

СИММЕТРИЯ КВАНТОВОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.В.Буренин
buran@appl.sci-nnov.ru

3-е издание, переработанное и дополненное
416 стр. в формате $70 \times 100^{1/16}$ (2-е издание 368 стр. в формате $60 \times 90^{1/16}$)
цена – 200 руб.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	7
Часть первая. Основы математического аппарата	11
<i>Глава 1. Основные понятия теории групп</i>	13
1.1. Групповые постулаты	13
1.2. Подгруппа, прямое произведение групп, изоморфизм и гомоморфизм	15
1.3. Смежные классы, полупрямое произведение групп	17
1.4. Классы сопряженных элементов.....	19
<i>Глава 2. Основные понятия теории представлений групп</i>	20
2.1. Линейные векторные пространства	20
2.2. Операторы в конфигурационном и функциональном пространствах	23
2.3. Представления групп	24
2.4. Характеры, разложение приводимых представлений	27
2.5. Прямое произведение представлений, симметрическая степень.....	29
2.6. Коэффициенты Клебша — Гордана	32
2.7. Базисные функции неприводимых представлений	34
2.8. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера — Эккарта.....	37
<i>Глава 3. Группа перестановок</i>	39
3.1. Операции в группе перестановок, классы.....	39
3.2. Неприводимые представления, схемы и таблицы Юнга	41
3.3. Базисные функции неприводимых представлений	43
3.4. Сопряженное представление	45
<i>Глава 4. Непрерывные группы</i>	47
4.1. Компактные группы Ли	47
4.2. Группы Ли линейных преобразований.....	49
4.3. Алгебра Ли, трехмерная группа вращений	50
4.4. Неприводимые представления трехмерной группы вращений.....	53

Глава 5. Точечные группы	58
5.1. Операции в точечных группах	58
5.2. Дискретные аксиальные группы	60
5.3. Кубические группы, группы икосаэдра	61
5.4. Непрерывные аксиальные группы	63
Глава 6. Динамические группы	65
6.1. Инвариантные динамические группы	65
6.2. Неинвариантные динамические группы	66
Часть вторая. Качественная внутримолекулярная квантовая динамика	71
Глава 7. Идеология использования свойств симметрии внутренней динамики	73
7.1. Группы симметрии внутренней динамики	73
7.2. Значение анализа свойств симметрии	79
7.3. Об области работы точечной группы	83
7.4. Цепочка групп симметрии	87
7.5. Понятие координатного спина	89
7.6. Влияние численных методов на общую картину описания	92
7.7. Некоторые выводы	92
Глава 8. Внутренняя динамика жестких молекул	95
8.1. Нелинейные молекулы без центра инверсии	95
8.2. Нелинейные молекулы с центром инверсии	106
8.3. Линейные молекулы	112
8.4. Описание квазивырожденных вибронных состояний	119
8.5. Некоторые выводы	123
Глава 9. Молекулы с торсионными переходами обменного типа	127
9.1. Расширенные точечные группы, промежуточная конфигурация	127
9.2. Молекула метанола CH_3OH	132
9.3. Молекула этана C_2H_6	138
9.4. Молекулы комплексных гидридов LiBH_4 и NaBH_4	143
9.5. Молекулы диметилового эфира $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	150
9.6. Некоторые выводы	157
Глава 10. Молекулы с псевдowращениями обменного типа	158
10.1. Расширенные точечные группы	158
10.2. Молекула циклобутана C_4H_8	160
10.3. Молекулы типа XPF_4	168
10.4. Молекула пентафторида фосфора PF_5	172
10.5. Разделение внутренних движений	179
10.6. Некоторые выводы	182
Глава 11. Молекулы с переходами необменного типа между эквивалентными конфигурациями	183
11.1. Расширенные точечные группы	183
11.2. Молекула аммиака NH_3	186
11.3. Молекула перекиси водорода HOOH	190
11.4. Молекула гидразина N_2H_4	195
11.5. Некоторые выводы	204

