

СИММЕТРИЯ КВАНТОВОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А. В. Буренин

2-е издание, объем 368 стр., цена 120 руб.

заявки на книгу можно посылать по адресу: buran@appl.sci-nnov.ru

Предисловие

Часть первая. ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА

1. Основные понятия теории групп
 - 1.1. Групповые постулаты
 - 1.2. Подгруппа, прямое произведение групп, изоморфизм и гомоморфизм
 - 1.3. Смежные классы, полупрямое произведение групп
 - 1.4. Классы сопряженных элементов
2. Основные понятия теории представлений групп
 - 2.1. Линейные векторные пространства
 - 2.2. Операторы в конфигурационном и функциональном пространствах
 - 2.3. Представления групп
 - 2.4. Характеры, разложение приводимых представлений
 - 2.5. Прямое произведение представлений, симметрическая степень
 - 2.6. Коэффициенты Клебша – Гордана
 - 2.7. Построение базисных функций неприводимых представлений
 - 2.8. Неприводимые тензорные операторы, теорема Вигнера – Эккарта
3. Группа перестановок
 - 3.1. Операции в группе перестановок, классы
 - 3.2. Неприводимые представления, схемы Юнга и таблицы Юнга
 - 3.3. Построение базисных функций неприводимых представлений
 - 3.4. Сопряженное представление
4. Непрерывные группы
 - 4.1. Компактные группы Ли
 - 4.2. Группы Ли линейных преобразований
 - 4.3. Алгебра Ли, трехмерная группа вращений
 - 4.4. Неприводимые представления трехмерной группы вращений
5. Точечные группы
 - 5.1. Операции в точечных группах
 - 5.2. Дискретные аксиальные группы
 - 5.3. Кубические группы, группы икосаэдра
 - 5.4. Непрерывные аксиальные группы
6. Динамические группы
 - 6.1. Инвариантные динамические группы
 - 6.2. Неинвариантные динамические группы

Часть вторая. КАЧЕСТВЕННАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА

7. Идеология использования свойств симметрии внутренней динамики
 - 7.1. Группы симметрии внутренней динамики
 - 7.2. Значение анализа свойств симметрии
 - 7.3. Об области работы точечной группы
 - 7.4. Цепочка групп симметрии
 - 7.5. Понятие координатного спина
 - 7.6. Влияние численных методов на общую картину описания
 - 7.7. Некоторые выводы
8. Внутренняя динамика жестких молекул
 - 8.1. Нелинейные молекулы без центра инверсии
 - 8.2. Нелинейные молекулы с центром инверсии
 - 8.3. Линейные молекулы

- 8.4. Описание квазивырожденных вибронных состояний
- 8.5. Некоторые выводы
- 9. Молекулы с нежесткими переходами обменного типа
 - 9.1. Расширенные точечные группы, промежуточная конфигурация
 - 9.2. Молекулы с торсионными переходами
 - 9.3. Циклические молекулы с переходами типа псевдовращение
 - 9.4. Учет неэквивалентных промежуточных конфигураций
 - 9.5. Учет эквивалентных промежуточных конфигураций
 - 9.6. Разделение внутренних движений
 - 9.7. Некоторые выводы
- 10. Молекулы с нежесткими переходами необменного типа между эквивалентными конфигурациями
 - 10.1. Расширенные точечные группы
 - 10.2. Молекула аммиака NH_3
 - 10.3. Молекула перекиси водорода $HOOH$
 - 10.4. Молекула гидразина N_2H_4
 - 10.5. Некоторые выводы
- 11. О смысле приближения Борна-Оппенгеймера
 - 11.1. Невырожденные электронные состояния
 - 11.2. Вырожденные электронные состояния
 - 11.3. Преобразования точечной группы молекулы
 - 11.4. Ядерные статистические веса
 - 11.5. Об определении вращательного движения молекулы
 - 11.6. Некоторые выводы
- 12. Молекулы с переходами обменного и необменного типа между эквивалентными конфигурациями
 - 12.1. Расширенные точечные группы
 - 12.2. Молекула метанола CH_3OH
 - 12.3. Молекула циклопентана C_5H_{10}
 - 12.4. Некоторые выводы
- 13. Молекулы с различными изомерными формами в одном электронном состоянии
 - 13.1. Искривленная молекулярная система
 - 13.2. Молекулы с торсионными переходами
 - 13.3. Циклические молекулы с переходами типа псевдовращение
 - 13.4. Некоторые выводы
- 14. Молекулы с различными изомерными формами в разных электронных состояниях
 - 14.1. Молекула формальдегида H_2CO
 - 14.2. Молекула этилена CH_2CD_2
 - 14.3. Некоторые выводы
- 15. Алгебраические модели глобального описания спектра молекулы
 - 15.1. Жесткие молекулы
 - 15.2. Нежесткие молекулы
 - 15.3. Некоторые выводы

Заключение

Приложения

- I. Таблицы характеров групп перестановок $\pi_2 \div \pi_8$
- II. Таблицы характеров точечных групп
- III. Таблицы ядерных статистических весов
- IV. Классификация нормальных колебаний жестких молекул

