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 $\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)$ является унитарным и действительным, а потому оно ортогонально. Поскольку же потенциальная энергия при действии операций симметрии не изменяется, оператор D инвариантен относительно преобразований $\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)$, т. е. $\mathsf{D} = \mathsf{T}\mathsf{D}\mathsf{T}^{-1}$.

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 ω_p, то $\mathbf{u}'_p = \mathsf{T}(\mathsf{G}_a)\,\mathbf{u}_p$ тоже есть нормальное смещение с частотой ω_p, так как

$$\mathsf{D}\mathbf{u}'_p = \mathsf{D}\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)\mathbf{u}_p = \mathsf{T}(\mathsf{G}_a)\,\mathsf{D}\mathbf{u}_p = \omega_p^2\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)\,\mathbf{u}_p = \omega_p^2\mathbf{u}'_p.$$

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 $\mathsf{T}^{(\alpha)}$ группы $\mathcal{G}$, и она будет состоять из s_α 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 $\mathsf{T}^{(3N)}$.

Мы уже показали, что нормальные смещения с одинаковой нормальной частотой образуют базис неприводимого представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$ группы $\mathcal{G}$. Но так как $3N$-мерное пространство всех смещений распадается на сумму подпространств, соответствующих различным нормальным частотам, классификацию нормальных частот можно найти, исследуя разложение

$$\mathsf{T}^{(3N)} = \sum_{\alpha} m_\alpha \mathsf{T}^{(\alpha)} \tag{6.24}$$

представления $\mathsf{T}^{(3N)}$ на его неприводимые компоненты $\mathsf{T}^{(\alpha)}$ (гл. 4, § 11). Если при некотором значении индекса α коэффициент $m_\alpha > 1$, то будет наблюдаться m_α различных частот с одинаковым индексом α, каждая из которых представляет набор s_α линейно-независимых нормальных координат.

Приведение по формуле (6.24) легко осуществимо, если мы сможем найти характер $\chi_p^{(3N)}$ представления $\mathsf{T}^{(3N)}$ для каждого из классов $\mathscr{C}_p$ группы $\mathcal{G}$. Сколько раз каждое неприводимое представление будет появляться при приведении, можно определить по формуле (4.28):

$$m_\alpha = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(3N)} \chi_p^{(\alpha)*}. \tag{6.25}$$

Чтобы найти характер $\chi_p^{(3N)}$, напишем равенство (6.23) в немного более развернутой форме, обозначив базисные векторы $\mathbf{e}_i$ символами $\mathbf{e}_{ti}$, чтобы можно было различать отдельные атомы $t=1, 2, \ldots, N$ и их декартовы координаты $i=x, y$ и z:

$$\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)\,\mathbf{e}_{ti} = \sum_{t',\,i'} T^{(3N)}_{t',t',ti}(\mathsf{G}_a)\,\mathbf{e}_{t'i'}. \tag{6.26}$$

В этом случае для любого элемента G_a в классе $\mathscr{C}_p$ характер равен

$$\chi_p^{(3N)} = \chi^{(3N)}(\mathsf{G}_a) = \sum_{t,\,i} T^{(3N)}_{ti,\,ti}(\mathsf{G}_a). \tag{6.27}$$

Однако вклады в $\chi_p^{(3N)}$ дают лишь те атомы t, которые остаются неподвижными при действии операции G_a, так как если G_a переводит атом t в t', то диагональный элемент $T^{(3N)}_{ti,ti}$ в равенстве (6.26) равен нулю. Вклад в характер $\chi_p^{(3N)}$ отдельного атома t, который остается неподвижным

