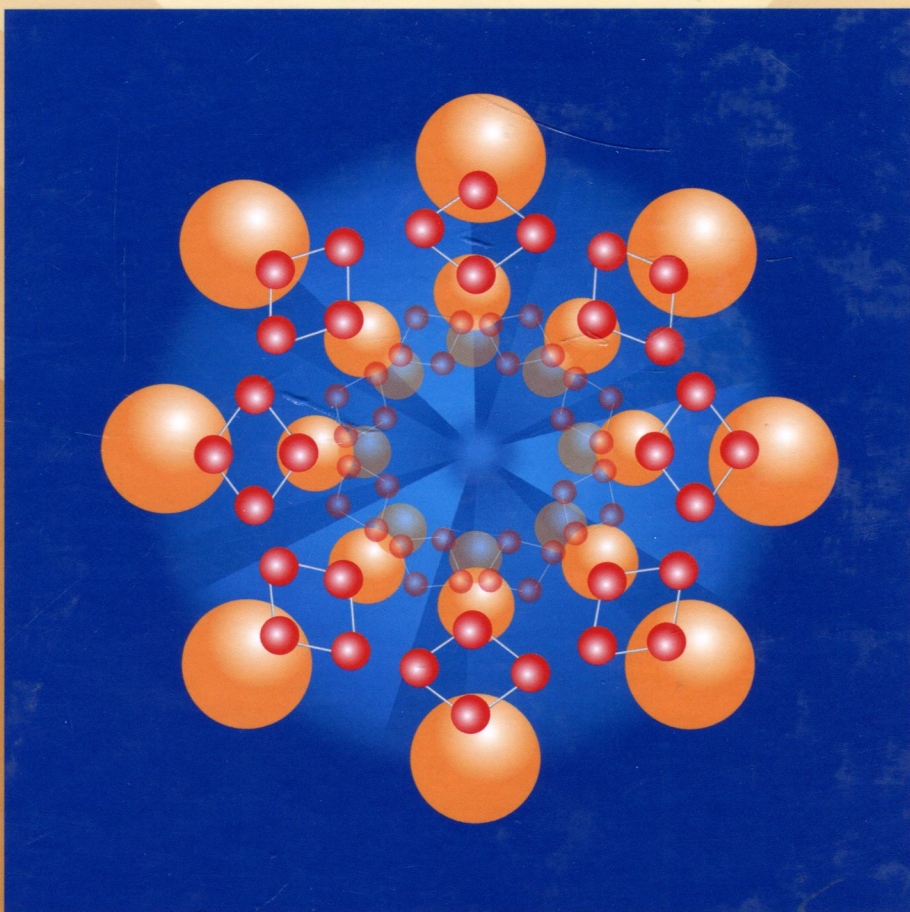




А. В. Буренин

**Симметрия квантовой
внутримолекулярной
динамики**



Нижний Новгород
2021

Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики
Российской академии наук

А. В. Буренин

**СИММЕТРИЯ
КВАНТОВОЙ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ДИНАМИКИ**

*Издание четвертое,
переработанное и дополненное*

Нижний Новгород
ИПФ РАН
2021

УДК 539.19
ББК 22.314
Б91

Издано по решению редакционно-издательского совета
ФИЦ Институт прикладной физики РАН

Рецензенты:

доктор физико-математических наук **Г. М. Жислин**,
доктор физико-математических наук **В. И. Перевалов**,
доктор физико-математических наук **В. И. Стариков**

Буренин, Александр Валентинович.

Б91 Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики / А. В. Буренин ;
Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Рос-
сийской академии наук. — Издание 4-е, перераб. и доп. — Нижний Новго-
род : ИПФ РАН, 2021. — 512 с.

ISBN 978-5-8048-0114-5

В монографии дается первое систематическое описание внутримолекулярной динамики на основе только принципов симметрии. В таком подходе вообще не вводится в явном виде конфигурационное пространство молекулярной системы и, как следствие, не выписываются в явном виде волновые функции от координат этого пространства. Но именно благодаря своим глубоким отличиям этот подход является единственно возможным для решения многих актуальных задач внутренней динамики молекул. Получаемые модели строго описывают все возможные в рамках заданной симметрии взаимодействия интересующих типов внутреннего движения и приводят к простой чисто алгебраической схеме расчета как положения уровней в энергетическом спектре, так и интенсивностей переходов между ними. То есть корректность моделей ограничивается лишь правильностью выбора симметрии внутренней динамики.

