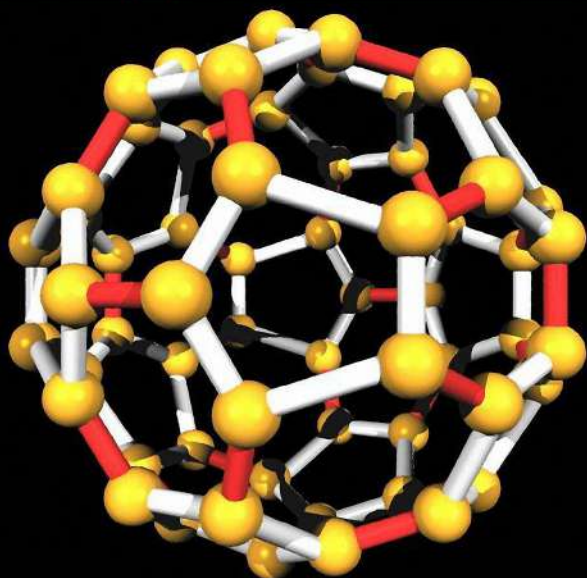


Кемеровский государственный университет

В.И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур
Л. В. Кузьмина

СИММЕТРИЯ В ХИМИИ

Учебное
пособие



Кемерово
2013

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кемеровский государственный университет»
Кафедра химии твердого тела

В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур

СИММЕТРИЯ В ХИМИИ

Учебное пособие

Кемерово 2013

ББК Г5я73+В315я73
УДК 544.121.2(075.8)
К 78

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Кемеровского государственного университета*

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН **Б. П. Адуев**; академик РАЕН, д-р хим. наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева **Т. Г. Черкасова**

Крашенинин, В. И.

К 78 Симметрия в химии: учебное пособие / В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2013. – 80 с.

ISBN 978-5-8353-1321-1

Учебное пособие разработано для магистрантов, обучающихся по направлению «Химия» по дисциплине «Симметрия в химии».

В структуру учебного пособия включены лекции по некоторым разделам квантовой химии, являющиеся наиболее актуальными согласно специфике преподавания данной дисциплины магистрантам химического факультета КемГУ.

ББК Г5я73+В315я73
УДК 544.121.2(075.8)

ISBN 978-5-8353-1321-1

© Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В.,
Газенаур Е. Г., 2013
© Кемеровский государственный
университет, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия от греческого слова *symmetria* – соразмерность. Понятие симметрия в “Кратком Оксфордском словаре” определяется как “Красота, обусловленная пропорциональностью частей тела или любого целого, равновесием, подобием, гармонией, согласованностью”. Симметрию молекул и кристаллов можно обсуждать количественно, что позволяет создать систему классификации молекул или кристаллов в соответствии с их симметрией. Классификация, однако, как бы полезна она ни была, не является конечной самоцелью. Такой количественный подход позволяет объяснить ряд свойств молекул без детальных расчетов, то есть дает возможность получения полезных заключений с минимальной затратой труда.

Количественное описание симметрии называется **теорией групп**, в которой рассматривается систематическое применение симметрии объекта в общем смысле.

Всегда были приверженцы мнения, что использование теории групп в квантовой механике необязательно. В определенном смысле это верно, поскольку теория групп сама построена из простейших алгебраических действий. Тем не менее затраты сил на изучение столь тонкого и сложного аппарата, как теория групп, быстро окупаются, поскольку позволяют внести простоту и общность в исследование сложных квантомеханических и химических систем.

Идеи теории групп возникли в математике еще в 1810 году. Прежде чем идея группы была сформулирована с ее сегодняшней ясностью, понадобилось около 100 лет. От Лагранжа (1771) через работы Руффини (1799) и Абеля (1824) к Эваристу Галуа (1830).

В работах Галуа введен сам термин “**группа**”, а также сформулирована идея группы.

Наиболее важная для исследования симметрии – **теория представлений** получила развитие лишь в 20-х годах прошлого века. Именно в эти годы физики создали **квантовую механику**. Важное значение симметрии для квантовой механики было установлено очень скоро в классических работах Вигнера (1931), Вейля (1928), Ван-дер-Вердена (1932).

Поскольку **квантовая химия**, как математическая основа теоретической химии, вышла из квантовой механики, то теория групп

«перекочевала» в квантовую химию, в которой молекулы можно рассматривать как объекты для исследования симметрии.

Чаще всего встречаются два варианта применения теории групп.

1. Если имеется набор *орбиталей* или математических функций, принадлежащих молекуле, то, используя теорию групп, можно построить линейные комбинации функций, отражающих симметрию молекул, например, предсказать формы *молекулярных орбиталей*, являющихся комбинацией *атомных орбиталей*. Перечислим некоторые возможности такого подхода:

а) определение *гибридных орбиталей*, участвующих в связывании атомов в молекуле;

б) определение, какая из атомных орбиталей в состоянии дать вклад в различные молекулярные орбитали;

в) определение числа и симметрии молекулярных орбиталей.

2. С помощью теории групп можно определить, какие квантовомеханические интегралы обращаются в нуль. Такие интегралы важны для:

а) определения разрешенности электронных переходов между энергетическими уровнями в молекулах;

б) определения интенсивности колебаний в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния [1,5,9].

Симметрия кристаллов рассматривается в рамках *трансляционной симметрии*. В данном пособии внимание будет уделено молекулам и точечной симметрии.

Данное учебное пособие явилось результатом курса лекций по «Симметрии в химии», читаемых для магистрантов на химическом факультете Кемеровского госуниверситета.

Также теоретический материал, изложенный в данном пособии, будет полезен для тех, кто начинает свое знакомство с симметрией молекул и кристаллов.

Авторы надеются, что учебное пособие будет удачным дополнением к существующей литературе по симметрии и теории групп.

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГРУПП

1.1. Правило для элементов, образующих абстрактную математическую группу

Для того, чтобы совокупность элементов образовала абстрактную математическую группу, должны выполняться следующие условия:

1. Для этой совокупности определен закон композиции (умножения), то есть закон, по которому любым двум элементам A и B , взятым в определенном порядке, единственным образом сопоставляется некоторый элемент C , принадлежащий также этой совокупности, называемый произведением элементов A и B ; $A \cdot B = C$. Те группы, в которых элементы коммутируют (переместительное свойство), то есть $A \cdot B = B \cdot A$ называются *абелевы*.

2. Это умножение должно обладать свойством ассоциативности, то есть должно выполняться равенство

$$(A \cdot B) \cdot D = A \cdot (B \cdot D) \quad (1.1)$$

для любых элементов совокупности.

3. Среди элементов совокупности имеется единичный элемент E , то есть такой, что равенство имеет место для любого элемента совокупности.

4. В совокупности элементов для любого элемента A имеется элемент F такой, что

$$A \cdot F = E. \quad (1.2)$$

Этот элемент F называется обратным к элементу A и является также элементом группы, то есть, если $A \in G$, то $F \in G$.

Из перечисленных свойств вытекают следующие следствия.

1. В группе имеется только один единичный элемент. И это просто показать. Положим в группе имеется два единичных элемента E и E^1 , то в силу третьего свойства будем иметь $E \cdot E^1 = E = E^1 \cdot E = E^1$, т. е. $E^1 = E$.

2. Если F – обратный элемент по отношению к A , то A будет обратным по отношению к F , то есть если $A \cdot F = E$, то $F \cdot A = E$.

Рассмотрим справедливость последнего соотношения. Умножая первое из этих равенств на F , получим

$$F \cdot A \cdot F = F. \quad (1.3)$$

Для элемента F , как и для всякого элемента группы G , в этой группе имеется обратный элемент F^{-1} равенство (1.4) на F^{-1} справа получим $F \cdot A \cdot F F^{-1} = F F^{-1}$, т. е. $F \cdot A = E$.

3. Для каждого элемента из группы существует только один обратный элемент. Допустим, что для элемента A в G имеется два обратных элемента F и D , т. е. $A \cdot F = E$ и $A \cdot D = E$, откуда

$$A \cdot F = A \cdot D. \quad (1.4)$$

Умножим равенство (1.4) слева на A^{-1} и получим $F = D$

4. Если $C = A \cdot B$, то $C^{-1} = A^{-1} \cdot B^{-1}$ в силу ассоциативности умножения в группе $A \cdot E = E \cdot A$.

Отметим, что знак умножения в разных группах может иметь различную природу и редко соответствует арифметическому, что будет показано в следующем параграфе.

Если число элементов в группе, **конечно**, то группа называется **конечной**, в противном случае – **бесконечной**.

Число элементов конечной группы h называют **порядком группы**. В обозначении группы h ставится как индекс: G_h .

1.2. Примеры групп

1. Числа 1 и -1 составляют группу, где групповое умножение соответствует арифметическому. Таблица умножения выглядит:

G_2	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

Очевидно, что единичным элементом является 1.

2. Числа 1, $-1, i, -i$ также составляют группу, где единичный элемент 1, а групповое умножение также как и в первом случае, арифметическое.

3. Совокупность всех целых чисел вместе с нулем образует бесконечную группу. В качестве группового умножения – арифметическое сложение. Единичным элементом в этой группе будет ноль. Обратным элементом для A будет $-A$. Очевидно эта группа **абелева**.

4. Совокупность всех рациональных чисел, за исключением нуля, образуют группу с операцией умножения, совпадающей с операцией арифметического умножения.

Единичным элементом является единица. Это также *бесконечная абелева группа*.

G_4	1	-1	ι	$-\iota$
1	1	-1	ι	$-\iota$
-1	-1	1	$-\iota$	ι
ι	ι	$-\iota$	-1	1
$-\iota$	$-\iota$	ι	1	-1

5. Совокупность векторов n-мерного линейного пространства образует *группу*.

Групповым умножением является сложение векторов; *единичным элементом* будет нулевой вектор.

Обратным элементом для вектора $\vec{\alpha}$ будет $-\vec{\alpha}$ – обратный вектор.

Группы симметрии молекул или *точечные* группы, состоят из некоторых ортогональных преобразований трехмерного пространства.

6. Группа перестановок N символов, например, координат N тождественных частиц. Это конечная группа порядка $N!$

Элемент группы перестановок записывается в виде

$$P_i = \left| \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & \rightarrow & N \\ P_1 & P_2 & P_3 & \rightarrow & P_N \end{array} \right|,$$

где верхняя строка – это номер места. Нижняя строка – это объекты перестановки.

Группы перестановок обозначают π_n .

Для примера ограничимся тремя объектами перестановок: 1, 2, 3. Тогда порядок группы равен $n=3!=6$. Единичный элемент записывается в виде

$$P_1 = \left| \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{array} \right|.$$

Все остальные элементы получаются при перестановке местами чисел в нижней строке, например:

$$P_2 = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{vmatrix}.$$

Рассмотрим, в чем заключается операция группового умножения? Вычислим результат умножения $P_2 \cdot P_3$.