<i>Глава 12.</i> О смысле приближения Борна — Оппенгеймера	205
12.1. Невырожденные электронные состояния	206
12.2. Вырожденные электронные состояния	207
12.3. Внутренняя геометрическая симметрия гамильтониана	209
12.4. Определение вращательного движения	215
12.5. Выделение физически значимых состояний	217
12.6. Методы симметрии во внутримолекулярной динамике	221
12.7. Геометрическая симметрия и определения нежестких движений	224
12.8. Ядерные статистические веса	227
12.9. Некоторые выводы	228
<i>Глава 13.</i> Молекулы с переходами обменного и необменного типов между эквивалентными конфигурациями	232
13.1. Расширенные точечные группы	232
13.2. Молекула метанола CH_3OH	236
13.3. Молекула метиламина CH_3NH_2	242
13.4. Молекула циклопентана C_5H_{10}	247
13.5. Некоторые выводы	251
<i>Глава 14.</i> О построении расширенных точечных групп	252
14.1. Димер фтористого водорода $(\text{HF})_2$	252
14.2. Ионные комплексы AgH_3^+ и AgD_3^+	257
14.3. Карбокатион C_2H_3^+	263
14.4. Некоторые выводы	272
<i>Глава 15.</i> Нежесткие молекулярные системы с непрерывными аксиальными группами симметрии	273
15.1. Система типа HCN/HNC	274
15.2. Комплексы типа XCO	277
15.3. Нежесткая молекула воды H_2O	278
15.4. Некоторые выводы	284
<i>Глава 16.</i> Молекулы с различными изомерными формами в одном электронном состоянии	285
16.1. Искаженная молекулярная система	285
16.2. Молекула метанола CH_2DOH	287
16.3. Молекула этана $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$	290
16.4. Молекула этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	294
16.5. Молекула циклобутана-1,1- d_2	299
16.6. Молекула тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	307
16.7. Некоторые выводы	318
<i>Глава 17.</i> Молекулы с различными изомерными формами в разных электронных состояниях	320
17.1. Молекула формальдегида H_2CO	320
17.2. Молекула этилена CH_2-CD_2	327
17.3. Некоторые выводы	338

<i>Глава 18. Алгебраические модели глобального описания спектра молекулы</i>	340
18.1. Жесткая молекула воды H_2O	341
18.2. Нежесткая молекула метанола CH_3OH	345
18.3. Нежесткая молекула воды H_2O	349
18.4. Некоторые выводы.....	352
<i>Глава 19. Описание эффектов Зеемана и Штарка</i>	354
19.1. Внешнее поле и симметрия стационарных состояний	354
19.2. Эффект Зеемана в случае жесткой молекулы	355
19.3. Эффект Зеемана в случае нежесткой молекулы.....	358
19.4. Эффект Штарка в случае жесткой молекулы	358
19.5. Эффект Штарка в случае нежесткой молекулы	363
19.6. Некоторые выводы.....	367
<i>Глава 20. Дополнительные вопросы описания внутримолекулярной динамики</i>	369
20.1. Нежесткая молекула триметилборана $B(CH_3)_3$	369
20.2. Сверхтонкие взаимодействия в молекуле метана CH_4	384
20.3. Эффекты нарушения четности в молекулах со стереоизомерией	386
20.4. Эффекты нарушения четности в молекулах без стереоизомерии	388
20.5. Некоторые выводы.....	390
<i>Заключение</i>	391
Приложения	393
Приложение I. Таблицы характеров групп перестановок $\pi_2 \div \pi_8$	393
Приложение II. Таблицы характеров точечных групп	396
Приложение III. Таблицы ядерных статистических весов	400
Приложение IV. Классификация нормальных колебаний жестких молекул	402
Приложение V. Действие направляющих косинусов на вращательные орты	404
<i>Указатель молекулярных систем</i>	405
<i>Литература</i>	406

Предисловие

Молекула является сложной многочастичной системой, при изолированном описании внутренней динамики которой в хорошем приближении можно пренебречь вкладами в гамильтониан, связанными со спинами ядер и электронов. Свойства симметрии чисто координатного гамильтониана определяются свойствами симметрии пространства и времени (внешняя симметрия), а также требованиями к перестановкам тождественных частиц (внутренняя симметрия). Однако при попытке решить уравнения движения с этим гамильтонианом методами теории возмущений неожиданно выясняется, что нужно дополнительно ввести для характеристики молекулы некоторую внутреннюю геометрическую группу симметрии. Это принципиальный момент, так как иначе вообще нельзя написать приближенные уравнения движения. При этом основным является приближение Борна — Оппенгеймера (БО) [1—3]. Именно в нем вводится понятие эффективного потенциала взаимодействия ядер в заданном электронном состоянии и, как следствие, понятие набора равновесных конфигураций, соответствующих минимумам этого потенциала.