Четвертое издание существенно переработано и расширено с учетом полученных новых результатов в рассматриваемом подходе. Исправлены также замеченные погрешности.

Книга в первую очередь предназначена физикам, работающим в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии. При этом не предполагается знание читателем аппарата теории представлений групп, необходимого для применения методов симметрии, так как ему посвящена первая часть книги.

УДК 539.19
ББК 22.314

ISBN 978-5-8048-0114-5

© ИПФ РАН, 2021

© Буренин А. В., 2021

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
<i>Глава 5. Точечные группы</i>	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
<i>Глава 6. Динамические группы</i>	65
6.1. Инвариантные динамические группы	65
6.2. Неинвариантные динамические группы	66
Часть вторая. Качественная внутримолекулярная квантовая динамика	71
<i>Глава 7. Идеология использования свойств симметрии внутренней динамики</i>	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	91
7.7. Некоторые выводы	92
<i>Глава 8. Внутренняя динамика жестких молекул</i>	<i>95</i>
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
<i>Глава 9. Молекулы с торсионными переходами обменного типа</i>	<i>127</i>
9.1. Расширенные точечные группы, промежуточная конфигурация	127
9.2. Молекула метанола CH_3OH	132
9.3. Молекула этана $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$	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
<i>Глава 10. Молекулы с вращениями обменного типа двух тождественных плоских волчков</i>	<i>158</i>
10.1. Расширенные точечные группы	158
10.2. Молекула этилена C_2H_4	160
10.3. Молекула аллена C_3H_4	167
10.4. Некоторые выводы	175
<i>Глава 11. Влияние симметрии равновесной конфигурации на спектр нежесткой молекулы</i>	<i>177</i>
11.1. Расширенные точечные группы	177
11.2. Классификация уровней энергии молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$..	178
11.3. Операторы физических величин молекулы диметилацетилена $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$...	182
11.4. Некоторые выводы	187
<i>Глава 12. Молекулы с псевдовращениями обменного типа</i>	<i>189</i>
12.1. Расширенные точечные группы	189
12.2. Молекула циклобутана C_4H_8	191
12.3. Молекулы типа XPF_4	199
12.4. Молекула пентафторида фосфора PF_5	203
12.5. Разделение внутренних движений	210
12.6. Некоторые выводы	213
<i>Глава 13. Молекулы с переходами необменного типа между эквивалентными конфигурациями</i>	<i>214</i>
13.1. Расширенные точечные группы	214
13.2. Молекула аммиака NH_3	216
13.3. Молекула перекиси водорода HOOH	221
13.4. Молекула гидразина N_2H_4	225
13.5. Некоторые выводы	234
<i>Глава 14. О смысле приближения Борна — Оппенгеймера</i>	<i>236</i>
14.1. Невырожденные электронные состояния	237
14.2. Вырожденные электронные состояния	238

