

ОБ ОГРАНИЧЕНИИ ПРОИЗВОЛА ПРИ ПОСТРОЕНИИ КООРДИНАТ СИММЕТРИИ

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

Рассмотрен вопрос об ограничении произвола при отыскании действительных координат симметрии на основании построения групп молекулярной симметрии с помощью образующих элементов и соответствующих им матриц. Показано, что в случае групп, имеющих только вещественные представления (C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , T_d , T_h , O , O_h), возможна стандартизация координат симметрий на основании двух или трех матриц, которые приведены в таблицах для групп средней и высшей симметрии квазитвердых молекул.

1. В [1] был рассмотрен вопрос о произволе при отыскании комплексных и действительных координат симметрии, и этот произвол был выражен в достаточно общем виде с помощью матрицы Ω . Хотя указанный произвол не сказывается на решении прямой и обратной колебательных задач, ограничение его оказывается существенным при определении матриц кориолисового взаимодействия ζ_r^x , ζ_r^y , ζ_r^z и решении некоторых других задач [2]. Рядом исследователей были введены правила ориентации координат симметрии и нормальных координат сначала для случая молекул типа симметрического волчка [3, 4] (сравни [5, 6]), а затем для молекул типа сферического волчка [7]. В настоящее время вновь привлечение внимание вопрос о стандартизации молекулярных постоянных, поставленный еще в 1955 г. Малликоном и в связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность максимального ограничения произвола при отыскании координат симметрии. Такая задача рассматривается в настоящем сообщении на основании выделения образующих элементов групп молекулярной симметрии, причем обсуждается практически важный случай действительных координат симметрии в предположении, что каждая из них строится из одного сорта естественных эквивалентных координат.

2. Группы симметрии квазитвердых молекул можно разделить на два вида:

1) группы, имеющие наряду с вещественными неприводимыми представлениями пары комплексно-сопряженных представлений τ_1 и τ_2 (группы C_n , S_{2n} , C_{nh} , T) и 2) остальные группы, имеющие только вещественные неприводимые представления (C_{nv} , D_n , D_{nd} , D_{nh} , T_d , T_h , O , O_h).

При построении комплексных координат симметрии оба вида групп ничем принципиально не отличаются, и колебательное представление Γ удается полностью разложить на неприводимые представления

$$\Gamma = n_1\Gamma_1 + n_2\Gamma_2 + \dots + n_i\Gamma_i + \dots \quad (1)$$

Иначе обстоит дело в случае построения действительных координат симметрии [9, 1]. Если для групп второго типа приведение представления Γ удается полностью над полем действительных чисел, то в случае групп C_n , S_{2n} , C_{nh} и T представление оказывается полностью приведенным только над полем комплексных чисел, и в разложение (1) войдут «физически

неприводимые представления» типа E , являющиеся суммой представлений τ_1 и τ_2 [8].¹

3. Перейдем теперь к рассмотрению вопроса об ограничении произвола при построении действительных координат симметрии.

С этой целью будем исходить из построения группы симметрии молекул с помощью образующих элементов.

Как известно [10], под неприводимой системой образующих группы понимается минимальное множество элементов, с помощью которых можно найти все элементы группы.