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{vmatrix}.$$

Рассматриваем второй сомножитель (P_3) и читаем:

- на первом месте в результате стоит то, что стоит на втором месте в $P_2(3)$;
- на втором месте стоит то, что стоит на первом месте в $P_2(1)$.
- на третьем месте в $P_2(2)$.

Группы симметрии кристаллов, или пространственные группы, состоят из конечного числа ортогональных преобразований, из дискретных сдвигов (*трансляций*) и произведения этих преобразований.

Перечисленные группы не исчерпывают всех групп, находящих применение в математике, физике, химии.

1.3. Таблицы умножения для группы

Группа полностью и единственным образом определена, если есть полный перечень всех элементов конечной группы, если известны все произведения элементов группы.

Эта информация может быть представлена с помощью таблицы умножения (*закон композиции группы*). *Число элементов в группе* (h), как отмечалось выше, является *порядком группы* h .

Таблица умножения для группы имеет h столбцов и h строк.

Чтобы представить правила теории групп сначала выделим группу третьего порядка, состоящую из элементов единичного E и абстрактных A и B . Каждый результат умножения является умножением элемента столбца на элемент строки.

Поскольку в большей части групп умножения не является коммутативным, то установим следующее правило (*порядок умножения*).

Сначала пишем элемент столбца, затем элемент строки, как это показано ниже.

G_3	E	A	B
E			
A			
B		$B \cdot A$	

Каждый из исходных h элементов группы должен встречаться и в столбце и в строке только один раз.

Ни одна строка и ни один столбец не могут быть одинаковыми.

Поскольку E коммутирует со всеми элементами группы, то можно заполнить первую строку и первый столбец в таблице умножения

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

Для последующего действия – заполнения таблицы – следует вспомнить пункт 4 в п. 1.1, то есть у каждого элемента группы существует обратный, так что $A \cdot A^{-1} = E$.

Положим обратным элементом к A является A .

Попытаемся заполнить таблицу.

G_3	E	A	B
E	G_3	A	B
A	A	E	
B	B		

Тогда во второй столбец нужно записать **B**, но этот элемент уже есть в третьем столбце.

Поэтому есть только один вариант: $A^{-1}=B$.

В этом случае таблица умножения будет выглядеть в следующем виде.

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

И это единственный вариант заполнения таблицы умножения для группы из трех элементов.

Теми же правилами воспользуемся для построения таблицы умножения группы четвертого порядка.

G_4	E	A	B	C
E				
A				
B				
C				

Снова заполняем первый столбец и строку в соответствии с пунктом 3 из п. 1.1

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A			
B	B			
C	C			

Положим, что для элемента **A** обратным элементом является **B** и $A \cdot B = B \cdot A = E$, тогда таблицу можно дополнить:

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A		E	
B	B	E		
C	C			

Тогда **A** может равняться только **C**, поскольку в нижней строке этот элемент уже есть, тогда

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	C	E	
B	B	E		
C	C			

Остается заполнить **A·C** и это только **B**, и **C·A = B**

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	C	E	B
B	B	E		
C	C			

Очевидно, заполнить такую таблицу можно одним только способом

G_4^1	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	C	E	B
B	B	E	C	A
C	C	B	A	E

Мы исходим из того, что $A^{-1} = B$ и согласно таблице умножения получим: $C = C^{-1}$; $B^{-1} = A$. Теперь положим, что $A^{-1} = A$; $B = B^{-1}$; $C = C^{-1}$, тогда таблица умножения будет иметь следующий вид

G_4^2	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	C	E	B
B	B	E	C	A
C	C	B	A	E

Конечно, можно записать еще одну таблицу умножения, где ни в столбце и в строке не появляются одни и те же элементы

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	A	E
C	C		E	A

Но такое заполнение противоречит следствию 3 из п. 1.1, поскольку в этом случае, согласно таблице умножения следует записать

$$A = A^{-1}, B = B^{-1}, C = B^{-1}.$$

1.4. Некоторые определения

1. Подгруппа. Часть элементов группы G с элементом E сами по себе образуют группу с тем же законом композиции, называют подгруппой группы G .

Оставшаяся часть группы не может образовать подгруппу, поскольку не содержит E .

2. Порядок элемента. Пусть имеем конечную группу. Составим последовательность различных степеней элемента A :

$$A, A^2, A^3 \dots A^h, A^{h+1} \dots \quad (1.5)$$

Так как группа конечна, то члены этой последовательности будут повторяться регулярно. Пусть повторение начинается с элемента A^{k+1} :

$$A^{k+1} \quad (1.6)$$

Из определения единичного элемента (1.1) следует, что $A^k = E$.

Таким образом, в конечной группе элементов всегда можно выделить совокупность элементов, являющихся степенями одного и того же элемента группы:

$$A, A^2, A^3 \quad (1.7)$$

Число h — называется *порядком элемента в группе G* .

Множество (1.7) образует группу порядка h , называемую *периодом или циклом элемента A* .

Группы, элементами которого являются только степени одного элемента, называются *циклическими*.

Элементы циклических групп, очевидно, коммутируют друг с другом, поэтому *циклические группы* являются абелевыми.

3. Изоморфизм. Это еще одно очень важное определение, которое лежит в основе теории представлений.

Две группы F и G являются *изоморфными*, если они имеют одинаковые порядки и законы композиции, а также их элементы и произведения их элементов взаимно однозначны.

4. Формально это можно записать:

$$\begin{array}{ccc} F_n & & G_n \\ f_1 & \leftrightarrow & g_1 \\ f_2 & \leftrightarrow & g_2 \\ & \text{и} & \\ f_1 \cdot f_2 & \leftrightarrow & g_1 \cdot g_2 \\ f_3 \cdot f_4 & \leftrightarrow & g_3 \cdot g_4 \end{array}$$

Взаимно однозначное соответствие произведений элементов двух групп вытекает из того, что в результате произведения получаются элементы, принадлежащие этим группам, а группы имеют одинаковые композиции.

1.5. Классы элементов. Преобразование подобия

Элементы группы можно подразделить и на меньшие совокупности, используя преобразования подобия.

Если A , B и X принадлежат одной и той же группе и выполняется равенство:

$$B = X^{-1} \cdot A \cdot X, \quad (1.9)$$

то говорят, что B и A *сопряжены*.

Существует три важных свойства сопряжения.

1. Каждый элемент сопряжен сам с собой. Если выбрали элемент A , то в группе можно найти хотя бы один элемент, для которого можно написать $A = X^{-1} \cdot A \cdot X$.

2. Если A сопряжен с B , тогда B сопряжен с A .

3. Если A сопряжен с B и C , то B и C сопряжены.

Полный набор элементов, каждый из которых сопряжен с любым другим, называется *классом группы*.

Порядок каждого класса (количество элементов в классе) должен быть целочисленным делителем порядка группы.

Чтобы определить класс начинаем с одного элемента, выведем все его преобразования подобия, и будем повторять эту процедуру пока элементы группы не будут разбиты на классы.

Единичный элемент E сам по себе будет составлять класс порядка единицы: $E^{-1} \cdot E \cdot E = E$.

Продemonстрируем эту процедуру на примере группы G_6^1 :

G_6^1	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Разработаем все преобразования подобия элемента A .

$$E^{-1} \cdot A \cdot E = A.$$

$$A^{-1} \cdot A \cdot A = A.$$

Эти два равенства очевидны и не требуют комментариев.

$$B^{-1} \cdot A \cdot B = C.$$

В этом случае обращаемся к таблице:

$$B^{-1} = B; B \cdot A = F; F \cdot B = C.$$

Аналогично можно получить и остальные равенства.

$$C^{-1} \cdot A \cdot C = B,$$

$$D^{-1} \cdot A \cdot D = C,$$

$$F^{-1} \cdot A \cdot F = B.$$

И так определили, что **A**, **B** и **C** сопряжены друг с другом и образуют класс порядка 3. Далее найдем все элементы, которые не сопряжены с элементом **A**.

Например, возьмем элемент **D** и напишем для него преобразования подобия:

$$\mathbf{E}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{D},$$

$$\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{F}.$$

Во втором равенстве $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}$ и $\mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{F}$ (согласно таблице умножения). Аналогично

$$\mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{F},$$

$$\mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{F},$$

$$\mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{D},$$

$$\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{D}.$$

Таким образом, определили, что в группе G_6 имеется три класса с набором элементов: **E**; **A**, **B**, **C**; **F**, **D** [1,2,3,9].

Смысл и значение преобразования подобия будет более понятен при рассмотрении групп симметрии (см. п. 2.3).

ГЛАВА 2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Представления о симметрии используются в области химической реакционной способности, электронной структуры, спектроскопии молекул. В начале этой главы запишем несколько необходимых определений.

1. Молекула обладает симметрией, если она имеет несколько неразличимых ориентаций в пространстве.

2. **Точечная симметрия** имеет отношение к ряду операций, трансформирующих систему (молекулу) относительно общей точки, которая, как правило, оказывается центром масс и не меняет пространственных координат при всех операциях.

3. **Элементами симметрии** являются точка, линия, плоскость.

4. **Операция симметрии** – это действие (поворот, отражение, перенос), которое приводит к идентичному пространственному положению объекта (молекулы).

Операция симметрии может быть определена только по отношению к элементу симметрии, а существование элемента можно показать только при действии операции симметрии.

Операции симметрии образуют совокупность элементов математической группы и потому доступны теоретикогрупповому анализу.

2.1. Элементы симметрии

1. Центр инверсии (центр симметрии)

Система (молекула) имеет центр симметрии (i), если каждый объект (атом) при движении по прямой линии, проходящей через этот центр (точка в пространстве), встретит на равном расстоянии по другую его сторону такой же объект (атом).

Рассмотрим молекулу аммиака.

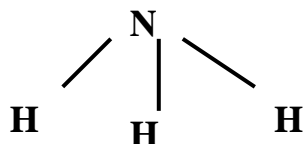


Рисунок 2.1. Центр симметрии в молекуле аммиака отсутствует

Нет такой точки, проходя через которую атом азота повстречает “себя”. Но в ионе гипонитрита такой центр есть (см. рисунок 2.2.).

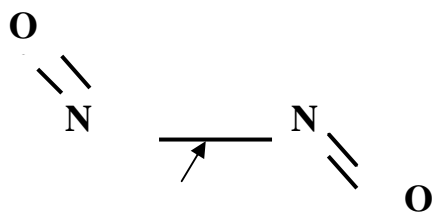


Рис. 2.2. Центр симметрии иона гипонитрита

В центре инверсии может находиться один атом.

Этому элементу соответствует операция симметрии – *инверсия*.

2. **Единичный элемент** соответствует операции тождественного преобразования, при котором с молекулой ничего не происходит.

Таким образом, если даже атомы помечены какими-либо значками, то в результате операции тождественного преобразования зарегистрировать изменения не удастся.

Этот элемент симметрии есть у всех молекул; обозначается он символом **E**.

