых постоянных (см. [14]).

<sup>3</sup> Можно ввести неортогональные координаты симметрии, приводящие указанные матрицы к блочному виду, но такие координаты мы не будем рассматривать.

выше требованиям, из которых следует, что  $\xi$  и  $\xi'$  будут связаны унитарным (ортогональным) преобразованием с помощью матрицы  $\Omega$

$$\xi' = \Omega \xi. \quad (2)$$

Ниже выясняется вид матрицы  $\Omega$ . В дальнейшем, если не будет сделано особой оговорки, речь пойдет о применении комплексных координат симметрии.

3. Пусть классификация колебаний молекулы имеет вид

$$D_{\text{кол}} = n_1 \Gamma_1 + n'_1 \Gamma'_1 + \dots + n_2 \Gamma_2 + n_3 \Gamma_3 + \dots, \quad (3)$$

где  $\Gamma_1 = A$  — тождественное представление,  $\Gamma'_1$  — некоторое другое одномерное представление,  $\Gamma_2 = E$  и  $\Gamma_3 = F$  — соответственно двумерное и трехмерное представления.

При отыскании координат симметрии существенную помощь оказывает введение эквивалентных координат, т. е. таких, каждый сорт которых преобразуется сам в себя при операциях симметрии молекулы [6, 11]. Мы будем предполагать сначала, что каждая координата симметрии строится из одного сорта  $\beta_i$  эквивалентных координат, как это всегда можно сделать, используя в случае необходимости лишние естественные координаты.<sup>4</sup> Более общий случай будет рассмотрен в пункте 6.

При введении эквивалентных координат пространство смещений молекулы разбивается в прямую сумму подпространств  $\Pi_{\beta_1}, \Pi_{\beta_2}, \Pi_{\beta_3}, \dots$ , инвариантных относительно операций симметрии<sup>5</sup>

$$\Pi = \Pi_{\beta_1} + \Pi_{\beta_2} + \Pi_{\beta_3} + \dots \quad (4)$$

Соответствующие представления  $D_{\beta_1}, D_{\beta_2}, \dots$  являются, вообще говоря, приводимыми, т. е.

$$D_{\beta_i} = m_{i1} \Gamma_1 + m'_{i1} \Gamma'_1 + \dots + m_{i2} \Gamma_2 + m_{i3} \Gamma_3 + \dots \quad (5)$$

Обычно коэффициенты  $m_{ik}$  равны 0 или 1 (первый простой случай), однако возможен другой, более редкий случай, когда некоторые из этих коэффициентов больше единицы.

4. Найдем вид матрицы  $\Omega$  для указанного выше первого случая учета существования эквивалентных координат.

Пространство  $\Pi$  в координатах симметрии (см. разложение (3)) разбивается на инвариантные относительно операций симметрии подпространства  $\Pi_1, \Pi'_1, \dots, \Pi_2, \Pi_3, \dots$  размерности  $n_1, n'_1, \dots, 2n_2, 3n_3, \dots$  соответственно и натянутые на соответствующие наборы  $\xi_{\Pi_1}, \xi_{\Pi'_1}, \dots, \xi_{\Pi_2}, \xi_{\Pi_3}, \dots$  базисных векторов, т. е.

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi'_1 + \dots + \Pi_2 + \Pi_3 + \dots \quad (6)$$

Поэтому переход от одних координат симметрии ( $\xi$ ) к другим ( $\xi'$ ) можно рассматривать как одновременный переход к новому базису в каждом из подпространств  $\Pi_1, \Pi'_1, \dots, \Pi_2, \Pi_3, \dots$ . Тогда матрица  $\Omega$  будет состоять из блоков  $\Omega_1, \Omega'_1, \dots, \Omega_2, \Omega_3, \dots$ , размерности которых совпадают с размерностями подпространств  $\Pi_1, \Pi'_1, \dots, \Pi_2, \Pi_3, \dots$ . В свою очередь каждое подпространство  $\Pi_i$ , соответствующее блоку  $\Omega_i$  матрицы  $\Omega$ , разобьется на еще более мелкие подпространства, натянутые на базисные векторы, соответствующие различным сортам эквивалентных координат.

Поэтому каждый блок  $\Omega_i$  матрицы  $\Omega$  будет иметь вид диагонально-блочной матрицы

<sup>4</sup> При применении независимых координат симметрии последние не всегда могут быть построены из одного сорта эквивалентных координат, как это, например, имеет место в случае этилена и некоторых других молекул.