при действии G_a, равен $\sum_i T^{(3N)}_{ii,ii}(G_a)$, но это есть просто характер вращения G_a произвольного трехмерного вектора относительно фиксированной точки (о его векторном представлении см. гл. 5, § 4). Если G_a есть собственное вращение $R(\theta)$ на угол θ, то его характер равен просто $2\cos\theta+1$ (гл. 5, § 4), а если $N_{R(\theta)}$ есть число атомов, остающихся неподвижными при действии $R(\theta)$, то общее выражение для характера приобретает вид

$$\chi^{(3N)}(R(\theta)) = N_{R(\theta)}(2\cos\theta+1).$$

В случае несобственного вращения $S(\theta)$, которое можно представить как собственное вращение $R(\theta)$ с последующим отражением σ_h в плоскости, перпендикулярной оси $R(\theta)$, характер определяется как

$$\chi^{(3N)}(S(\theta)) = N_{S(\theta)}(2\cos\theta-1),$$

где $N_{S(\theta)}$ — число атомов, остающихся неподвижными при действии оператора $S(\theta)$. В самом деле, рассмотрим несобственные вращения вокруг оси z. Легко показать, что в базисе декартовых координат матрица несобственного вращения имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

где -1 появляется вследствие отражения σ_h. Характер этой операции равен следу $2\cos\theta-1$ данной матрицы.

Найдя $\chi^{(3N)}$, мы можем теперь по формуле (6.25) вычислить коэффициенты m_α в формуле (6.24). Но сначала для удобства вычтем из $\chi^{(3N)}$ вклад шести нормальных мод с нулевой частотой, которые не являются колебаниями и соответствуют трансляции и повороту молекулы в целом, без относительного движения атомов. При таких «колебаниях» молекула перемещается как жесткое тело и в качестве трансляционных составляющих можно выбрать смещения x, y и z вдоль осей декартовых координат. При вращении они, очевидно, преобразуются в соответствии с векторным представлением и имеют характеры

$$\chi_{\text{трансл}}(R(\theta)) = (2\cos\theta+1),$$
$$\chi_{\text{трансл}}(S(\theta)) = (2\cos\theta-1).$$

Три вращательные моды также преобразуются при поворотах подобно вектору, но они являются четными относительно инверсии, т. е. представляют собой компоненты псевдовектора (гл. 5, § 4). В доказательство этого утверждения отметим (гл. 7, § 4, п. А), что смещение $d(\mathbf{r})$ произвольной точки $\mathbf{r}$, обусловленное поворотом на малый угол, задаваемым вектором $\mathbf{a}$, равно $\mathbf{a}\times\mathbf{r}$. Если $\mathbf{d}'$ есть смещение в результате поворота R вектора $\mathbf{d}$ на конечный угол, то из геометрических соображений ясно, что $\mathbf{d}'(\mathbf{r})=\mathsf{R}(\mathbf{a}\times\times\mathsf{R}^{-1}\mathbf{r})=\mathsf{R}\mathbf{a}\times\mathbf{r}$ и, следовательно, смещение преобразуется подобно вектору $\mathbf{a}$. Аналогичным образом, если $\tilde{\mathbf{d}}$ есть смещение, полученное из $\mathbf{d}$ инверсией I, то $\tilde{\mathbf{d}}=\mathsf{I}(\mathbf{a}\times\times\mathsf{I}\mathbf{r})=\mathbf{a}\times\mathbf{r}$, т. е. $\mathbf{d}$ — действительно псевдовектор. Таким образом, для собственных вращений характер трех вращательных мод тоже является характером векторного представления, тогда как в случае несобственного элемента меняется знак:

$$\chi_{\text{вращ}}(\mathsf{R}(\theta))=(2\cos\theta+1),\quad \chi_{\text{вращ}}(\mathsf{S}(\theta))=-(2\cos\theta-1).$$

Вычитая эти величины из $\chi^{(3N)}$, получаем характер для оставшихся мод с ненулевой частотой $\chi_{\text{кол}}=\chi^{(3N)}-\chi_{\text{трансл}}-\chi_{\text{вращ}}$:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{кол}}(\mathsf{R}(\theta))&=(N_{R(\theta)}-2)(2\cos\theta+1),\\ \chi_{\text{кол}}(\mathsf{S}(\theta))&=N_{S(\theta)}(2\cos\theta-1).\end{aligned}\qquad(6.28)$$

Этот результат мы используем для классификации нормальных колебаний молекул воды и аммиака.