3. **Ось вращения.**

Если молекулу можно повернуть на определенный угол вокруг некоторой оси и молекула совместится сама с собой, то говорят, что молекула обладает осью симметрии или собственной осью вращения. При этом угол поворота должен быть меньше 2π и кратным последнему.

Кратность n называется *порядком оси*, принятое обозначение которой, записывается в виде C_n .

Положительным вращением считается вращение по часовой стрелке. Операция симметрии (вращение вокруг собственной оси) называется *собственное вращение*.

Рассмотрим ось, проходящую через центр атома бора в плоской молекуле BCl_3 и перпендикулярной плоскости молекулы. При вращении вокруг этой оси через каждые 120° можно получить эквивалентные ориентации молекулы в пространстве.

С учетом начальной ориентации имеем три эквивалентные ориентации (см. рисунок 2.3).

Порядок оси определяется следующим образом.

Угол полного поворота (360°) делим на минимальный угол поворота вокруг оси, когда молекула совмещается сама с собой. В данном случае, очевидно, порядок оси равен 3. Такой оси соответствуют две операции симметрии; они обозначаются C_3 (поворот на 120°) и C_3^2 (поворот на 240°). Поворот на 360° не является операцией симметрии, как и ось C_1 , не является элементом симметрии.

Таким образом, минимальный угол поворота, когда молекула совмещается сама с собой равен $\frac{2\pi}{n}$.

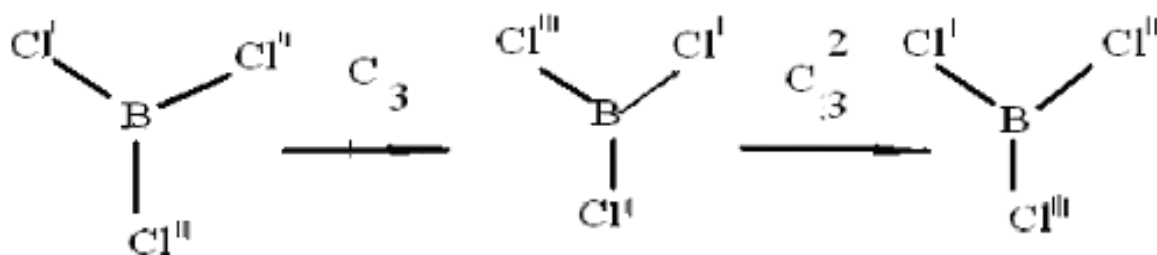


Рис. 2.3. Результаты вращения вокруг оси третьего порядка молекулы BCl_3

Часто в литературе поворот на 240° обозначают как C_3^- , поскольку поворот вокруг оси C_3 на 120° против часовой стрелки соответствует повороту вокруг нее на 240° по часовой стрелке.

В этой молекуле не одна ось вращения. Оказывается, если через каждый атом хлора и атом брома провести линию, то это будут оси симметрии второго порядка (см. рисунок 2.4).

Наличие оси вращения порядка n говорит о существовании n операций: $C_n, C_n^2, C_n^3, C_n^4 \dots C_n^n$. Операция C_4^2 эквивалентна операции C_2 , операция C_6^2 - операции C_3 , а операция C_n^n есть операция тождественного преобразования.

Ось вращения высшего порядка называется **главной осью**.

Если все оси C_n эквивалентны, то за главную ось можно выбрать любую из них.

Принято привязывать молекулу и ее элементы к декартовой системе координат, причем в дальнейшем будет использоваться правосторонняя система координат, которая выглядит как показано на рисунке 2.5 (на рисунке 2.6 показана левосторонняя система координат).

В правосторонней системе координат поворот от **Y** к **X** считается положительным.

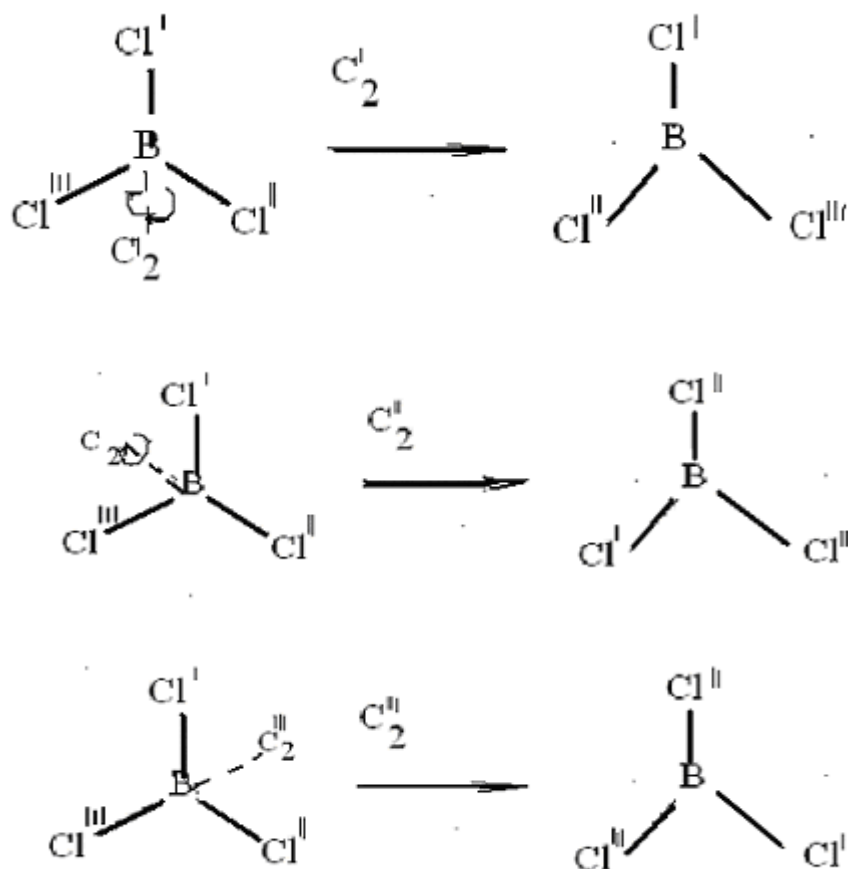


Рис. 2.4. Результаты вращения вокруг трех осей второго порядка молекулы BCl_3

Если у молекулы имеется только одна ось симметрии, то ее совмещают с осью **Z**.

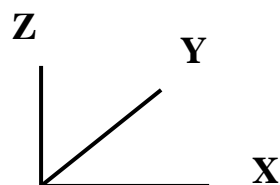


Рис. 2.5. Правосторонняя система координат

Если молекула имеет несколько осей одного порядка, то за главную ось принимают ту, которая проходит через наибольшее количество атомов.

Если молекула плоская и ось **Z** лежит в плоскости молекулы, то за ось **X** выбирается ось перпендикулярная плоскости молекулы, например, молекулы H_2O (рисунок 2.7).

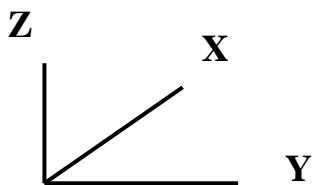


Рисунок 2.6. Левосторонняя система координат

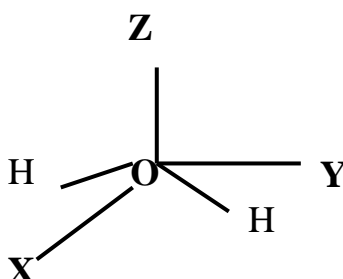


Рис. 2.7. Расположение молекулы воды в декартовых координатах

Если молекула плоская и ось **Z** перпендикулярна ее плоскости, то ось **X** выбирается таким образом, чтобы она проходила через наибольшее число атомов, например, в трансдихлорэтилене она проходит через два атома углерода (рисунок 2.8.).

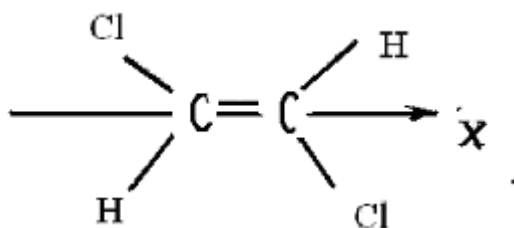


Рис. 2.8. Расположение оси **X** в трансдихлорэтилене

4. Зеркальная плоскость (плоскость симметрии)

Если в молекуле существует две совершенно одинаковых половины, то говорят, что эти половины обладают зеркальным отражением, а молекула – зеркальной плоскостью.

Зеркальная плоскость не может быть вне молекулы, но она обязательно проходит через нее.

Чтобы описать операцию симметрии зеркального отражения, следует поступить так: выбрать плоскость и опустить перпендикуляр от каждого атома на эту плоскость и поместить атом на продолжение перпендикуляра по другую сторону плоскости на таком же расстоянии от нее.

Если после проведения описанной операции будет получена эквивалентная конфигурация, то эта плоскость выбирается в качестве плоскости симметрии.

Для молекулы H_2O такая плоскость показана на рисунке 2.9.

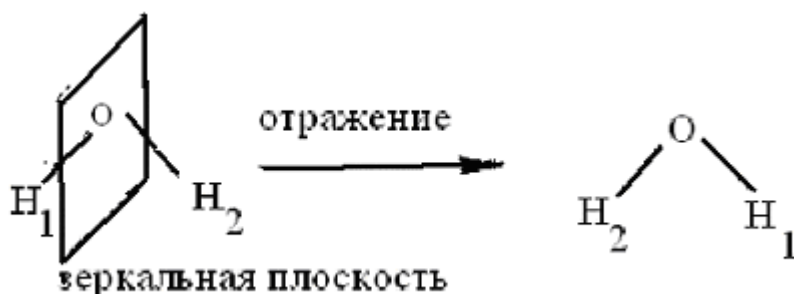


Рис. 2.9. Операция отражения от зеркальной плоскости(σ) молекулы H_2O

Наличие плоскости симметрии обозначают символом σ .

Классификация плоскостей начинается с определения *главной оси симметрии*.

Если плоскости симметрии совпадают с главной осью, то они называются *вертикальными* (σ_v). Когда зеркальная плоскость перпендикулярна главной оси она называется *горизонтальной* (σ_h).

Обычно пространственное расположение молекулы связывают с декартовой системой координат, поэтому и оси и плоскости "привязывают" к ней.

Некоторые молекулы имеют плоскости симметрии, содержащие ось, совпадающую с осью **Z** декартовых координат, делящих угол между двумя осями C_2 (в плоскости **XY**) пополам, их называют *диэдрическими плоскостями* и обозначают символом σ_d . Например,

в PtCl_4^{-2} один набор включает плоскости **XZ** и **YZ**, а другой набор делит пополам угол между осями **X** и **Y**. Первый набор обозначают σ_v , а последний σ_d .

5. Зеркально-поворотная ось. Несобственное вращение.

Несобственное вращение включено в операции симметрии для того, чтобы расширить круг объектов, которые можно описать (классифицировать) в рамках группы симметрии и теории групп.