<sup>5</sup> Разложение (4) в случае зависимых естественных координат записывается без учета соотношений между координатами, т. е. мы рассматриваем соответствующее пространство большей размерности, чем пространство смещений в независимых координатах.

$$\Omega_i = \begin{pmatrix} \omega_1^{(i)} & & & & \\ & \omega_2^{(i)} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \omega_k^{(i)} & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где  $\omega_k^{(i)}$  — унитарная (ортогональная) матрица, размерность которой совпадает с размерностью представления  $\Gamma_i$ , а число таких матриц равно  $n_i$ . Покажем теперь, что в случае комплексных координат симметрии

$$\omega_k^{(i)} = t_k \omega^{(i)} \quad (k = 1, 2, \dots, n_i), \quad (8)$$

где  $t_k$  — некоторое комплексное число, модуль которого равен единице,  
 $t_k = e^{i\alpha}$ .

Матрицы операций симметрии в подпространстве  $\Pi_i$  в исходных координатах  $\xi_{\Pi_i}$  будут иметь вид

$$C_j^{(i)} = \begin{pmatrix} b_j & & & \\ & b_j & & \\ & & \ddots & \\ & & & b_j \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где  $j = 1, 2, \dots, r$ ,  $r$  — порядок группы симметрии молекулы,  $b_j$  — блоки, размерность которых равна размерности представления  $\Gamma_i$ , а число одинаковых блоков в каждой из матриц  $C_j^{(i)}$  равно  $n_i$ . В координатах  $\xi_{\Pi_i}$  соответствующая матрица  $C_j^{(i) \prime}$  будет иметь аналогичную структуру с субматрицами  $b_j'$ . Как известно [7], матрицы  $C_j^{(i)}$  и  $C_j^{(i) \prime}$  связаны соотношением

$$\Omega_i^{-1} C_j^{(i) \prime} \Omega_i = C_j^{(i)}, \quad (10)$$

причем в силу унитарности матрицы  $\Omega_i$

$$\Omega_i^{-1} = \Omega_i^*.$$

Подставляя в (10)  $\Omega_i$  из (7) и используя (9), получим

$$\tilde{\omega}_1^{(i)} * b_j' \omega_1^{(i)} = \tilde{\omega}_2^{(i)} * b_j' \omega_2^{(i)} = \dots = \tilde{\omega}_{n_i}^{(i)} * b_j' \omega_{n_i}^{(i)}. \quad (11)$$

Из равенств (11) следует

$$\begin{aligned} \omega_2^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)} * b_j' &= b_j' \omega_2^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}, \\ \omega_3^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)} * b_j' &= b_j' \omega_3^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}, \\ &\dots \dots \dots \\ \omega_{n_i}^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)} * b_j' &= b_j' \omega_{n_i}^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}. \end{aligned} \quad (12)$$

Мы видим, что каждая из матриц  $\omega_2^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}, \dots, \omega_{n_i}^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}$  перестановочна со всеми матрицами  $b_j'$  и на основании леммы Шура [7, 15] кратна единичной матрице  $E$ , т. е.

$$\omega_k^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*} = t_k E, \quad (13)$$

где  $t_k$  — некоторое комплексное число.

Учитывая унитарность матриц вида  $\omega_k^{(i)} \tilde{\omega}_1^{(i)*}$ , находим, что  $|t_k| = 1$ , откуда следуют равенства (8).

Заметим, что при решении обычной колебательной задачи матрица  $\omega^{(i)}$  произвольна, но при учете эффекта ориентации нормальных координат на

на нее могут быть наложены ограничения, которые должны быть рассмотрены особо.

В качестве примера приведем вид матрицы  $\Omega$  молекулы  $XY_3$  симметрии  $C_{3v}$  в случае комплексных координат. Для этой молекулы

$$D_{\text{гол.}} = 2A_1 + 2E$$

и

$$D_{\beta_1} = A_1 + E, \quad D_{\beta_2} = A_1 + E. \quad (14)$$

В соответствии с изложенным мы получим

$$\Omega = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & & & \\ & e^{i\beta} & & \\ & & a & \\ & & & e^{i\gamma}a \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — действительные числа,  $a$  — произвольная унитарная матрица второго порядка.

При отыскании произвола при использовании действительных координат симметрии следует различать два случая.

