

## ОБ ОГРАНИЧЕНИИ НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ПРИ ОТЫСКАНИИ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ

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

Рассмотрен вопрос о неоднозначности и ее ограничении при отыскании действительных нормальных координат квазитвердых молекул с учетом наличия или отсутствия не вещественных неприводимых представлений у групп симметрии. Показано, что использование нормальных координат, преобразующихся по стандартизованным матрицам, позволяет получить практически однозначный набор нормальных координат для групп, имеющих только вещественные неприводимые представления.

1. При вычислении и применении кориолисовых постоянных оказалось необходимым ввести некоторые соглашения, ограничивающие неоднозначность построения координат симметрии и нормальных координат [1-3]. В [4, 5] был исследован вопрос о неоднозначности построения координат симметрии и ее ограничении.

В настоящем сообщении рассмотрена аналогичная задача для случая действительных нормальных координат применительно к квазитвердым молекулам в предположении гармонических колебаний. Как и при рассмотрении действительных координат симметрии [4, 5], здесь необходимо учесть существование групп, имеющих наряду с вещественными комплексные представления.

2. Пусть классификация колебаний квазитвердой молекулы имеет вид

$$\Gamma = n_1 A_1 + \dots + n_i \Gamma_i + \dots, \quad (1)$$

где  $\Gamma_1 = A$  — полносимметричное представление, а  $\Gamma_i$  — некоторое неприводимое представление размерности  $l_i$  больше единицы.

Найдем вид матрицы  $\Pi$ , выражающей переход от одних допустимых нормальных координат к другим

$$Q' = \Pi Q. \quad (2)$$

В нормальных координатах матрица кинетической энергии будет единичной, а матрица потенциальной энергии — диагональной вида

$$U = \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1^i & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & \lambda_1^i & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & \lambda_i^i & \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & \lambda_{n_i}^i & \\ & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & \lambda_{n_i}^i & \\ & & & & & & & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3)$$

причем в соответствии с (1)  $n_i$  представлениям  $\Gamma_i$  будут соответствовать  $n_i$  диагональных блоков размерности  $l_i$ . При переходе к новым нормальным координатам матрицы кинетической и потенциальной энергии не изменятся, поэтому

$$\tilde{P}EP = E, \quad (4)$$

$$\tilde{P}\Lambda P = \Lambda. \quad (5)$$

Из (4) следует, что матрица  $P$  является ортогональной, а из (5) вытекает ее перестановочность с  $\Lambda$ .

Ортогональная матрица  $P$ , перестановочная с матрицей (3), состоящей из диагональных блоков  $\lambda_k^i E$ , должна быть квазидиагональной с ортогональными блоками  $\Pi_k^i$  той же размерности, что и  $\lambda_k^i E$ .

Поэтому

$$P = \begin{pmatrix} \pm 1 & & & & \\ & \Pi_1^i & & & \\ & & \dots & & \\ & & & & \Pi_{n_i}^i \\ & & & & \dots \end{pmatrix}. \quad (6)$$

В случае наличия в (1) слагаемого вида  $n_k (\tau_k + \bar{\tau}_k)$ , где  $\tau_k$  и  $\bar{\tau}_k$  — комплексно-сопряженные представления, в выражение потенциальной энергии войдут  $n_k$  слагаемых вида  $(Q_{ka}^2 + Q_{kb}^2)$ , которые останутся инвариантными при преобразовании нормальных координат. Слагаемым  $n_k (\tau_k + \bar{\tau}_k)$  в матрице (6) будут соответствовать  $n_k$  двумерных ортогональных блоков.

Таким образом, структура матрицы  $P$  не зависит от того, имеет ли группа наряду с вещественными комплексно-сопряженные представления, т. е. при определении вида  $P$  не надо принимать во внимание деление групп на два типа.

Следовательно, матрица  $P$  существенно отличается от матрицы  $\Omega$ , введенной в [4] и характеризующей неоднозначность построения координат симметрии.

3. Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о возможности введения дополнительных соглашений, сводящих матрицу  $P$  к единичной (с точностью до знака).

Заметим, что отыскание нормальных координат возможно как с использованием координат симметрии, так и без их применения путем решения колебательной задачи в естественных координатах. Первый из этих методов применительно к задаче вычисления кориолисовых постоянных (элементов матриц  $\zeta_v^x, \zeta_v^y, \zeta_v^z$ ) предпочтительнее, так как позволяет с самого начала ввести необходимые соглашения. Во втором случае после отыскания нормальных координат еще потребуются их корректировка, что менее удобно.

Покажем сначала, что координаты симметрии и найденные с их применением нормальные координаты при операциях симметрии преобразуются по одинаковому матрицам. Проведем доказательство для более простого случая групп, имеющих только вещественные представления.<sup>1</sup>

Пусть от координат симметрии мы перешли к нормальным координатам  $Q$

$$\xi = LQ. \quad (7)$$

<sup>1</sup> Для групп второго типа доказательство этого утверждения проводится сначала для случая комплексных координат с последующим переходом к действительным координатам.