Операция несобственного вращения обозначается символом S_n и включает в себя две операции: поворот вокруг оси и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси. Формально можно записать:

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n \quad (2.1)$$

Последнее соотношение говорит о том, что две операции C_n и σ_h коммутируют. Нижний индекс в операции S_n является порядком оси.

Рассмотрим зеркально-поворотную ось симметрии и операцию несобственного вращения на примере молекулы транс-дихлорэтилена (рисунок 2.10)

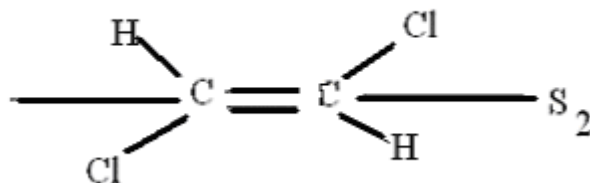


Рис. 2.10. Зеркально-поворотная ось в молекуле транс-дихлорэтилена

На рисунке 2.11 приведены результаты операции S_2 на молекулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

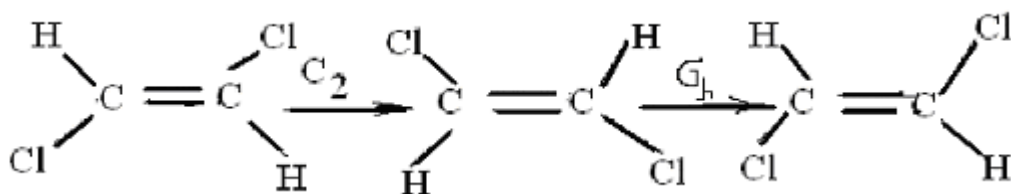


Рис. 2.11. Результаты действия операции S_2 на молекулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

В заключение приведем таблицу, где приведены элементы и операции симметрии.

Таблица 2.1

Элементы и операции симметрии

Элементы и операции симметрии			
Операция симметрии	Элемент симметрии	Обозначение	Пример
Тождественное преобразование		E	Все молекулы
Зеркальное отражение	Плоскость	σ	H ₂ O
Инверсия	Центр симметрии	i	
Собственное вращение	Ось	C_n	NH ₃
Несобственное вращение	Ось и плоскость	S_n	заторможенная форма этана, транс-дихлорэтилен

2.2 Группы симметрии

Точечные группы симметрии можно разделить на следующие типы: а) группы вращений (имеют одну ось симметрии); б) группы более высокой симметрии; в) непрерывные группы; г) группы полной сферической симметрии.

Рассмотрим эти группы в отдельности.

Первый элемент в каждой группе – **тождественное преобразование**.

Группы вращений. Эти группы имеют только одну ось вращения. К этому типу относятся следующие группы.

1. **Группы C_n.** Молекулы имеют одну ось симметрии порядка n. Эти группы обозначаются теми же символами, как и оси симметрии (только жирным шрифтом).

Для квантовой химии и строения молекул представляют интерес группы $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$. Группы C_n являются циклическими с операциями симметрии $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1} = C_n^{-1}$ и $C_n^n = E$. Приведем некоторые из них.

Группа C_1 не обладает симметрией. К этой группе относятся все несимметричные и неплоские молекулы.

Группа C_2 имеет одну ось симметрии C_2 . К этой группе относятся молекула перекиси водорода (H_2O_2).

Группа C_6 имеет одну ось симметрии шестого порядка. Операциями симметрии являются все степени C_6 : $C_6; C_6^2 = C_5; C_6^3 = C_2; C_6^4 = C_3; C_6^5 = C_6^{-1}; C_6^6 = E$.

2. Группы C_{nv} . Молекула имеет ось симметрии C_n и n вертикальных плоскостей симметрии σ_v .

Возможными группами могут быть $C_{1v}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}$.

Группа C_{1v} обозначается чаще символом C_s . Эта группа имеет плоскость симметрии; к ней относятся все несимметричные плоские молекулы, например, C_2H_2ClBr .

Группа C_{2v} имеет ось второго порядка и две взаимно перпендикулярные вертикальные плоскости. Операции симметрии будут $C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$.

Примерами молекул, относящихся к этой группе могут быть молекулы: H_2O, H_2S, H_2CO, NO_2 и т.д.

Группа C_{3v} имеет одну ось третьего порядка и три вертикальные плоскости, совпадающие с этой осью (главная ось). Угол между плоскостями 120° . Операциями симметрии будут: $C_3; C_3^2 = C_3^{-1}; \sigma'_v; \sigma''_v; \sigma'''_v$. К этой группе относятся молекулы аммиака, хлороформа, изобутана и т.д..

Группа C_{4v} обладает одной осью симметрии четвертого порядка и четырьмя вертикальными плоскостями симметрии. Эти плоскости совпадают с осью симметрии и находятся между собой под углами $\pi/2$. В этой группе имеется восемь операций симметрии: $E, C_2, 2 C_4, 2 \sigma_v, 2 \sigma_d$.

3. Группы C_{nh} имеют одну ось симметрии и горизонтальную плоскость, перпендикулярную оси симметрии. Все эти группы с четным числом n имеют центр инверсии.

Группа C_{1h} имеет только одну плоскость симметрии; она эквивалентна группе $C_{1v} = C_v$

Группа C_{2h} обладает осью симметрии второго порядка, плоскостью симметрии, перпендикулярной этой оси и центром симметрии. Операции симметрии в этой группе: E, C_2, i, σ_h .

4. **Группы S_n .** Молекулы этих групп имеют только зеркально-поворотную ось порядка n , где n - четное число. Группы S_n принадлежат к циклическим группам. Группа $S_2 = C_i$ имеет центр инверсии.

5. **Группы D_n .** Они получаются в результате сочетания оси симметрии C_n с n осями второго порядка, перпендикулярными к оси C_n . Оси второго порядка образуют между собой равные углы. Возможны следующие группы: $D_2; D_3; D_4; D_5; D_6$. Группа D_1 эквивалентна группе C_2 и поэтому не относится к группам D_n .

Группа D_2 (обозначается также символом V) имеет три взаимно перпендикулярные оси второго порядка. Операции симметрии являются $E, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}$, где верхние индексы означают координаты оси, соответствующие направлениям оси симметрии C_2 . К этой группе симметрии можно отнести молекулу этилена C_2H_2 .

6. **Группа D_{nd} .** Молекула имеет ось C_n и n осей второго порядка, перпендикулярных к оси C_n . Кроме этих элементов симметрии имеются также n вертикальных плоскостей симметрии σ_d , проходящих через ось симметрии C_n и делящих пополам углы между двумя соседними осями второго порядка C_2 . Представляют интерес группы D_{2d} и D_{3d} .

Группа D_{2d} обозначается также через V_d . Она получается в результате сочетания трех взаимно перпендикулярных осей симметрии второго порядка с двумя вертикальными плоскостями симметрии σ_d , делящими пополам углы между двумя осями второго порядка. Вертикальная ось является одновременно зеркально-поворотной осью четвертого порядка. Операциями симметрии будут $C_2, 2S_4, 2C_2', 2\sigma_d$.

К этой группе относится молекула аллена $CH_2=C=CH_2$, в которой плоскости групп CH_2 взаимно перпендикулярны.

Группа D_{3d} имеет одну ось симметрии третьего порядка C_3 и три плоскости симметрии σ_d , три оси второго порядка перпендикуляр-

ных C_3 . Плоскости симметрии σ_d делят пополам углы между осями C_2 . Ось симметрии C_3 является также зеркально-поворотной осью шестого порядка S_6 . Кроме того, молекула имеет центр симметрии i . В этой группе имеется 12 операций симметрии: $E, 2C_3, 2S_6, 3C_2, 3\sigma_d, i$.

Примерами молекул, относящихся к этой группе могут служить: центрально симметричная(транс) конфигурация этана C_2H_4 ; гексахлорэтан C_2H_6 ; циклогексан C_6H_{12} и другие.

7. Группы D_{nh} . В этой группе есть ось симметрии C_n и n вертикальных плоскостей, проходящих через эту ось и образующих между собой угол $2\pi/n$. Кроме того, имеется горизонтальная плоскость σ_h . На линии пересечения σ_n и σ_v находятся n осей второго порядка, а также в этой группе имеется центр симметрии i и зеркально-поворотная ось, совпадающая с осью C_n , S_n . Возможными группами являются: $D_{2h}; D_{3h}; D_{4h}; D_{6h}$.

Группа $D_{2h} = V_h$ имеет три взаимно перпендикулярные оси симметрии второго порядка и три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии.

Результатом такого набора является то, что оси C_2 представляют одновременно и зеркально-поворотные оси того же порядка. Есть и центр симметрии i .

Перечислим операции симметрии: $E, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, \sigma^{(x)}, \sigma^{(y)}, \sigma^{(z)}, i$. К этой группе симметрии можно отнести молекулы: этилена C_2H_4 ; тетрахлорэтилен C_2Cl_4 ; тетраметилэтилен $C_2(CH_3)_4$ и другие.

Группа D_{3h} имеет одну ось симметрии третьего порядка C_3 , три перпендикулярные к ней оси симметрии второго порядка C_2 , три вертикальных плоскости, проходящие через C_3 и через каждую из осей C_2 .

Кроме того, имеется горизонтальная плоскость симметрии σ_h .

Перечисленным элементам симметрии соответствует 12 операций симметрии: $E, 2C_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_v, 3C_2$.

Примерами молекул, принадлежащих к этой группе являются: трехфтористый бор BF_3 , гексахлорэтан C_2Cl_6 ; гексаметилэтан $C_2(CH_3)_6$ и другие.

Группа D_{6h} имеет особое значение, поскольку к ней принадлежит молекула бензола.

Элементы симметрии этой группы: ось симметрии шестого порядка C_6 ; три оси симметрии второго порядка, проходящие через плоскости симметрии σ_v ; три одинаковых оси симметрии второго порядка, проходящие через плоскости симметрии σ_d и шесть плоскостей симметрии ($\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}$). С осью симметрии шестого порядка совпадает зеркально-поворотная ось S_6 .

Количество операций симметрии равно 24 ($E, 2C_6, 2C_3, C_2, 2S_6, 2S_3, 3C_2', \sigma_h, 3\sigma_v, 3\sigma_d, i$).

Группы более высокой симметрии.

Характерное отличие от других групп – это наличие нескольких осей симметрии порядка более 2.

Исходным положением образования этих групп является совокупность преобразований симметрии тетраэдра, октаэдра, гексоэдра.

8. Группа T (группа тетраэдра). Эта конфигурация имеет три взаимно перпендикулярных оси симметрии второго порядка и четыре наклонных оси третьего порядка, поворот вокруг которых переводят три оси C_2 друг в друга. Эта группа имеет 12 операций симметрии: $E, 3C_2, 4C_3, (C_3'), 4C_3'(C_3^2)$.

9. Группа T_d. Эта группа содержит шесть плоскостей σ_d , которые проходят через каждую пару осей симметрии третьего порядка и через одну ось симметрии второго порядка. Оси второго порядка являются еще и зеркально-поворотными осями четвертого порядка S_4 . Количество операций в этой группе 24 ($E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, \sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{14}, \sigma_{23}, \sigma_{24}, \sigma_{34}$).