С качественной точки зрения молекулы делятся на жесткие и нежесткие. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях адекватно представление об эффективном потенциале с одним минимумом, а в нежестких молекулах необходимо уже учитывать несколько таких минимумов, так как внутреннее движение включает переходы между ними. Достаточно давно стало понятно, что для жестких молекул в качестве дополнительной геометрической группы следует выбрать точечную группу их единственной равновесной конфигурации, включающей по определению [4, 5] все геометрические элементы симметрии данной структуры как целого. Традиционно считается, что эта группа и основанные на ней выводы являются следствием приближения БО. То есть только в этом приближении можно говорить о некоторой геометрической структуризации внутреннего движения. Но даже для данного простейшего случая до сих пор остается открытым вопрос об области применимости точечной группы, и в литературе имеется два существенно разных ответа на него. Так, согласно [4, 5] эта группа характеризует полное (электронно-колебательно-вращательное) внутреннее движение при достаточно малых отклонениях от положения равновесия. Однако понятие достаточно малого отклонения является весьма неопределенным. В то же время в [6—8] полагается, что точечная группа описывает симметрию только колебательного и электронного движений, но неприменима к вращательному и, следовательно, к полному внутреннему движению. В результате анализ полного движения проводится на основе так называемой полной ядерной перестановочно-инверсионной (или *CNPI*) группы [6, 8]. Такие противоречия в статусе эмпирически вводимых точечных групп связаны с отсутствием определенной точки зрения на их природу. Поэтому очень важное положение книги — утверждение, что эти группы являются неявными или динамическими инвариантными группами симметрии строгой задачи о внутреннем коорди-

натном движении. Хотя сейчас даже не видно, как получить такую группу из исследования уравнений строгой координатной динамики, можно логически обосновать это положение на основе анализа наблюдаемых свойств молекулярной системы. Интересно, что следствием такой точки зрения стало серьезное изменение некоторых общих представлений о молекулярной системе.

1. Характерное свойство молекулярной системы — наличие вращательного движения системы как целого. Это означает, что она представляет собой некоторую структуру («микроструктуру»), внутренние движения частиц которой являются принципиально коллективными. Симметрия данной структуры и характеризуется неявной геометрической группой. Оказывается, ввести в описание само понятие структуры молекулярной системы удается только в приближении БО. При этом правильное конфигурационное пространство коллективных движений строится отдельно в каждом электронном состоянии. Другими словами, делается переход к области описания, ограниченной одним электронным состоянием. Для такой ограниченной области неявная симметрия заменяется аналогичной ей явной симметрией.

2. Решение задачи о дискретном спектре молекулярной системы принципиально опирается на теорию возмущений и при аналитическом и при численном подходе. Дело в том, что только с помощью приближения БО удается сформулировать условия выделения физически значимых решений дискретного спектра коллективных внутренних движений на фоне очень большого числа формальных решений. Именно для этого делается переход от задачи с неявной симметрией к задаче уже с явной симметрией в одном заданном электронном состоянии. Поскольку необходимо позаботиться о правильном выборе явной симметрии, возникает проблема эмпирического поиска геометрической группы. Для жестких молекулярных систем в невырожденных электронных состояниях такая группа является точечной группой их единственной равновесной конфигурации. Но симметрия данной конфигурации является элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это часто утверждается, и только в указанном простейшем случае эти две симметрии совпадают.

3. При решении методами теории возмущений уравнения Шредингера, описывающего дискретный спектр молекулярной системы, строится цепочка вложенных друг в друга (все более грубых) моделей до тех пор, пока не становится возможным точное решение модельной задачи. Одновременно возникает цепочка характеризующих эти модели групп симметрии. Основные трудности решения связаны с декларативностью рядов теории возмущений, описывающих переходы между соседними моделями. Не только неизвестны их свойства, но часто невозможно корректно вычислить даже низшие поправки. При этом необходимо еще учесть требования симметрии. Однако ситуация кардинально меняется, если рассматривать лишь свойства симметрии и переходы между моделями описывать сшивками по симметрии. Для этого в группах соседних моделей выделяются эквивалентные элементы, по отношению к которым волновые функции и операторы физических величин должны преобразовываться одинаковым образом. Другими словами, переходы между соседними моделями подчиняются определенным нетривиальным ограничениям на соответствия по типам симметрии. Преимущества такого подхода в первую очередь обусловлены тем, что сшивки являются строгими (!).

4. Описание внутренней динамики удастся получить исходя лишь из принципов симметрии с точностью до некоторых феноменологических констант, которые можно определить, например, из сравнения выводов теории с экспериментом. В данном подходе вообще не вводится в явном виде конфигурационное пространство квантовой системы и, как следствие, не рассматриваются в явном виде волновые функции от координат этого пространства. Но именно благодаря своим глубоким идеологическим и техническим отличиям он является в настоящее время единственно возможным для решения многих актуальных задач внутренней динамики молекул. Получаемые модели строго описывают все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия интересующих типов движения и приводят к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними. При этом важно, что корректность моделей ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики.