Таблица 1

Образующие элементы и построение по ним группы симметрии

Группа	Число элементов	Число образующих	Образующие	Построение группы по образующим
C_n	n	1	C_n	$\{C_n^\alpha\} \alpha=0, 1, \dots, n-1$
S_{2n}	$2n$	1	S_{2n}	$\{S_{2n}^\alpha\} \alpha=0, 1, \dots, 2n-1$
C_{nh}	$2n$	1	S_n	$\{S_n^\alpha\} \alpha=0, 1, \dots, 2n-1$
n нечетное				
C_{nh}	$2n$	2	C_n, σ_h	$\{C_n^\alpha\} + \sigma_h \{C_n^\alpha\}$
n четное				
C_{nv}	$2n$	2	C_n, σ_v	$\{C_n^\alpha\} + \sigma_v \{C_n^\alpha\}$
D_n	$2n$	2	C_n, C_2'	$\{C_n^\alpha\} + C_2' \{C_n^\alpha\}$
D_{nd}	$4n$	2	S_{2n}, C_2'	$\{S_{2n}^\alpha\} + C_2' \{S_{2n}^\alpha\}$
D_{nh}	$4n$	2	S_n, C_2'	$\{S_n^\alpha\} + C_2' \{S_n^\alpha\}$
n нечетное				
D_{nh}	$4n$	3	C_n, σ_h, C_2'	$\{C_n^\alpha\} + C_2' \{C_n^\alpha\} + \sigma_h \{C_n^\alpha\} + C_2' \sigma_h \{C_n^\alpha\}$
n четное				
T	12	2	C_2, C_3	$\{C_3^\alpha\} + C_2 \{C_3^\alpha\} + C_3 C_2 \{C_3^\alpha\} + (C_3^2)^2 C_2 \{C_3^\alpha\}$
T_d	24	2	C_3, S_4	$\{T\} + S_4 \{T\}^*$
T_h	24	2	$(C_3^i), C_2$	$\{T\} + (C_3^i) \{T\}^*$
O	24	2	C_3, C_4	$\{T\} + C_4 \{T\}^*$
O_h	48	2	$(C_3^i), C_4$	$\{O\} + (C_3^i) \{O\}^*$

* Символ $\{ \}$ в последнем столбце означает группу или подгруппу. Если $T \subset T_h$, то образующий элемент C_2 подгруппы T получается как четвертая степень образующего элемента (C_3^i) группы T_h , аналогично, если $T \subset T_d$, то $C_2 = S_4^2$, если $T \subset O$, то $C_2 = C_4^2$, и если $T \subset O_h$, то $C_2 = [(C_3^i)]^2, C_2 = C_4^2$.

В табл. 1 приведено построение молекулярных групп средней и высшей симметрии с помощью образующих элементов, полученное на основе проведенного нами анализа таблиц умножения. Заметим, что для целого ряда групп построение по образующим совпадает с разложением группы по нормальному делителю, что окажется полезным при применении ЭВМ[11].

Если на основании соглашения окажется возможным зафиксировать матрицы данного неприводимого представления, соответствующие образующим элементам (число их указано в табл. 1), то будут зафиксированы и все остальные матрицы данного представления. Пусть такая фиксация будет сделана.

Тогда в известных пределах будет достигнута стандартизация матриц всех неприводимых представлений, что позволит значительно уменьшить произвол в матрице Ω , определяющей переход от одних допустимых координат симметрии S к другим S'

$$S' = \Omega S \quad (2)$$

¹ В этом случае из определения координат симметрии, данного в [9], и приведенного в этой монографии доказательства, вообще говоря, не следует приведение матриц кинетической и потенциальной энергии к квазидиагональному виду соответственного разложению (1).

Ортогональная матрица Ω_i состоит из блоков Ω_{ik} , соответствующих каждому слагаемому разложения (1). Блок Ω_{ik} , как показано в [1], имеет вид²

$$\Omega_{ik} = \|\omega_k^{(i)}\|, \quad k = 1, 2, \dots, n_i. \quad (3)$$

Матрицы операции симметрии C и C' в старых и новых координатах имеют аналогичную структуру и состоят из блоков неприводимых представлений $b_j^{(i)}$ и $b_j^{(i)'} (j=1, 2, \dots, r, r - \text{порядок группы})$.

Матрицы C и C' будут связаны соотношением

$$C' = \Omega C \Omega^{-1}. \quad (4)$$

Если выбором матриц образующих потребовать, чтобы³

$$b_j^{(i)} = b_j^{(i)'}, \quad (5)$$

то из (5) с учетом (3) получим

$$b_j^{(i)\omega^{(i)}} = \omega^{(i)} b_j^{(i)}, \quad (6)$$

т. е. матрица $\omega^{(i)}$ перестановочна со всеми матрицами неприводимых представлений данной группы.

В соответствии с изложенным в п. 2 здесь могут быть два случая.

а. Если группа имеет только вещественные представления (второй тип групп), то, применяя лемму Шура, получим, что

$$\omega^{(i)} = \varepsilon^{(i)} E, \quad (7)$$

где $\varepsilon^{(i)} = \pm 1$, E — единичная матрица.

