

энергией  $\varepsilon_{n_k}$ , то собственные функции  $\Psi$  гамильтониана  $H$  суть произведения функций  $\psi_{n_k}$ :

$$\Psi(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) = \prod_k \psi_{n_k}(Q_k). \quad (6.14)$$

Это нетрудно показать, ибо

$$\begin{aligned} H\Psi &= \sum_k H_k \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \\ &= \sum_k \varepsilon_{n_k} \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \\ &= \sum_k \varepsilon_{n_k} \Psi, \end{aligned}$$

так что полная энергия молекулы в состоянии  $\Psi$  равна

$$E(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) = \sum_k \varepsilon_{n_k}.$$

Решения уравнения Шредингера для обычного одномерного гармонического осциллятора можно найти в любом учебнике по квантовой механике; они имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_{n_k} &= A H_{n_k}(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \mu_k^2 Q_k^2\right), \\ \varepsilon_{n_k} &= \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где  $n_k$  — нуль или положительное целое число,  $H_{n_k}$  — полином Эрмита,  $\mu_k = (\omega_k/\hbar)^{1/2}$  и  $A$  — нормировочный множитель. Полная энергия равна

$$E = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k. \quad (6.16)$$

Этот результат мы можем также рассматривать как «квантование» классического случая, когда нормальной моде с частотой  $\omega_k$  сообщается  $n_k$  квантов возбуждения, так что ее энергия равна  $(n_k + 1/2)\hbar\omega_k$ .

#### § 4. РОЛЬ СИММЕТРИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЯХ

В гл. 5, § 3 было показано, что собственные функции симметричного гамильтониана можно классифицировать по неприводимым представлениям группы симметрии га-

милтониана и что может иметь место вырождение с кратностью, равной размерности этих представлений. Для молекулы, обладающей симметрией, кинетическая и потенциальная энергии не изменяются при операциях симметрии, и, следовательно, к ним применимы эти общие результаты. Более того, мы покажем, что нормальные координаты  $Q_k$  также можно классифицировать по неприводимым представлениям группы симметрии и что для представления  $T^{(\alpha)}$  размерности  $s_\alpha$  будет существовать набор линейно-независимых нормальных координат с одинаковой частотой колебаний. Доказательство этого почти аналогично приведенному в гл. 5, § 3, но нужно иметь в виду, что данный результат для колебаний справедлив как в классической, так и в квантовой механике. Это объясняется тем, что даже в классической механике задача о колебаниях сводится к уравнениям на собственные значения (6.5).

В этом и двух следующих параграфах мы остановимся на свойствах нормальных мод. В § 6 и 7 будут рассмотрены вид волновых функций, энергетический спектр и правила отбора для электромагнитных переходов.

Чтобы вывести свойства нормальных мод, представим общее смещение  $\mathbf{q}$  в виде вектора в  $3N$ -мерном пространстве со взвешенными координатами  $\alpha_i = q_i M_i^{1/2}$ , введенными в § 1. Базисный вектор  $\mathbf{e}_i$  представляет собой смещение, при котором все координаты, кроме  $\alpha_j$ , равны нулю, а  $\alpha_j = 1$ , т. е.  $q_j = M_j^{-1/2}$ . Таким образом,

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i \mathbf{e}_i. \quad (6.17)$$

Скалярное произведение двух смещений  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$  удобно определить в виде

$$(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i \alpha'_i, \quad (6.18)$$

так что, в частности,  $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$ . Оператор потенциальной энергии  $D$  в этом пространстве можно определить равенством

$$D \mathbf{e}_j = \sum_i D_{ij} \mathbf{e}_i, \quad (6.19)$$

где  $D_{ij}$  — коэффициенты, даваемые выражением (6.4).

Тогда потенциальная энергия при смещении  $\mathbf{q}$  равна

$$\begin{aligned} V(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} (\mathbf{q}, \mathbf{D}\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_i \alpha_j (\mathbf{e}_i, \mathbf{D}\mathbf{e}_j) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_i \alpha_j D_{ij}, \end{aligned} \quad (6.20)$$

что совпадает с формулой (6.4).