А. Молекула воды

Молекула воды H_2O имеет геометрию, показанную на рис. 6.1, и группу симметрии C_{2v} (подробнее см. гл. 9). Величина «валентного угла» 2φ несущественна в вопросе симметрии, но известно, что он составляет около 105°. Группа C_{2v} имеет четыре элемента симметрии: единичный E, двойную ось вращения C_2, лежащую в плоскости молекулы и проходящую через атом кислорода, отражение в плоскости молекулы σ_v и отражение σ_v' в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы и проходящей по

биссектрисе валентного угла. Каждый элемент сам по себе образует класс. По формуле (6.28) можно вычислить характеры колебаний:

$$\mathsf{E}\,(\text{собств.},\ \theta=0,\ N_E=3) \qquad \chi_{\text{кол}}(\mathsf{E})=3,$$
$$\mathsf{C}_2\,(\text{собств.},\ \theta=180^\circ,\ N_{C_2}=1) \qquad \chi_{\text{кол}}(\mathsf{C}_2)=1,$$
$$\sigma_v\,(\text{несобств.},\ \theta=0,\ N_{\sigma_v}=3) \qquad \chi_{\text{кол}}(\sigma_v)=3,$$
$$\sigma_v'\,(\text{несобств.},\ \theta=0,\ N_{\sigma_v'}=1) \qquad \chi_{\text{кол}}(\sigma_v')=1.$$

Таблица 6.1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	—1	—1
B_1	1	—1	1	—1
B_2	1	—1	—1	1
$\chi_{\text{кол}}$	3	1	3	$1=2A_1\oplus B_1$

Эти характеры собраны в табл. 6.1; разложение в этом случае очевидное (обозначение неприводимых представлений обычное; см. приложение 1). Мы заключаем, что имеются две невырожденные нормальные моды, преобразующиеся по неприводимому представлению A_1, и одна невырожденная, преобразующаяся по представлению B_1.

Б. Молекула аммиака

Молекула аммиака NH_3 неплоская: три атома водорода образуют равностороннее основание тетраэдра (рис. 6.2). Собственная группа симметрии молекулы — группа C_{3v} (гл. 9, § 3, п. Б). Как и в предыдущем случае, величина валентного угла 2φ, равная приблизительно 108°, в вопросах симметрии не важна. Плоскость трех атомов H удобно считать «горизонтальной». Шесть элементов группы распадаются на три класса: единичный E, два поворота вокруг тройной «вертикальной» оси, проходящей через атом N, и отражения в трех вертикальных плоскостях, содержащих атом N и один из атомов H. Согласно формуле

(6.28), характеры колебаний таковы:

$$\mathsf{E}\,(\text{собств.},\ \theta=0,\ N_E=4) \qquad \chi_{\text{кол}}(\mathsf{E})=6,$$
$$\mathsf{C}_3\,(\text{собств.},\ \theta=2\pi/3,\ N_{C_3}=1) \qquad \chi_{\text{кол}}(\mathsf{C}_3)=0,$$
$$\sigma_v\,(\text{несобств.},\ \theta=0,\ N_{\sigma_v}=2) \qquad \chi_{\text{кол}}(\sigma_v)=2.$$

Таблица 6.2

C_{3v}	E	$2\mathsf{C}_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\chi_{\text{кол}}$	6	0	$2=2A_1\oplus 2E$

Далее из таблицы характеров (табл. 6.2) или по формуле (6.25) можно найти, что имеются две моды A_1 и две двукратно вырожденные моды E — всего четыре разные частоты для шести нормальных колебаний. (Обозначение $2\mathsf{C}_3$ показывает, что в классе, содержащем C_3, имеются два элемента. Обозначение E общепринято для двумерных представлений; см. приложение 1. Курсивное E не следует путать с прямым E, символом единичного элемента.)

§ 6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Классификация нормальных колебаний имеет прямое отношение к классической задаче о колебаниях, так как она дает нам возможность найти вид колебаний, руководствуясь только соображениями симметрии и не зная точного вида потенциала. Подробно мы рассмотрим этот вопрос в § 8. Здесь же и в § 7 мы остановимся на роли, которую классификация нормальных мод колебаний молекулы по симметрии играет при квантовомеханическом подходе.

Основное колебательное состояние обозначается набором квантовых чисел n_k, соответствующих числам квантов возбуждения для каждой моды. Как показано в § 3,