Таким образом, матрица Ω будет иметь вид диагональной матрицы, элементы которой равны ± 1 , а произвол в отыскании координат симметрии сводится к выбору знаков.

б. Если рассматриваемая группа относится к первому типу (случай существования физически неприводимых представлений), то в силу неприменимости леммы Шура все блоки $\omega^{(i)}$ не удастся свести к виду (7). Например, для представления типа E , являющегося суммой представлений τ_1 и τ_2 , в матрице Ω останутся блоки вида

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix},$$

и известный произвол в выборе координат симметрии сохранится.

4. Обсудим теперь вопрос о выборе матриц, соответствующих образующим элементам, на основании которых могут быть найдены все остальные матрицы каждого неприводимого представления группы.

Пусть задана равновесная конфигурация молекулы, с которой скреплен декартова система x, y, z совпадают с главными осями инерции и установлен порядок нумерации атомов⁴. Фиксируя образующие элементы по отношению к системе координатных осей x, y, z , которая предполагается правой, и сопоставляя им путем соглашения наиболее простые матрицы, мы вместе с введенным выше допущением, что $b_j^{(i)} = b_j^{(i)'}$ [см. формулу (5)] можем добиться стандартизации матриц неприводимых представлений, а следовательно, и координат симметрии.

Введенные нами соглашения вместе с матрицами образующих элементов для молекул средней и высшей симметрии приведены в табл. 2 и 3.

В первой из них с помощью индекса l удастся находить матрицы образующих элементов для разных типов представлений ($E_1, E_2, \dots, E_l, E_l'$,

² Размерность блока Ω_{ik} равна произведению n_i на размерность представления Γ_i .

³ Для молекул типа симметрического волчка такая идея была использована Анри и Ама [4] для фиксации матриц неприводимых представлений и введения правил ориентации, но в [4] не рассматривалось существование комплексных представлений у группы первого рода.

⁴ Целесообразно начинать нумерацию атомов от оси x против часовой стрелки.

Таблица 2

Вид матриц двумерных неприводимых представлений, соответствующих образующим элементам групп средней симметрии

Образующий элемент группы	Характеристика	Матрица	Примечание
$C_n(z)$	Правое вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси z	$\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi l}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi l}{n}\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi l}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi l}{n}\right) \end{pmatrix}$	$l = 1, 2, 3, 4, 5,$ $l = 1$ для представлений типа E, E', E'', E_g, E_u
$S_n(z)$	Правое вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси z с последующим отражением в плоскости xOy		
σ_v	Отражение в плоскости xOz	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	Во всех двумерных представлениях
C'_2	Правое вращение вокруг оси, параллельной или совпадающей с осью x		
σ_h	Отражение в горизонтальной плоскости xOy	$(-1)^l \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	Для представлений типа E'_l, E_{lg}
		$(-1)^{l-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	Для представлений типа E'_l, E_{lu}

E'_l, E_{lg}, E_{lu}). Эта таблица естественным и компактным образом обобщает правила ориентации, введенные Ама и Анри [4].

В табл. 3 (случай молекул типа сферического волчка) также предусмотрена возможность отыскания матриц неприводимых представлений для всех представлений типа E и F . Заметим, что для образующего элемента C_3 соответствующая матрица совпадает с матрицей, выбранной

Таблица 3

Матрицы двумерных и трехмерных неприводимых представлений, соответствующие образующим элементам групп T_d, T_h, O, O_h

Образующие элементы группы	Характеристика	Типы двумерных представлений	Матрица	Типы трехмерных представлений	Матрица
C_3	Правое вращение вокруг биссектрисы пространственного координатного угла xuz	E, E_g, E_u	$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \sqrt{3} & 1 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$F, F_1, F_2,$ $F_{1g}, F_{1u},$ F_{2g}, F_{2u}	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
C_4	Правое вращение вокруг оси x на угол $\pi/2$	E_g	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	F_1, F_{1g}, F_{2u}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
		E, E_u	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	F_2, F_{1u}, F_{2g}	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$
S_4	Правое вращение вокруг зеркально-поворотной оси x на угол $\pi/2$	E	$S_4 = C_4$	F_1 F_2	$S_4 = C_4$ $S_4 = C_4$
C_2	Правое вращение вокруг оси x	E	$C_2 = (S_4)^2$	F, F_1, F_2	$C_2 = (S_4)^2$

Мак Дауэллом [7], но этой матрицы из-за существования не одной, а двух образующих недостаточно для отыскания всех матриц неприводимых представлений типа F .