Изменение общих представлений касается, конечно, не только собственно молекулярной системы, но и целого ряда других физических систем, также требующих введения дополнительной внутренней геометрической группы для описания своих принципиально коллективных внутренних движений. Любопытно, что атом не относится к подобным системам, и именно поэтому у него отсутствует вращательное движение системы как целого.

Основная цель книги — систематическое изложение описания квантовой внутримолекулярной динамики на основе лишь принципов симметрии. В этом плане аналогов книга не имеет. По сравнению со вторым изданием [9] ее объем значительно вырос. Рассмотрен ряд новых вопросов, из которых выделим обсуждение принципиальной необходимости приближения БО для самой постановки задачи нахождения дискретного спектра молекулы путем решения стационарного уравнения Шредингера аналитическими и/или численными методами (глава 12); анализ нежестких молекулярных систем с непрерывными аксиальными группами симметрии (глава 15); описание эффектов Зеемана и Штарка (глава 19). Кроме того, переработано и расширено изложение вопросов, имеющих во втором издании. При этом важно, что в результате нетривиально пополнен круг изучаемых типов нежестких движений. В частности, добавлены анализы интересной динамики некоторых молекулярных комплексов и простейшего из карбокатионов, являющихся промежуточными молекулярными ионами многих химических реакций. Наконец, в главе 20 продемонстрированы возможности приложения развитых методов в таких областях, как анализ молекул с числом тождественных волчков больше двух, учет сверхтонких взаимодействий и эффектов нарушения четности.

Книга в первую очередь предназначена физикам, работающим в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии. При этом не предполагается знания читателем аппарата теории представлений групп, необходимого для применения методов симметрии в квантовой внутримолекулярной динамике, так как этому посвящена первая часть книги. Для более детального изучения почти всех затронутых здесь вопросов можно рекомендовать, например, [5, 10—12]. Серьезными исключениями являются только вопросы применения полупрямого произведения групп и динамических групп, которые можно найти в [7, 13]. Во второй части книги рассматривается современное состояние описания квантовой внутримолекулярной ди-

намики на основе лишь принципов симметрии. Число глав в этой части увеличилось до четырнадцати (вместо девяти во втором издании), причем изложение в значительной степени опирается на работы автора [14—18]. Предполагается, что читатель знаком хотя бы с основами аналитического описания внутримолекулярных движений. Различные вопросы из этой обширной области можно найти в [1—8]. Дополнительные ссылки даются по ходу изложения. Необходимый справочный материал содержат приложения. По сравнению со вторым изданием их количество увеличилось — добавлено приложение V «Действие направляющих косинусов на вращательные орты».

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить за поддержку его усилий в развитии методов теории симметрии профессоров Ю. С. Макушкина, А. М. Сергеева, Б. М. Смирнова и В. Г. Тютерева.

Литература к предисловию

1. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М. : Наука, 1973. 704 с.
2. *Браун П. А., Киселев А. А.* Введение в теорию молекулярных спектров. Л. : ЛГУ, 1983. 232 с.
3. *Берсукер И. Б., Полингер В. З.* Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М. : Наука, 1983. 336 с.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. М. : Наука, 1989. 768 с.
5. *Каплан И. Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М. : Наука, 1969. 408 с.
6. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М. : Мир, 1981. 453 с.
7. *Эллиот Дж., Добер П.* Симметрия в физике. В 2 т. М. : Мир, 1983. Т. 2. 412 с.
8. *Банкер Ф., Йенсен П.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М. : Мир, 2004. 764 с.
9. *Буренин А. В.* Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики. Н. Новгород : ИПФ РАН, 2006. 368 с.
10. *Хамермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М. : Мир, 1966. 588 с.
11. *Вигнер Е.* Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров. М. : ИЛ, 1961. 444 с.
12. *Гельфанд И. М., Минлос Р. А., Шапиро З. Я.* Представления группы вращений и группы Лоренца, их применения. М. : Физматгиз, 1958. 367 с.
13. *Барут А., Рончка Р.* Теория представлений групп и ее приложения. В 2 т. М. : Мир, 1980. Т. 2. 396 с.
14. *Буренин А. В.* Концепция цепочки групп симметрии в теории спектров молекул // УФН. 1993. Т. 163, № 3. С. 87—98.
15. *Буренин А. В.* Качественная внутримолекулярная квантовая динамика // УФН. 1999. Т. 169, № 6. С. 673—685.
16. *Буренин А. В.* Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики // УФН. 2002. Т. 172, № 7. С. 813—836.
17. *Буренин А. В.* О физическом смысле молекулярной точечной группы // УФН. 2006. Т. 176, № 8. С. 847—856.
18. *Буренин А. В.* О значении приближения Борна — Оппенгеймера во внутримолекулярной динамике // УФН. 2010. Т. 180, № 7. С. 745—757.