Указатель молекулярных систем

Список литературы

Предисловие

Молекула является сложной многочастичной системой, при изолированном описании внутренней динамики которой в хорошем приближении можно пренебречь вкладом в гамильтониан, связанными со спинами ядер и электронов. Свойства симметрии чисто координатного гамильтониана определяются свойствами симметрии пространства и времени (внешняя симметрия), а также требованиями по отношению к перестановкам тождественных частиц (внутренняя симметрия). Однако при попытке решить уравнения движения с этим гамильтонианом методами теории возмущений (в настоящее время это единственно реальный путь и при аналитическом, и при численном подходе) 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. 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 важным положением книги является утверждение, что эти группы являются неявными или динамическими инвариантными группами симметрии строгой задачи о внутреннем координатном 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 является серьезное изменение некоторых общих представлений о молекулярной системе:

1. Так как невозможно получить строгое описание внутренней координатной динамики, необходимо позаботиться о переносе ее качественных свойств на приближенные модели. Именно поэтому возникает проблема эмпирического поиска геометрической группы. Для жестких молекул в невырожденных электронных состояниях эта группа является точечной группой их единственной равновесной конфигурации. Но симметрия последней является лишь элементарным следствием симметрии внутренней динамики, а не наоборот, как это традиционно утверждается, и только в указанном простейшем случае эти две симметрии совпадают.

2. В каждом связанном электронном состоянии возникает динамическая структура, характеризующаяся геометрической группой, что приводит к коллективизации всех внутренних движений. Признаком такого поведения микросистемы является наличие у нее вращательного спектра, связанного с вращением как целого образовавшейся структуры.

3. Для описания внутренней динамики методами теории возмущений требуется не просто знать геометрическую группу, а уметь решать задачу о свойствах в этой группе для базисных ортов функционального пространства интересующих нас типов движения и заданных в этом пространстве операторов физических величин, включая и гамильтониан. Для жестких молекул ответ эмпирически подобран, что позволяет даже не обращать внимания на физический смысл появления дополнительной группы. Ситуация радикально меняется в случае нежестких молекул. Для них геометрическая симметрия внутренней динамики не задается точечными группами нескольких имеющихся равновесных конфигураций и возникает задача поиска этой симметрии. Другой задачей является разделение различных типов движений в рамках геометрической группы. Эти обстоятельства подчеркивают первичность методов симметрии в описании внутренней динамики.

4. Описание внутренней динамики удается 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 своей внутренней динамики методами возмущений. Любопытно, что атом не относится к подобным системам и именно поэтому он не имеет вращательного спектра.

Основная цель книги – систематическое изложение описания квантовой внутримолекулярной динамики на основе лишь принципов симметрии. В этом плане аналогов книга не имеет. По сравнению со своим первым изданием [9] ее объем значительно вырос. Рассмотрен целый ряд новых вопросов, из которых необходимо, пожалуй, выделить изменения в традиционной трактовке приближения БО во внутримолекулярной динамике, доказательство эквивалентности действия преобразований точечной группы на неравновесную конфигурацию молекулы перестановкам ее тождественных ядер (глава 11), и построение методами симметрии строгих алгебраических моделей глобального описания спектров молекул (глава 15). Расширено существенно изложение вопросов, имеющих в первом издании. При этом важно, что в результате нетривиально пополнен круг изучаемых типов нежестких движений. В частности, добавлены анализы весьма интересной динамики в циклических молекулах с псевдовращением и в нежестких комплексных гидридах.

Книга в первую очередь предназначена физикам, работающим в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии. При этом у читателя не предполагается знания аппарата теории представлений групп, необходимого для применения методов симметрии в квантовой внутримолекулярной динамике, так как ему посвящена первая часть книги, в которую по сравнению с первым изданием внесены некоторые дополнения. Для более детального изучения почти всех затронутых здесь вопросов можно рекомендовать, например, монографии [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 динамики на основе лишь принципов симметрии. Число глав в этой части увеличилось до девяти (вместо четырех в первом издании), причем рассмотрение в значительной степени опирается на авторские работы [14–17]. Считается, что читатель знаком хотя бы с основами аналитического описания внутримолекулярных движений. Изложение различных вопросов из этой обширной об-

ласти имеется в [1-8]. Приложения содержат справочный материал для использования стандартных табулированных групп симметрии. По сравнению с первым изданием расширено приложение I и добавлено приложение IV о классификации нормальных колебаний жестких молекул.

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.

Список литературы к предисловию

1. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
2. Браун П. А., Киселев А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Ленинград: ЛГУ, 1983.
3. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
5. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. М.: Наука, 1969.
6. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
7. Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике. т. 2, М.: Мир, 1983.
8. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 2004.
9. Буренин А.В. Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики. Н.Новгород, ИПФ РАН, 2003.
10. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: Мир, 1966.
11. Вигнер Е. Теория групп. М.: ИЛ, 1961.
12. Гельфанд И. М., Минлос Р. А., Шапиро З. Я. Представления группы вращений и группы Лоренца. М.: Физматгиз, 1958.
13. Барут А., Рончка Р. Теория представлений групп и ее приложения. т. 2, М.: Мир, 1980.
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, 813–836.
17. Буренин А. В. О физическом смысле молекулярной точечной группы// УФН, 2006, т.176, №8, с.847-856.