Индексы для плоскостей указывают, через какую пару осей C_3 проходит эти плоскости.

К этой группе принадлежат молекулы метана, четыреххлористого углерода CCl_4 , тетраметилметана $C(CH_3)_4$.

10. Группа T_h. Группа содержит 24 операции симметрии. В отличие от T имеет еще элемент i .

11. Группа O (группа октаэдра).

Элементы симметрии состоят из трех взаимно перпендикулярных осей симметрии четвертого порядка, четырех осей симметрии третьего порядка, расположенных так, как оси второго порядка в группе T и шесть осей второго порядка. Группа имеет 24 операции симметрии: $E; 8C_3; 3C_2; 6C_2; 6C_4$.

12. Группа O_h . Если к группе O добавить элемент симметрии i , то получится группа O_h . Оси симметрии четвертого порядка являются одновременно зеркально-поворотными осями S_4 , а оси симметрии третьего порядка являются одновременно зеркально-поворотными осями шестого порядка S_6 .

Взаимное сочетание осей симметрии порождает девять плоскостей симметрии, три из которых перпендикулярны к координатным осям x , y , z , а остальные шесть проходят через каждую пару осей симметрии C_3 .

Группа имеет 48 операций симметрии:

E ; $8C_3$; $8S_6$; $3C_2$; $6C_4$; $6S_4$; $6C_2$; $3\sigma(x,y,z)$; $6\sigma_{nm}$ (индексы указывают через какие плоскости третьего порядка проходят указанные плоскости симметрии).

К группе O_h относятся молекулы шести фтористой серы SF_6 и ион $[PtCl]^{-2}$.

Непрерывные группы.

Эти группы являются предельными случаями C_n и D_n , когда $n \rightarrow \infty$, (C_∞ , D_∞).

Группа C_∞ . Представляет собой предельный случай группы C_n с осью симметрии бесконечного порядка.

Группа D_∞ . Содержит ось симметрии бесконечного порядка и перпендикулярных к ней бесконечное число осей второго порядка.

Группа $C_\infty v$. Эта группа сочетает ось симметрии бесконечного порядка с бесконечным числом вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через ось C_∞ .

Примерами молекул, относящихся к этой группе, являются все двухатомные молекулы с разными атомами: CO , HCl и другие.

Группа $D_\infty h$. Содержит ось симметрии C_∞ , горизонтальную плоскость σ_h и бесконечное число осей второго порядка, перпендикулярные к оси симметрии C_∞ . Кроме этого, молекулы имеют центр симметрии i . К этой группе относятся молекулы CO_2 , C_2H_2 , H_2 , O_2 и другие.

Группа полной сферической симметрии K_n .

К этой группе относятся все изолированные атомы.

Группа содержит операции поворотов на произвольный угол вокруг любой оси, проходящей через центр, а также отражение в любой плоскости, проходящей через центр.

2.3. Основы теории представлений

Теория представлений основана на понятии изоморфности групп, которое говорит, что любая абстрактная математическая группа может быть заменена другой и для этого нужно, чтобы совпадали порядок группы и законы композиции (таблица умножения для элементов группы).

Любая абстрактная математическая группа может быть изоморфна с группой линейных преобразований. В этом случае говорят, что последняя является представлением первой и каждому элементу A соответствует матрица (a_{ij}) , причем каждому произведению $A_1 \cdot A_2$ соответствует произведение матриц $(a_{ij}^{(1)}) (a_{ij}^{(2)})$.

Единичному элементу E соответствует единичная матрица (I_{ij}) . Обратному элементу A^{-1} соответствует обратная матрица (a_{ij}^{-1}) матрице (a_{ij}) .

Каждая группа может иметь несколько представлений, но они должны удовлетворять одному и тому же закону композиции. Всякая группа имеет тождественное представление (в дальнейшем такое представление будем называть полносимметричным), в котором все матрицы будут единичными матрицами первого порядка.

Частным случаем являются представления первого порядка, когда каждому элементу A будет соответствовать линейное преобразование

$$x' = ax,$$

где a – обычное число, являющееся матрицей первого порядка к произведению $A_1 \cdot A_2$ будет соответствовать произведению чисел $a_1 \cdot a_2$. В каждой матрице обязательно равенство между числом строк и столбцов, а их число называется *размерностные представления*.

Пусть мы имеем линейное представление в виде набора матриц, каждая из которых преобразует координаты одной системы в координаты другой. Координаты $(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$ линейные преобразования A_i переводят в набор координат $(x_1', x_2', x_3' \dots x_n')$.

В этом случае эти наборы координат называют *объектами* или *базисами* линейного преобразования. Формально это можно записать в виде произведения матрицы строки на матрицу T :

$$(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) \cdot T = (x_1', x_2', x_3' \dots x_n')_2, \quad (2.2)$$

где T – некоторая матрица размерностью n , то есть n – строк и n – столбцов.

В группе симметрии матрицы будем обозначать $T(R_i)$, где R_i – операция симметрии.

Возможны два различных варианта представления базиса: в виде матрицы строки или в виде матрицы столбца. В первом случае умножение производится как

$$(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) \cdot T(R_i).$$

Во втором случае как

$$T(R_i) \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Большой разницы в этих двух вариантах нет, в дальнейшем будем использовать только матрицу-строку в виде базиса.

Далее покажем, что матричное представление в определенной группе симметрии зависит также от базиса.

В качестве базиса возьмем точку с координатами $x=1, y=1, z=1$ в группе симметрии C_{2v} (элементы симметрии $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$).

Отметим, что в этой группе отсутствует операция, которая бы меняла координату z .

Формально базис выглядит следующим образом:

$$(1, 1, 1) \text{ – матрица строка.}$$

Запишем матричное представление операций симметрии $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ в группе C_{2v} для базиса $(1, 1, 1)$.

Операция E оставляет точку на прежнем месте, поэтому $T(E)$ является единичной матрицей:

$$T(E) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Операция C_2 приводит к новому базису $(-1, -1, 1)$.

Поскольку координата z не меняется, то на плоскости xy изменение базиса выглядит так:

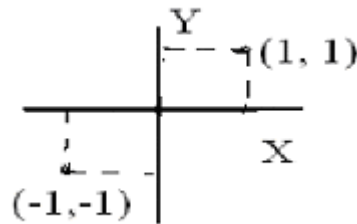


Рисунок 2.12. Трансформация базиса (точка на плоскости XY) при действии операции симметрии C_2 .

Этой операции соответствует матрица:

$$T(C_2) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

После операции симметрии точка меняет координаты $x = 1$ и $y = -1$, $z = 1$, что соответствует базису $(1, -1, 1)$ и для $T(\sigma_{xz})$ запишем:

$$T(\sigma_{xz}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Действие операции симметрии σ_{xz} приводит к новым координатам $x = -1$, $y = 1$, $z = 1$, то есть базису $(-1, 1, 1)$ и матрице:

$$T(\sigma_{xz}) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Сделаем некоторые выводы.

Если бы мы взяли в качестве базиса точку на плоскости xy , то матрицы были бы размерностью z , то есть базис определяет мат-

ричное представление. Но матричное представление определяет еще и группа симметрии.

В качестве базиса возьмем атомные орбитали молекулы аммиака (рисунок 2.13), пространственное расположение атомов приведено на рисунке 2.14.

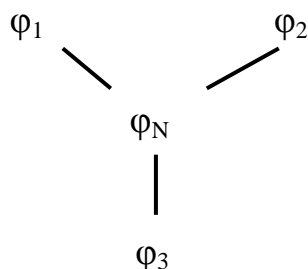


Рис. 2.13. Орбитали молекулы аммиака, ось Z перпендикулярна плоскости листа; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – 1S атомов водорода

Таким образом, базисом является матрица строка: $(\varphi_N, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. Молекула аммиака принадлежит к группе симметрии C_{3v} , где операции симметрии: $E, C_2, C_3^2, \sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v$. Сначала определим положение вертикальных плоскостей.

Ось C_3 проходит через атом азота и середину треугольника, образованного тремя атомами водорода (рисунок 2.14).

Любая операция симметрии делает перестановку орбиталей в конечном базисе, поэтому для построения матриц, соответствующих операциям симметрии в группе C_{3v} можно записать следующий алгоритм.

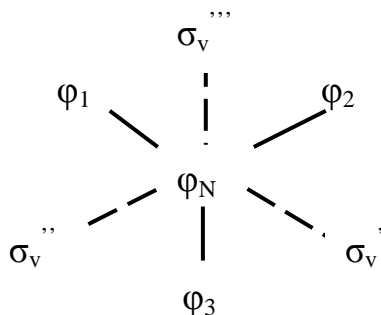


Рис. 2.14. Положение вертикальных зеркальных плоскостей, имеющих в молекуле аммиака

Запишем матрицу, где пронумеруем верхней строкой места положения орбиталей в результирующей матрице строке, а в первом столбце перечислим орбитали.

$$\begin{array}{c|cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \hline \varphi_N & & & & \\ \varphi_1 & & & & \\ \varphi_2 & & & & \\ \varphi_3 & & & & \end{array}$$

В матрице ставим единицу на перекрестии столбца и строки в том случае, если данная орбиталь занимает именно то место в новом базисе.

Естественно, что и в этом случае операции тождественного преобразования будет соответствовать единичная матрица:

$$T(E) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

При повороте молекулы на 120° φ_1 занимает место $\varphi_2, \varphi_2 - \varphi_3$, а $\varphi_3 - \varphi_1$, что соответствует матрице:

$$T(C_3) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

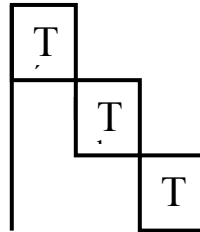
Поворот молекулы на 240° вокруг оси C_3 расставляет орбитали следующим образом $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3$, $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1$, $\varphi_3 \rightarrow \varphi_2$, чему соответствует матрица:

$$T(C_3^2) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Следуя этой процедуре, заменяем матрицы для операций симметрии отражения в плоскостях $\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v$, где меняются местами соответственно $\varphi_2 \rightarrow \varphi_3$, $\varphi_1 \rightarrow \varphi_3$, $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$, чему соответствуют матрицы:

$$T(\sigma'_v) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad T(\sigma''_v) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad T(\sigma'''_v) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.11)$$

Из теории представлений следует, что если можно матрицу представить в блочно – диагональном виде:



Представление можно представить в виде суммы представлений:

$$T^n = T^i + T^k + T^j, \quad (2.12)$$

где $i + k + j = n$. В этом случае представление T^n называется **приводимым**.

Если представление нельзя привести к представлению с меньшей размерностью, то оно называется **неприводимым**.

В математике сумма диагональных элементов матрицы называется **следом** матрицы.

В теории представлений сумма диагональных элементов называется **характером** (χ) соответствующей операции симметрии.