Координаты  $q_i$  нормальной моды  $p$ , как было показано [формула (6.12)], пропорциональны коэффициентам  $A_{ip}$  и, стало быть, если не рассматривать временного множителя, с учетом формулы (6.8) для смещения при нормальных колебаниях представляются вектором с  $\alpha_i = A_{ip} M_i^{1/2}$ :

$$\mathbf{u}_p = \sum_i A_{ip} M_i^{1/2} \mathbf{e}_i = \sum_i a_{ip} \mathbf{e}_i. \quad (6.21)$$

Следовательно, в этом приближении нормальные смещения ортогональны, так как с учетом равенства (6.6) получаем

$$(\mathbf{u}_p, \mathbf{u}_{p'}) = \sum_{i,j} a_{ip} a_{jp'} (\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \sum_i a_{ip} a_{ip'} = \delta_{pp'}.$$

Нормальные координаты  $Q_h$  в данном базисе являются координатами смещения общего вида, так как из равенств (6.17) и (6.7) следует, что  $\mathbf{q} = \sum_h Q_h \mathbf{u}_h$ . Наиболее важное свойство нормальных смещений  $\mathbf{u}_p$  заключается в том, что они являются собственными векторами оператора  $\mathbf{D}$ , поскольку в силу формулы (6.5) имеем

$$\mathbf{D}\mathbf{u}_p = \sum_{i,j} a_{ip} D_{ji} \mathbf{e}_j = \sum_j \omega_p^2 a_{jp} \mathbf{e}_j = \omega_p^2 \mathbf{u}_p. \quad (6.22)$$

Операция симметрии  $G_a$ , действуя на молекулу, преобразует смещение  $\mathbf{q}$  в новое смещение  $\mathbf{q}'$ . В частности, каждый базисный вектор  $\mathbf{e}_i$  переводится в новый вектор  $\mathbf{e}'_i$ , и мы определим преобразования  $T(G_a)$ , индуцированные в  $3N$ -мерном пространстве операцией симметрии  $G_a$ , в соответствии с равенством  $\mathbf{q}' = T(G_a)\mathbf{q}$ , где

$$\mathbf{e}'_i = T(G_a) \mathbf{e}_i = \sum_j T_{ji}(G_a) \mathbf{e}_j, \quad (6.23)$$

а  $G_a$  — элемент группы симметрии  $\mathcal{G}$ . Скалярное произведение  $(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = \sum_i M_i q_i^2$  вектора  $\mathbf{q}$  самого на себя есть взве-

шенная сумма квадратов длин векторов смещения всех атомов и, следовательно, не изменяется при действии операций симметрии. Таким образом,  $(\mathbf{q}', \mathbf{q}') = (\mathbf{q}, \mathbf{q})$ , так что преобразование  $T(G_a)$  является унитарным и действительным, а потому оно ортогонально. Поскольку же потенциальная энергия при действии операций симметрии не изменяется, оператор  $D$  инвариантен относительно преобразований  $T(G_a)$ , т. е.  $D = TDT^{-1}$ .

Теперь мы можем точно следовать рекомендациям, приведенным в гл. 5, § 3, в связи с вырождением в квантовомеханическом случае, опираясь на аналогию между равенствами (5.12) и (6.22). Кратко это сводится к следующему.

1. Если  $\mathbf{u}_p$  — нормальное смещение с частотой  $\omega_p$ , то  $\mathbf{u}'_p = T(G_a) \mathbf{u}_p$  тоже есть нормальное смещение с частотой  $\omega_p$ , так как
$$Du'_p = DT(G_a)u_p = T(G_a)Du_p = \omega_p^2 T(G_a)u_p = \omega_p^2 u'_p.$$
2. Следовательно, набор нормальных смещений с одинаковой частотой образует базис представления группы симметрии  $\mathcal{G}$ .
3. Таким образом, в отсутствие случайного вырождения каждой частоте можно приписать индекс некоторого неприводимого представления  $T^{(\alpha)}$  группы  $\mathcal{G}$ , и она будет состоять из  $s_\alpha$  линейно-независимых нормальных мод.

Между рассмотренной задачей классификации нормальных колебаний и задачей классификации собственных функций квантовомеханического гамильтониана имеется одно очень существенное различие. Общее число нормальных мод конечно и равно  $3N$ , тогда как число собственных функций в общем случае бесконечно. Вычисляя характер  $3N$ -мерного представления всех смещений с использованием любого подходящего базиса, мы можем пользоваться методами гл. 4, § 11 для его приведения и, следовательно, классифицировать все нормальные моды молекулы.

## § 5. КЛАССИФИКАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ МОД

Согласно формуле (6.23),  $3N$ -мерное пространство всех возможных смещений образует представление группы симметрии  $\mathcal{G}$ . Обозначим это представление через  $T^{(3N)}$ .