а. Все неприводимые представления группы симметрии молекулы являются вещественными. Тогда из ортогональности матриц  $\omega_k^{(i)}$  следует, что

$$\left. \begin{aligned} t_k &= \pm 1, \\ \omega_k^{\dagger} &= \pm \omega_k^{(i)}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

т. е. матрица  $\Omega_i$  будет состоять из одинаковых с точностью до знака блоков  $\omega_k^{(i)}$ .

б. Группа симметрии молекулы имеет наряду с вещественными неприводимыми представлениями одну или несколько пар одномерных комплексно сопряженных представлений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  [7] (например, неприводимые представления группы  $C_3, C_4, C_{4h}, T$  и др.). В этом случае каждую пару представлений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  можно объединить в одно вдвое большей размерности (представление  $E$ ). Тогда в матрице  $\Omega$ , выражающей рассматриваемый произвол, блоки, соответствующие одинаковым объединенным представлениям, будут, вообще говоря, различными.

При применении действительных координат симметрии к упомянутой выше молекуле  $XY_3$  матрица  $\Omega$  будет иметь вид

$$\Omega = \begin{pmatrix} \pm 1 & & & \\ & \pm 1 & & \\ & & \pm a & \\ & & & \pm a \end{pmatrix}, \quad (17)$$

где  $a$  — ортогональная матрица второго порядка вида  $a = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$ .

Аналогично для молекулы  $XY_4$  симметрии  $T_d$

$$(D_{\text{гол.}} = A_1 + E + 2F_2, \text{ а } D_{\beta_1} = A_1 + F_2 \text{ и } D_{\beta_2} = E + F_2)$$

при использовании действительных независимых координат матрица  $\Omega$  равна

$$\Omega = \begin{pmatrix} \pm 1 & & & & & \\ & \cos \varphi & \sin \varphi & & & \\ & -\sin \varphi & \cos \varphi & & & \\ & & & \pm C & & \\ & & & & \pm C & \\ & & & & & \pm C \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где  $C$  — произвольная ортогональная матрица третьего порядка.

5. Как указано выше, возможен более редкий случай, когда в пространстве  $\Pi_{\beta_i}$  данного сорта эквивалентных координат реализуется несколько одинаковых неприводимых представлений, например  $2E$ .

Пусть в пространстве  $\Pi_i$  наряду с неприводимыми представлениями  $\Gamma_i$ , каждое из которых соответствует разным сортам эквивалентных координат, имеется  $p$  неприводимых представлений  $\Gamma_i$ , построенных из одного сорта  $\beta_i$  эквивалентных координат. Можно показать (доказательство аналогично рассмотренному в Приложении случаю «перемешивания» координат), что вместо (7) мы получим

$$\Omega_i = \begin{pmatrix} \omega^{(i)} & & & & \\ & t_{1\omega^{(i)}} & & & \\ & & t_{2\omega^{(i)}} & & \\ & & & \dots & \\ & & & & M \end{pmatrix}, \quad (19)$$

причем матрица  $M$  будет <sup>6</sup>

$$M = (\alpha_{ts} a) (t, s = 1, 2, \dots, p), \quad (20)$$

где  $a$  — унитарная (ортогональная) матрица, имеющая размерность представления  $\Gamma_i$ , и  $(\alpha_{ts})$  — унитарная (ортогональная) матрица порядка  $p$ .

6. Матрица  $\Omega$  была найдена нами в предположении, что каждая координата симметрии строится из одного сорта эквивалентных координат, т. е. мы не допускали «перемешивания» эквивалентных координат. Рассмотрим теперь произвол при определении координат симметрии в предположении «перемешивания» эквивалентных координат. Такой произвол будет гораздо шире. Например, если существуют две координаты симметрии  $\xi_{\beta_1}$  и  $\xi_{\beta_2}$  типа  $A$ , каждая из которых строится из одного сорта эквивалентных координат, то координата  $\xi' = \xi_{\beta_1} + \xi_{\beta_2}$  также будет полносимметричной. Допуская максимально возможное «перемешивание», мы можем построить как зависимые, так и независимые координаты симметрии, удовлетворяющие определению в [8]. В этом случае матрица  $\Omega$  будет состоять из блоков  $\Omega_i$  вида [сравни с (7)]

$$\Omega_i = \begin{pmatrix} \omega_{11}^{(i)} & \omega_{12}^{(i)} & \dots & \omega_{1n_i}^{(i)} \\ \omega_{21}^{(i)} & \omega_{22}^{(i)} & \dots & \omega_{2n_i}^{(i)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{n_i 1}^{(i)} & \omega_{n_i 2}^{(i)} & \dots & \omega_{n_i n_i}^{(i)} \end{pmatrix}, \quad (21)$$

где  $\omega_{kl}^{(i)}$  — субматрица размерности соответствующего представления  $\Gamma_i$ .