Размерность матричного представления можно определить по характеру $T(E)$.

Для разбиения абстрактной математической группы на более меньшие совокупности (классы) мы применяли преобразования подобия. В матричном представлении также разбиение на классы осуществляется более простым методом.

Операции симметрии с одинаковым характером объединяются в отдельные классы.

Рассмотрим матричное представление группы C_{2v} (2.4 – 2.7). Запишем характеры этого представления:

$$\begin{array}{cccccc} & E & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \\ \chi & 3 & -1 & 1 & 1 & \end{array} \quad (2.13)$$

Таким образом, группу операций симметрии можно разделить на три класса: E , C_2 , $2\sigma_v$ (xz , yz).

Каждую матрицу можно представить в блочно-диагональном виде:

$$T(R_i) = \left| \begin{array}{c|c} T^2 & \\ \hline & T' \end{array} \right| \quad (2.14)$$

То есть приводимое матричное представление T^3 содержит два матричных представления: T' (неприводимое); T^2 . Матричное представление T' с характерами

$$\begin{array}{cccccc} & E & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \\ \chi & 1 & 1 & 1 & 1 & \end{array} \quad (2.15)$$

мало информативно, поскольку содержит только единицы. Оно имеет три названия: *недостовверное, неприводимое, полносимметричное*.

Базисом для него является точка на оси Z , поскольку ни одна из операций симметрии не меняет ее положения в пространстве.

Матричное представление T^2 может быть *приводимым* или *неприводимым*. Поскольку вид матричного представления зависит от выбранного базиса, то попытаемся выбрать базис, который позволит получить матричное представление T^2 в блочно-диагональном виде. Для этого в качестве базиса возьмем точку на плоскости с координатами $x=1, y=0$.

Рассматривая действия операций симметрии на данный базис – матрицу строку (1, 0), – получаем матричное представление операций симметрии:

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{E} \qquad \mathbf{C}_2 \qquad \sigma_{xz} \qquad \sigma_{yz} \\
 \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right|
 \end{array} \quad (2.16)$$

Полученное матричное представление \mathbf{T}^2 имеет блочно-диагональный вид, поэтому оно содержит два представления \mathbf{T}^1 и $\mathbf{T}^{1'}$ с характеристиками:

$$\begin{array}{ccccc}
 & \mathbf{E} & \mathbf{C}_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\
 \chi' & 1 & -1 & 1 & 1 \\
 \chi^- & 1 & 1 & 1 & 1
 \end{array} \quad (2.17)$$

Очевидно, что матричное представление \mathbf{T}' полносимметричное. Далее в качестве базиса возьмем точку на плоскости с координатами $x = 0$, $y = 1$, тогда матричное представление операций симметрии будет выглядеть:

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{E} \qquad \mathbf{C}_2 \qquad \sigma_{xz} \qquad \sigma_{yz} \\
 \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right|
 \end{array} \quad (2.18)$$

Оно имеет также блочно-диагональный вид и может быть представлено двумя матричными представлениями с характеристиками:

$$\begin{array}{ccccc}
 \chi & \mathbf{E} & \mathbf{C}_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\
 \chi'' & 1 & 1 & 1 & -1 \\
 & 1 & -1 & 1 & 1
 \end{array} \quad (2.19)$$

В качестве базиса можно брать и вращение \mathbf{R}_z , \mathbf{R}_y , \mathbf{R}_x (индекс обозначает, вокруг которой оси происходит вращение).

Сначала проведем операцию симметрии над вращением \mathbf{R}_z , описываем приведенной ниже схемой.

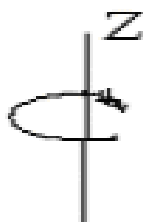


Рис. 2.15. Вращение вокруг оси **Z**

Если операция симметрии меняет направление вращения, то характер операции будет соответствовать -1 , в противном случае $+1$. Операции симметрии **E** и **C₂** не изменяют направления вращения, но отражения в плоскостях σ_{xz} и σ_{yz} — изменяют, поэтому получим представление

$$\begin{array}{ccccc} & \mathbf{E} & \mathbf{C}_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \chi & 1 & 1 & -1 & -1 \end{array} \quad (2.20)$$

Аналогично для **R_y** и **R_x** получим соответственно

$$\begin{array}{ccccc} & \mathbf{E} & \mathbf{C}_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \chi' & 1 & -1 & 1 & -1 \\ \chi'' & 1 & -1 & -1 & 1 \end{array} \quad (2.21)$$

Отметим, что эти представления уже встречали выше в (2.16) и (2.19).

Таблицы характеров

Результаты предыдущего рассмотрения группы симметрии **C_{2v}** можно суммировать в виде **таблицы характеров** этой точечной группы симметрии (таблица 2.1), где приведены неприводимые представления.

Каждая цифра в таблице характеров является характером матрицы для операции симметрии.

Для матрицы 1×1 характер и матрица совпадают.

Каждое неприводимое представление занимает свою строку.

Таблица характеров для точечной группы симметрии C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	+1	+1	+1	+1	Z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	-1	X, R_x
B_2	+1	-1	-1	+1	Y, R_y

Обозначения (A, B) и индексы (1, 2) имеют следующие значения:

1. Обозначение **A** указывает на однократно вырожденное состояние (состоит из одного представления), которое является симметричным относительно главной оси, то есть в столбец для главной оси для всех обозначений **A** входит +1.
2. Обозначение **B** указывает на однократно вырожденное состояние, которое является антисимметричным относительно операции поворота вокруг главной оси, то есть в таблице характеров в столбец для C_2 входит -1.
3. Подстрочные индексы 1 и 2 указывают на симметрию или антисимметрию относительно оси вращения.

Если второй оси вращения нет, то подстрочный индекс относится к симметрии относительно плоскости σ_v (в группе симметрии C_{2v} единица говорит о симметрии относительно плоскости σ_{xz} , а 2 – об антисимметрии).

Представления размерностью 2 обозначаются **E**, а представления размерностью 3 – **T**.

Неприводимые представления размерностью 1 называют **невырожденными**, а представления размерностью 2 и 3 называют соответственно двух – и **трехкратновырожденными**.

В таблице характеров **классы** группируются в одну последовательность, например, в группе симметрии C_{3v} , σ'_v , σ''_v , σ'''_v имеют одинаковый характер (см. 2.11) и относятся к одному классу (таблица 2).

Таблица 2.2

Таблица характеров для точечной группы симметрии C_{3v}

C_{3v}	E $3\sigma_v$	$2C_3$		
A_1	+1 +1 +1		z	x^2+y^2, z
A_2	+1 +1 -1		R_z	$(x^2-y^2), xy, xz, yz$
E	+2 -1 0		(x, y), R_x, R_y	
I	II	III	IV	

Неприводимые представления можно рассматривать как ортонормированные векторы в h – мерном пространстве (h – порядок точечной группы симметрии). Поскольку векторы, образующие базисы для двух различных неприводимых представлений χ_i и χ_j ортогональны, то имеем соотношение:

$$\sum g \cdot \chi_i(R) \cdot \chi_j(R) = 0, \text{ если } i \neq j,$$

где g – число элементов в классе.

Сумма квадратов характеров любого неприводимого представления равна порядку h :

$$\sum g [\chi_i(R)]^2 = h$$

Таблица характеров (2.2) разделена на четыре части.

1. Символы A , B и E , а также индексы 1 и 2 мы уже рассматривали выше. Если молекула имеет центр инверсии, то подстрочный индекс g указывает на симметрию относительно этого центра, тогда как u говорит об антисимметрии. Симметрию или антисимметрию относительно плоскости σ_h

Обозначают соответственно одним или двумя штрихами.

В качестве примера последнего положения приводим таблицу характеров группы D_{3h} .

2. Ранее эту часть мы уже обсуждали. Здесь приведены характеры неприводимых представлений.

3. В этой части таблицы приведены свойства преобразования векторов относительно осей декартовой системы координат x, y, z , а также вращений R_x, R_y, R_z .

Таблица 2.3

Таблица характеров группы симметрии D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$		
	$3\sigma_v$						
A_1'	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	(x, y)	$x^2 - y^2, xy$
A_1''	1	1	1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	(R_x, R_y)	xz, yz

4. Здесь представлены свойства преобразований квадратов и двойных произведений координат.

2.4. Прямое произведение представлений. Формула разложения

Пусть имеем представления в группе симметрии C_{2v} , A_2 и B_2 . Тогда прямое произведение представлений A_2 и B_2 можно представить следующим образом:

$$E(A_2) \times E(B_2) \quad C_2(A_2) \times C_2(B_2) \quad \sigma_{xy}(A_2) \times \sigma_{xy}(B_2) \quad \sigma_{yz}(A_2) \times \sigma_{yz}(B_2)$$

Каждое произведение дает характеры соответствующих операций симметрии:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ (1) \times (1) & (1) \times (-1) & (-1) \times (1) & (-1) \times (1) \end{array}$$

получим характеры

$$\begin{array}{cccc} 1 & -1 & 1 & -1 \end{array}$$

Согласно таблице умножения группы симметрии C_{2v} получили характеры неприводимого представления B_1 .

Что запишем в виде $A_2 \times B_2 = B_1$.

Суммируя характеры неприводимых представлений можно получать приводимые представления, например, в группе C_{2v} после

суммирования характеров для соответствующих операций симметрии получим приводимое представление:

E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	4	0	0

С помощью формулы разложения:

$$\alpha_i = \frac{1}{h} \sum_R g \cdot \chi_i(R) \cdot \chi_T(R) \quad (2.22)$$

можно просто определить какие и в каком количестве (об этом говорит значение коэффициента α_i) неприводимые представления с характерами χ_i содержатся в приводимом представлении с характерами χ_T (n-порядок группы симметрии).

Воспользуемся примером. В молекуле H_2O для каждого атома запишем три декартовых координаты, как показано на рисунке 2.16.