При учете симметрии матрица формы  $L$ , как и матрица полного взаимодействия  $D = T^{-1}U$  в соответствии с (1) будет квазидиагональной [6]. Блок, соответствующий слагаемому  $n_i \Gamma_i$ , будет иметь вид

$$L_i = \begin{pmatrix} L_{11}E & L_{12}E & \dots & L_{1n_i}E \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ L_{n_i1}E & L_{n_i2}E & \dots & L_{n_in_i}E \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где  $E$  — единичная матрица размерности  $l_i$ .

В координатах симметрии блок  $C_i^s(g)$  матрицы операций симметрии, соответствующий подпространству  $n_i \Gamma_i$ , будет квазидиагональным, состоящим из  $n_i$  одинаковых субматриц  $b_i(g)$ , где  $b_i(g)$  — матрицы неприводимых представлений размерности  $l_i$ .

Непосредственным перемножением легко убедиться, что матрица  $L_i$  перестановочна со всеми матрицами операций симметрии  $C_i^s(g)$ , т. е.

$$C_i^s(g) L_i = L_i C_i^s(g). \quad (9)$$

Соотношение (9) будет иметь место для каждого подпространства  $n_i \Gamma_i$ , и для полной матрицы  $C^s(g)$  мы получим

$$L C^s(g) = C^s(g) L. \quad (10)$$

При переходе от координат симметрии к нормальным координатам мы имеем

$$C^0(g) = L^{-1} C^s(g) L. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует

$$C^0(g) = C^s(g). \quad (12)$$

Соотношение (12) будет справедливо и в случае групп, имеющих не-вещественные неприводимые представления (см. сноску 1).

Таким образом, если зафиксировать путем соглашений матрицы неприводимых представлений  $b_i(g)$ , по которым преобразуются координаты симметрии, например, так, как это сделано в [5, 7], то по таким же матрицам будут преобразовываться при операциях симметрии и соответствующие нормальные координаты.

4. Покажем теперь, что в случае групп, имеющих только вещественные неприводимые представления, при введении соглашений (ориентации),<sup>2</sup> аналогичных введенным в [5, 7], матрица  $\Pi$  может быть сведена к единичной (с точностью до знака).

Существенным требованием введенных в [5, 7] соглашений является требование неизменности матриц неприводимых представлений при переходе от одного базиса к другим (см. также [2]), т. е.

$$b_i(g) = b_i'(g). \quad (13)$$

При преобразовании (2) будет иметь

$$b_i'(g) = b_i(g) = \Pi_i^{-1} b_i(g) \Pi_i, \quad (14)$$

откуда

$$\Pi_i b_i(g) = b_i(g) \Pi_i. \quad (15)$$

В случае групп, имеющих только вещественные представления, при-ведение будет полным над полем действительных чисел, поэтому, приме-няя лемму Шура [8], из (15) получим

$$\Pi = \pm E. \quad (16)$$

<sup>2</sup> Термин «ориентация» применяется иногда в разном смысле (сравни, например, [2, 9, 3]).

Таким образом, введение соглашений устраняет неоднозначность при отыскании нормальных координат в случае групп первого рода. Иначе будет обстоять дело с группами второго рода ( $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $S_{2n}$ ,  $T$ ,  $T_h$ ).

В этом случае в действительных нормальных координатах представление не будет приведено полностью, что делает невозможным применение леммы Шура.

Мы получим

$$\Pi \neq E. \quad (17)$$

Из изложенного следует, что хотя вид матрицы  $\Pi$  и не зависит от типа групп, это различие проявится при рассмотрении возможности ограничения произвола при отыскании нормальных координат. Такой произвол остается в случае групп  $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $S_{2n}$ ,  $T$ ,  $T_h$ .

Заметим, что эти результаты могут быть применены и к части колебаний нежестких молекул, если колебания с малыми амплитудами можно отделить от колебаний с большими амплитудами и считать их гармоническими.

В заключение выражаем благодарность А. А. Виноградову за советы и помощь в работе.

#### Литература

- [1] D. R. Boyd, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., *A213*, 55, 1952.
- [2] L. Henry, G. Amat. Cahiers Phys., *14*, 230, 1960.
- [3] C. Lauro, I. M. Mills. J. Mol. Spectr., *21*, 386, 1966.
- [4] И. Н. Годнев, В. Н. Виноградова, М. И. Годнева. Опт. и спектр., *37*, 447, 1974.
- [5] М. И. Годнева, В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., *43*, 48, 1977.
- [6] Е. Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [7] М. И. Годнева, В. Н. Виноградова, Л. А. Грибов. Ж. прикл. спектр., *29*, 369, 1978.
- [8] М. И. Петрашень, Е. Д. Трифонов. Применение теории групп в квантовой механике. «Наука», М., 1967.

Поступило в Редакцию 10 июля 1979 г.

---