Можно показать (см. Приложение), что

$$\omega_{kl}^{(i)} = (\alpha_{kl} a), \quad (22)$$

где  $a$  — унитарная (ортогональная) матрица размерности  $\Gamma_i$ , а  $(\alpha_{kl})$  — произвольная унитарная матрица порядка  $n_i$ . Например, для рассмотренной выше молекулы  $\text{XY}_3$ , если допустить «перемешивание» эквивалентных координат и использовать действительные координаты симметрии, матрица  $\Omega$  будет иметь вид

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & | & & \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & | & & \\ \hline & & \cos \beta & a & \sin \beta & a \\ \hline & & -\sin \beta & a & \cos \beta & a \end{pmatrix}, \quad (23)$$

где  $a$  — произвольная ортогональная матрица второго порядка.

<sup>6</sup> Т. е. матрица  $M$  будет прямым произведением матриц  $(\alpha_{ts})$  и  $a$ .

Ниже приводится доказательство формулы (22).  
Запишем соотношение (10) в виде

$$C_j^{(i)'} \Omega_i = \Omega_i C_j^{(i)}. \quad (24)$$

Подставляя в (24)  $\Omega_i$  из (21) и используя (9), получим

$$b_j' \omega_{kl}^{(i)} = \omega_{kl}^{(i)} b_j, \quad k, l = 1, 2, \dots, n_i. \quad (25)$$

В силу того что  $\{b_j\}$  и  $\{b_j'\}$  — два эквивалентных неприводимых представления группы симметрии молекулы, имеем

$$b_j' = a b_j a^{-1}, \quad (26)$$

где  $a$  — унитарная матрица.

Подставляя в (25)  $b_j'$  из (26), получим

$$a b_j a^{-1} \omega_{kl}^{(i)} = \omega_{kl}^{(i)} b_j$$

или

$$b_j (\bar{a}^* \omega_{kl}^{(i)}) = (\bar{a}^* \omega_{kl}^{(i)}) b_j. \quad (27)$$

Из сравнения с (12) и (13) следует, что

$$\omega_{kl}^{(i)} = (\alpha_{kl} a) \quad (k, l = 1, 2, \dots, n_i). \quad (28)$$

Выражая матрицу  $\Omega_i$  через  $a$ , получим

$$\Omega_i = (\alpha_{kl} a) \quad (k, l = 1, 2, \dots, n_i). \quad (29)$$

Унитарность матрицы  $(\alpha_{kl})$  вытекает из унитарности матриц  $\Omega_i$  и  $a$ . Матрица  $\Omega_i$  является прямым произведением матриц  $(\alpha_{kl})$  и  $a$ , но в отличие от матрицы  $M$  [см. формулу (20)] она имеет порядок, равный произведению числа  $n_i$  на размерность представления  $\Gamma_i$ .

В заключение выражаем благодарность А. А. Виноградову за ценные советы и внимание к данной работе.

#### Литература

- [1] М. А. Ельяшевич. ЖЭТФ, 13, 65, 1943.
- [2] O. Redlich, H. Tompa. J. Chem. Phys., 5, 529, 1937.
- [3] J. R. Nielsen, L. H. Burgum. J. Chem. Phys., 17, 659, 1949.
- [4] R. E. Wilde. Amer. J. Phys., 32, 45, 1964.
- [5] Н. К. Морозова, В. П. Морозов. ДАН СССР, 161, 817, 1965; ДАН СССР, 182, 538, 1968.
- [6] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. т. I, II. Гостехиздат, М., 1949.
- [7] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. Гостехиздат, М., 1957.
- [8] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [9] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [10] Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, Л., 1965.
- [11] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, изд. 2-е. Изд. «Наука», М., 1972.
- [12] L. Henгу, G. Amat. Cahiers de Phys., 14, 230, 1960.
- [13] R. S. McDowell. J. Chem. Phys., 41, 2557, 1964; 43, 319, 1965.
- [14] С. Сивин. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. Изд. «Мир», М., 1971.
- [15] М. И. Петрашень, Е. Д. Трифионов. Применение теории групп в квантовой механике. Изд. «Наука», М., 1967.