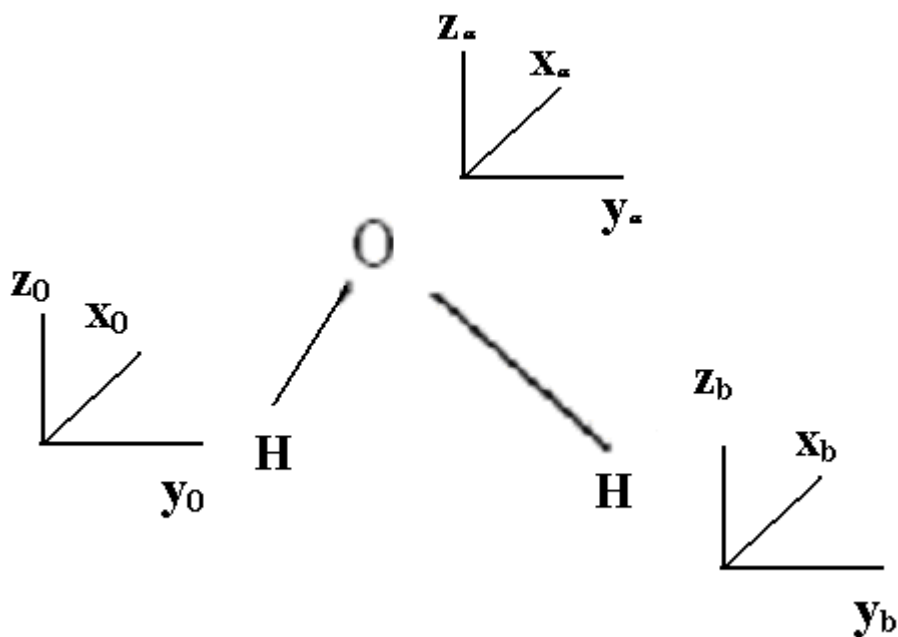


Рис. 2.16. В декартовой системе координат представлены 3N координат для молекулы H_2O

В качестве базиса имеем матрицу строку:

$(x_0, y_0, z_0, x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b)$

В группе C_{2v} четыре операции симметрии и каждая 9×9 с характерами:

E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
-----	-------	---------------	---------------

$$\chi \quad 9 \quad -1 \quad 1 \quad 3. \quad (2.23)$$

Будем использовать формулу разложения (2.22). Тогда запишем

$$\begin{aligned} \alpha_{A_1} &= 1/4 [g\chi_{A_1}(E)\chi_T(E) + g\chi_{A_1}(C_2)\chi_T(C_2) + g\chi_{A_1}(\sigma_{xz})\chi_T(\sigma_{xz}) + \\ &g\chi_{A_1}(\sigma_{yz})\chi_T(\sigma_{yz})] = 1/4 [1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = 3 \\ \alpha_{A_2} &= 1/4 [1 \times 1 \times 9 + 1 \times 1 \times (-1) + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times (-1) \times 3] = 1 \\ \alpha_{B_1} &= 1/4 [1 \times 1 \times 9 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times (-1) \times 3] = 2 \\ \alpha_{B_2} &= 1/4 [1 \times 1 \times 9 + 1 \times (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = 3 \end{aligned}$$

Таким образом, из полученных данных представление (2.23) состоит из неприводимых представлений $3A_1, 1A_2, 3B_1, 3B_2$.

Приводимое представление описывает все степени свободы молекулы. Если вычесть из полного представления неприводимые представления для трех основных поступательных движений и трех вращений, то оставшиеся представления будут описывать колебания [1,2,7,8].

ГЛАВА 3. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ГРУППЫ СИММЕТРИИ

3.1. Основные постулаты квантовой механики

Научные дисциплины, обычно, базируются на системы аксиом или постулатов, которые не выводятся из других соображений и считаются основополагающими.

Для применения квантовой механики к проблеме химической связи достаточно в качестве постулата ввести уравнение Шредингера, а также дать интерпретацию волновой функции и ее свойствам.

Описание системы из N частиц в классической физике требует знание $3N$ координат и $3N$ импульсов, а в рамках квантовой механики можно провести описание системы введения следующих постулатов.

Постулат 1. Каждой наблюдаемой физической величине F можно поставить в соответствие линейный эрмитов оператор \hat{F} , который определяется процедурой; в классическом выражении для соответствующей измеряемой величины, представленной в декартовых координатах и импульсах, необходимо:

- 1) оставить без изменения время и координаты;
- 2) каждую составляющую импульса, скажем, p_x заменить соответствующим оператором

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.1)$$

Постулат 2. Любое состояние системы частиц полностью описывается волновой функцией ψ , зависящей от координат и времени. Волновая функция имеет свойства:

- 1) непрерывна и непрерывно дифференцируема;
- 2) конечна;
- 3) однозначна.

Произведение $\psi^* \psi$ — является функцией плотности вероятности, поэтому интеграл плотности вероятности по всему пространству для одной из N должен быть равен единице.

$$\int \psi^* \psi dV = 1 \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) следует рассматривать как условия, которому волновая функция удовлетворяет в определенный момент времени; оно называется уравнением нормировки.

Постулат 3. Зависящая от времени волновая функция ψ удовлетворяет зависящему от времени уравнению Шредингера:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \tau} \quad (3.3)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтониана; τ – время.

Постулат 4. Единственно допустимыми значениями, которые могут быть определены измерением наблюдаемой величины F , являются собственные значения F_n уравнения

$$\hat{F} \psi_n = F_n \psi_n, \quad (3.4)$$

где \hat{F} – оператор наблюдаемой величины F_n .

Постулат 5. Если система находится в состоянии, описываемой волновой функцией ψ , то среднее значение (математическое ожидание) наблюдаемой величины F описывается соотношением

$$\bar{F} = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad (3.5)$$

3.2. Операторы квантовой механики и их свойства

1). Оператором \hat{F} называется действие, которое ставит соответствие между двумя функциями f и f' ,

$$\hat{F} f = f' \quad (3.6)$$

2). Оператор \hat{F} называется линейным, если выполняется условие:

$$\hat{F}(C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2) = C_1 \hat{F} \varphi_1 + C_2 \hat{F} \varphi_2 \quad (3.7)$$

где φ_1 и φ_2 – функции, а C_1 и C_2 произвольные составляющие.

3). Два оператора $\hat{G}\hat{F}$ и $\hat{F}\hat{G}$ коммутируют, если выполняется уравнение:

$$\hat{F} \hat{G} \varphi = \hat{G} \hat{F} \varphi \quad (3.8)$$

В этом случае вводят обозначение $[\hat{F}, \hat{G}]$, называемое коммутатором.

Чтобы вычислить коммутатор необходимо использовать функцию φ .

4). Оператор \hat{F} называют эрмитовым, если выполняется соотношение:

$$\int \psi_1 \hat{F}^* \psi_2^* dV = \int \psi_2 \hat{F} \psi_1^* dV \quad (3.9)$$

где символ $*$ обозначает комплексно-сопряженные системы, а интегрирование производится по всему пространству.

5). Для каждого оператора \hat{F} можно написать линейное уравнение:

$$\hat{F} \psi = f \psi, \quad (3.10)$$

где f – постоянная и в общем случае может быть комплексным числом. Уравнение (3.10) называют уравнением на собственные значения, а функцию ψ и постоянную f называют соответственно собственной функцией и собственным значением оператора \hat{F} .

Уравнению (3.10) могут удовлетворять несколько функций, поэтому его следует записывать в виде:

$$\hat{F} \psi_n = f_n \psi_n, \quad (3.11)$$

где индекс n означает существование множества собственных значений.

Теорема 1. Собственные значения эрмитовых операторов действительны. Запишем уравнение (3.11) и сопряженное ему:

$$\begin{cases} \hat{F} \psi_n = f_n \psi_n \\ \hat{F}^* \psi_n^* = f_n^* \psi_n^* \end{cases} \quad (3.12)$$

Первое из них умножим на ψ_n^* , а второе – на ψ_n и затем проинтегрируем, после чего получим:

$$\begin{cases} \int \psi_n^* \hat{F} \psi_n dV = \int f_n \psi_n^* \psi_n dV \\ \int \psi_n^* \hat{F}^* \psi_n^* dV = \int \psi_n^* f_n^* \psi_n^* dV \end{cases} \quad (3.13)$$

Поскольку оператор \hat{F} эрмитов, а f_n и f_n^* – постоянные, то после операции арифметического вычисления двух последних уравнений получим:

$$(f_n - f_n^*) \cdot \int \psi_n^* \psi_n dV = 0 \quad (3.14)$$

Так как, интеграл не равен нолю, то

$$f_n = f_n^*, \quad (3.15)$$

из чего следует, что f_n – действительное число.

Постулат 5. Среднее значение наблюдаемой величины L , когда состояние системы описывается волновой функцией ψ , определяется выражением:

$$\bar{L}_n = \frac{\int \psi_n^* \hat{L} \psi_n dV}{\int \psi_n^* \psi_n dV}. \quad (3.16)$$

Это выражение можно получить из волнового уравнения

$$\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n,$$

умножив его на ψ_n^* , проинтегрировав и записав относительно \hat{L}_n . Соотношение (3.16) называется «*математическим ожиданием измеряемой величины*».

Постулат 6. Говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, если выполняется равенство:

$$\hat{A} \cdot \hat{B} \cdot \varphi - \hat{B} \cdot \hat{A} \cdot \varphi = 0. \quad (3.17)$$

В противном случае операторы \hat{A} и \hat{B} не коммутируют.

Чтобы выяснить это обстоятельство вычисляют коммутатор, который имеет вид:

$$[\hat{A}, \hat{B}].$$

При вычислении коммутатора используют функцию, например, φ и соотношение (3.17).

В качестве примера вычислим два коммутатора:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \text{ и } [\hat{y}, \hat{p}_x]$$

В первом случае получим

$$\begin{aligned} \hat{x} \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \hat{x} \varphi &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} \varphi - \frac{\partial}{\partial x} x \varphi \right) = -i\hbar (x \varphi_x' - x \varphi_x' - \varphi) = \\ &= +i\hbar \varphi, \end{aligned}$$

поэтому результат запишем в виде:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = +i\hbar.$$

Во втором случае получим

$$\hat{y} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \varphi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \hat{y} \varphi = -i\hbar (y \varphi_x' - y \varphi_x') = 0.$$

Поэтому

$$[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0.$$

3.3. Симметрия в квантовой механике

Энергия молекулы не зависит от времени и положения в пространстве, поэтому гамильтониан не должен меняться при проведении над молекулой операций симметрии. Отсюда следует, что любая операция симметрии должна коммутировать с гамильтонианом (операцию симметрии как действие можно рассматривать оператором), то есть $\hat{H}\hat{R} = \hat{R}\hat{H}$.

Подобно неприводимым представлениям, собственные функции составляются таким образом, чтобы ортонормированны:

$$\int \psi_j^* \psi_j dV = \delta_{ij}, \quad (3.18)$$

где δ_{ij} – функция Кронекера, т.е. при $i=j$ $\delta_{ij}=1$, и при $i \neq j$ $\delta_{ij}=0$. Нет, что волновые функции могут образовывать базисы для неприводимых представлений.

Если возьмем волновое уравнение

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \quad (3.19)$$

и умножим обе его части на оператор симметрии \hat{R} , то получим

$$\hat{H}\hat{R}\psi_n = E_n \hat{R}\psi_n \quad (3.20)$$

При записи последнего равенства мы воспользовались тем, что гамильтониан и оператор симметрии коммутируют. Как константу E_n выносим за оператор симметрии. Поскольку при любой операции симметрии длина вектора не меняется, и, если ψ_n нормирована, то функция $\hat{R}\psi_n$ также нормирована.

Поэтому

$$\hat{R}\psi_n = \pm 1 \cdot \psi_n. \quad (3.21)$$

Знак плюс или минус говорит о том, что может меняться при действии операции направление вектора.

Из последнего выражения видно, что при действии операций симметрии на орбиталь получаем представление группы с характеристиками ± 1 , то есть одномерное и, следовательно, неприводимое представление.