Правила выбора матриц, приведенные в табл. 2 и 3, которые с помощью табл. 1 позволяют найти по образующим матрицы всех неприводимых представлений данной группы, могут оказаться полезными для автоматического поиска координат симметрии, так как, например, с помощью метода проекционного оператора [8] они дадут ориентированные координаты симметрии в смысле, указанном в [12].

5. Отметим в заключение, что указанная выше стандартизация координат симметрии окажется полезной и для стандартизации матриц кориолисовых постоянных.

Как известно, матрицы кориолисовых постоянных $\zeta_v^x, \zeta_v^y, \zeta_v^z$ определяются соотношением [13]

$$P_\alpha = \tilde{Q} \zeta_v^\alpha \dot{Q} \quad (\alpha = x, y, z), \quad (8)$$

где P_α — соответствующие проекции дополнительного колебательного момента на оси координат x, y, z , скрепленные с молекулой, а Q — матрица-столбец нормальных координат. Естественно, что значения элементов матриц ζ_v^α зависят от выбора координат осей x, y, z , и зависимость их от выбора этих осей была рассмотрена в работах Креденцера [14] и Александрова [15]. Однако значения матричных элементов (ζ_{ik}^α) зависят и от выбора нормальных координат, а также от выбора координат симметрии.

Действительно, как это следует из определения нормальных координат, при фиксированных осях x, y, z возможен переход от одних допустимых нормальных координат к другим с помощью ортогональной матрицы T

$$Q' = TQ. \quad (9)$$

В новых нормальных координатах мы получим

$$\zeta_v^{\alpha'} = T^{\alpha\beta} \zeta_v^\beta, \quad (10)$$

и матричные элементы ($\zeta_{ik}^{\alpha'}$) будут другими.

Аналогичная ситуация будет иметь место и для матриц кориолисова взаимодействия S_v^α , выраженных в координатах симметрии.

На это обстоятельство часто не обращалось внимания, что и породило ряд дискуссий (Сивин, Райхман и др. [5, 16, 17] (срав. с [15])).

Стандартизация координат симметрии (и нормальных координат) позволит выдавать и стандартизированные матрицы кориолисова взаимодействия $\zeta_v^x, \zeta_v^y, \zeta_v^z$.

Литература

- [1] И. Н. Годнев, В. Н. Виноградова, М. И. Годнева. Опт. и спектр., 37, 447, 1974.
- [2] С. Сивин. Колебания молекул и средне-квадратичные амплитуды. «Мир», М., 1971.
- [3] D. R. J. Boyd, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., A213, 55, 1952.
- [4] L. Henry, G. Amat. Cahiers de Phys., 14, 230, 1960.
- [5] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, I. Elvebred, G. Hagen. Mol. Phys., 14, 43, 1968.
- [6] C. Lauro, I. M. Mills. J. Mol. Spectr., 21, 386, 1966.
- [7] R. S. McDowell. J. Chem. Phys., 41, 2557, 1964; 43, 319, 1965.
- [8] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. Гостехиздат, М., 1957.
- [9] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [10] А. П. Куроп. Теория групп. «Наука», М., 1967.
- [11] N. Neto. J. Mol. Struct., 22, 201, 1974.
- [12] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Изд. 2-е. «Наука», М., 1972.
- [13] J. H. Meal, S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1119, 1126, 1956.
- [14] Е. И. Креденцер, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 30, 664, 1971.
- [15] А. П. Александров. Опт. и спектр., 34, 60, 1973.
- [16] L. Kristiansen, S. J. Cyvin. J. Mol. Spectr., 11, 185, 1963.
- [17] S. G. W. Ginn, S. Reichman. J. Mol. Spectr., 25, 406, 1968.

Поступило в Редакцию 13 июля 1976