14.3. Внутренняя геометрическая симметрия гамильтониана	240
14.4. Определение внутренних движений жесткой молекулы	246
14.5. Выделение физически значимых состояний	250
14.6. О методах описания без приближения Борна — Оппенгеймера	253
14.7. Методы симметрии во внутримолекулярной динамике	255
14.8. О двузначных волновых функциях координатных движений	258
14.9. Геометрическая симметрия и определения нежестких движений	262
14.10. Ядерные статистические веса	265
14.11. Некоторые выводы	266
<i>Глава 15. Молекулы с переходами обменного и необменного типов</i>	
<i> </i> между эквивалентными конфигурациями	270
15.1. Расширенные точечные группы	270
15.2. Молекула метанола CH_3OH	274
15.3. Молекула метиламина CH_3NH_2	280
15.4. Молекула циклопентана C_5H_{10}	285
15.5. Некоторые выводы	289
<i>Глава 16. О построении расширенных точечных групп</i>	290
16.1. Димер фтористого водорода $(\text{HF})_2$	290
16.2. Ионные комплексы AgH_3^+ и AgD_3^+	295
16.3. Карбокатион C_2H_3^+	301
16.4. Некоторые выводы	309
<i>Глава 17. Нежесткие молекулярные системы с непрерывными</i>	
<i> </i> аксиальными группами симметрии	311
17.1. Система типа HCN / HNC	312
17.2. Комплексы типа XCO	315
17.3. Нежесткая молекула воды H_2O	316
17.4. Некоторые выводы	322
<i>Глава 18. Молекулы с различными изомерными формами</i>	
<i> </i> в одном электронном состоянии	323
18.1. Искаженная молекулярная система	323
18.2. Молекула метанола CH_2DOH	325
18.3. Молекула этана $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$	328
18.4. Молекула этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	332
18.5. Молекула циклобутана-1,1- d_2	337
18.6. Молекула тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	344
18.7. Некоторые выводы	355
<i>Глава 19. Молекулы с различными изомерными формами</i>	
<i> </i> в разных электронных состояниях	357
19.1. Молекула формальдегида H_2CO	357
19.2. Молекула этилена CH_2-CD_2	364
19.3. Некоторые выводы	375
<i>Глава 20. Алгебраические модели глобального описания</i>	
<i> </i> спектра молекулы	377
20.1. Жесткая молекула воды H_2O	378
20.2. Нежесткая молекула метанола CH_3OH	382
20.3. Нежесткая молекула воды H_2O	386
20.4. Некоторые выводы	389

<i>Глава 21. Димер молекулы аммиака (NH₃)₂.....</i>	391
21.1. Классификация уровней энергии	391
21.2. Сравнение с анализом на основе MS-группы	396
21.3. Операторы физических величин при учете торсионного и обменного движений.....	397
21.4. Операторы физических величин при учете инверсионного движения.....	402
21.5. Некоторые выводы.....	409
<i>Глава 22. Нежесткая молекула изопропанола (CH₃)₂CHOH</i>	411
22.1. Классификация уровней энергии	411
22.2. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения гидроксила.....	419
22.3. Операторы физических величин при учете внутреннего вращения метильных волчков	423
22.4. Некоторые выводы.....	427
<i>Глава 23. Нежесткая молекула триметилборана B(CH₃)₃.....</i>	428
23.1. Классификация уровней энергии	428
23.2. Операторы физических величин	439
23.3. Некоторые выводы.....	444
<i>Глава 24. Описание эффектов Зеемана и Штарка</i>	446
24.1. Внешнее поле и симметрия стационарных состояний.....	446
24.2. Эффект Зеемана в случае жесткой молекулы	447
24.3. Эффект Зеемана в случае нежесткой молекулы	450
24.4. Эффект Штарка в случае жесткой молекулы	450
24.5. Эффект Штарка в случае нежесткой молекулы	455
24.6. Некоторые выводы.....	460
<i>Глава 25. Дополнительные вопросы описания внутримолекулярной динамики</i>	461
25.1. Сверхтонкие взаимодействия в молекуле метана CH ₄	461
25.2. Эффекты нарушения четности в молекулах со стереоизомерией.....	463
25.3. Эффекты нарушения четности в молекулах без стереоизомерии.....	465
25.4. Молекулы нитрометана CH ₃ NO ₂ и толуола CH ₃ C ₆ H ₅	467
25.5. Некоторые выводы.....	477
<i>Заключение</i>	478
Приложения	481
<i>Приложение I. Таблицы характеров групп перестановок $\pi_2+\pi_8$</i>	483
<i>Приложение II. Таблицы характеров точечных групп</i>	486
<i>Приложение III. Таблицы ядерных статистических весов</i>	490
<i>Приложение IV. Классификация нормальных колебаний жестких молекул</i>	492
<i>Приложение V. Действие направляющих косинусов на вращательные орты</i>	494
<i>Указатель молекулярных систем.....</i>	495
<i>Литература</i>	497