Таким образом, собственные функции молекулы представляют собой базис для неприводимых представлений.

Покажем, что интеграл, включающий произведение молекулярных орбиталей, принадлежащих к разным неприводимым представлениям, равен нулю.

Допустим, что ψ_α и ψ_b – молекулярные орбитали, которые являются собственными функциями оператора \hat{R} с собственными значениями соответственно α и b . Таким образом, можно записать:

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} \hat{R} | \psi_b \rangle = b \langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_b \rangle \quad (3.22)$$

Поскольку $\hat{H} \hat{R} = \hat{R} \hat{H}$, то имеем

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} \hat{R} | \psi_b \rangle = \langle \psi_\alpha | \hat{R} \hat{H} | \psi_b \rangle = \langle \hat{R} \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_b \rangle, \quad (3.23)$$

$$\text{и } \langle \hat{R} \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_b \rangle = \alpha \langle \hat{R} \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_b \rangle \quad (3.24)$$

Вычитаем (3.24) из (3.22) и, учитывая, что $\alpha \neq b$ делаем вывод что

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_b \rangle = 0 \quad (3.25)$$

3.4. Проекции молекулярных орбиталей

Большинство методов квантово-химических расчетов базируются на методе МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей).

Такие МО образуют базисы для неприводимых представлений. Далее рассмотрим процедуры, когда симметрия дает значительную информацию о составляющих молекулярные орбитали атомных орбиталях.

В качестве базиса для неприводимых представлений можно использовать отдельно только валентные орбитали молекулы.

В качестве примера получим характеры неприводимых представлений для трех атомных орбиталей, включающих π -орбитали нитрит-иона, изображенные в декартовой системе координат на рисунке 3.1.

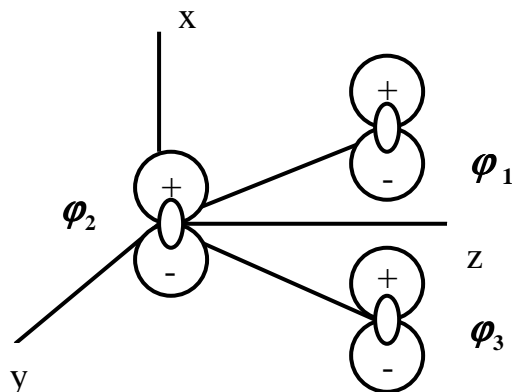


Рис. 3.1. Базис из атомных π -орбиталей нитрит-иона

Данная система имеет симметрию C_{2v} с операциями: $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$. Ранее мы приводили таблицу характеров этой группы.

Далее, чтобы получить более подробную информацию о волновых функциях, применим метод с использованием проекционных операторов \hat{P} , которые определены на базисе и устраняют (превращают в ноль) любой элемент базиса, не дающий вклада в данное неприводимое представление.

Оператор проектирования имеет вид:

$$\hat{P} = \frac{\ell}{h} \sum_R \chi(R) \cdot \hat{R}, \quad (3.26)$$

где \hat{R} – оператор симметрии, $\chi(R)$ – характер операции симметрии, ℓ – размерность неприводимого представления, h – порядок группы.

Оператором проектирования действуем последовательно на атомные орбитали, представляющие базис.

Сначала возьмем φ_1 и осуществим над ней операцию действия проекционного оператора неприводимого представления A_1 , получим

$$\hat{P}(A_1)\varphi_1 = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot (-1) \cdot \varphi_3 + 1 \cdot 1 \cdot \varphi_3 + 1 \cdot (-1) \cdot \varphi_1] = 0$$

Можно взять и другие орбитали φ_2 и φ_3 , то будем иметь такой же результат.

Однако, если осуществим операцию действия $\sigma(A_2)$, то получим: ψ (для A_2) = $\hat{P}(A_1)\varphi_1 = \frac{1}{4}[1 \cdot \hat{E} \cdot \varphi_1 + 1 \cdot C_2 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{xz} \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{yz} \cdot \varphi_1]$ Числа в скобках представляют собой характеры неприводимого представления A_2 .

Проведем обозначенную операцию с φ_1 и покажем во что она превратилась

$$\hat{P}(A_1)\varphi_1 = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot (-1) \cdot \varphi_3 + (-1) \cdot 1 \cdot \varphi_3 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_1] = N[\varphi_1 - \varphi_3]$$

Выберем орбиталь φ_2 , получим

$$\hat{P}(A_1)\varphi_1 = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot \varphi_2 + 1 \cdot (-1) \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot 1 \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2] = 0$$

Полученный результат говорит, что φ_2 не является базисом представления A_2 и в атоме N для МО существует узел (нулевое значение).

В данном случае множитель $1/4$ мы опустим, но для того, чтобы нормировать полученную функцию запишем условие нормировки (φ_1 и φ_3 имеют одинаковые весовые коэффициенты):

$$\int (C_1\varphi_1 - C_1\varphi_3)^2 dV = C_1^2 \int \varphi_1^2 dV - 2C_1^2 \int \varphi_1\varphi_3 dV + C_1^2 \int \varphi_3^2 dV = 1.$$

Для ортонормированного базиса имеем:

$$\int \varphi_1^2 dV = 1, \int \varphi_1^* \varphi_3 dV = 0, \int \varphi_3^2 dV = 1,$$

поэтому для C_1 получим

$$C_1 = (2)^{-1/2}.$$

Тогда нормированная функция имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$$

Далее применим $\hat{H}(B_2)$ к φ_1 :

$$\begin{aligned} \hat{H}(B_2)\varphi_1 &= 1/4[1 \cdot E \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot \sigma_{xz} \cdot \varphi_1 + 1 \cdot \sigma_{yz} \cdot \varphi_1] = \\ &= 1/4[1 \cdot 1 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_3 + (-1) \cdot 1 \cdot \varphi_3 + 1 \cdot (-1) \cdot \varphi_1] = 0 \end{aligned}$$

Известно, что существует две МО симметрии B_1 , в соответствие с этим

$$\hat{H}(B_1)\varphi_1 = 1/4[1 \cdot 1 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_3 + 1 \cdot 1 \cdot \varphi_3 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_1] = N[\varphi_1 + \varphi_3]$$

Если подействовать на $\hat{H}(B_1)$ на φ_2 , то получим результат:

$$\hat{H}(B_1)\varphi_2 = 1/4[1 \cdot 1 \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2 + 1 \cdot 1 \cdot \varphi_2 + (-1) \cdot (-1) \cdot \varphi_2] = \varphi_2.$$

Таким образом, применение проекционных операторов приводит к двум МО симметрии B_1 : $\psi = N[\varphi_1 + \varphi_3]$ и $\psi = \varphi_2$.

Волновые функции молекулярной орбитали A_2 и двух молекулярных орбиталей B_1 , которые получены выше называются *приводимыми по симметрии линейными комбинациями* атомных орбиталей.

Поскольку МО B_1 имеют одну и ту же симметрию, они могут смешиваться, поэтому МО могут быть

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \alpha\varphi_1 + b\varphi_2 + \alpha\varphi_3, \\ \psi_2 &= \alpha'\varphi_1 - b'\varphi_2 + \alpha'\varphi_3. \end{aligned}$$

Величины α и b зависят от энергий атомных орбиталей и их интегралов перекрывания.

На рисунке 3.2 представлены изображения, полученных МО.

Теперь рассмотрим более сложный объект – молекулу воды. Атом кислорода имеет восемь электронов (на соответствующих АО):

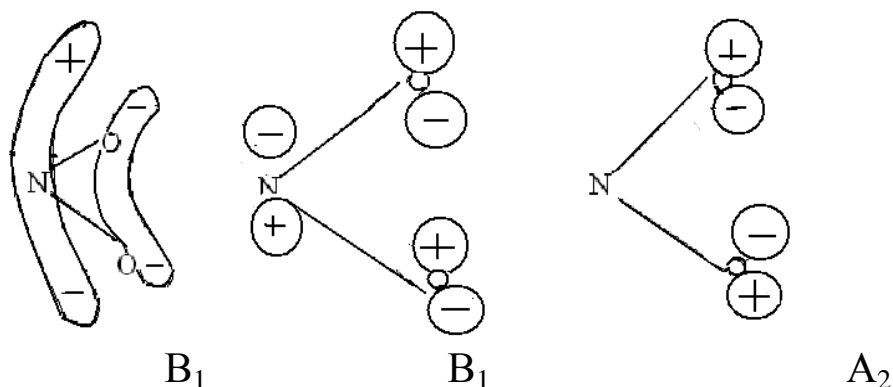


Рис. 3.2. Формы молекулярных орбиталей нитрит-иона

При образовании химической связи учитываются только валентные электроны и соответственно 2s и 2p орбитали атома кислорода. Молекула H_2O относится по симметрии к группе симметрии C_{2v} ; в декартовых координатах ее положение выглядит как на рисунке 3.3.

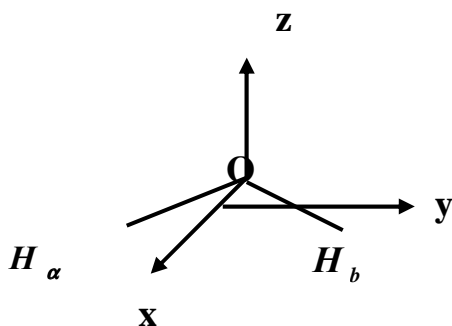


Рис. 3.3. Ориентация молекулы H_2O относительно декартовых координат

В методе МО ЛКАО заполненные молекулярные орбитали молекулы воды записываются в виде:

$$\alpha_1 = \psi_1 = 1s(H_\alpha) + 1s(H_\beta) + C_1 2s(O) - C_2 2p_z(O), \quad (3.27)$$

$$b_2 = \psi_2 = 1s(H_\alpha) + 1s(H_\beta) + C_3 2p_y(O), \quad (3.28)$$

$$b_1 = \psi_3 = 2p_x(O), \quad (3.29)$$

$$\alpha_1 = \psi_4 = 2s(O) + C_4 2p_z(O). \quad (3.30)$$

Теперь, используя оператор проектирования, получим эти молекулярные орбитали.

Сначала получим волновые функции, являющиеся базисами неприводимого представления A_1 .

$$\hat{P}(A_1)2p_z(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O)] = 2p_z(O)$$

$$\hat{P}(A_1)2s(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O)] = 2s(O)$$

$$\hat{P}(A_1)1s(H_\alpha) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 1s(H_\alpha) + 1 \cdot 1 \cdot 1s(H_b) + 1 \cdot 1 \cdot 1s(H_b) + 1 \cdot 1 \cdot 1s(H_b)] = \frac{1}{2}[1s(H_\alpha) + 1s(H_b)] \text{ или } 1s(H_\alpha) + 1s(H_b).$$

Таким образом, линейная комбинация дает молекулярную волновую функцию ψ_1 (3.). Минус перед $2p_z(O)$ означает, что орбиталь перевернута (минус вверху, плюс внизу). Два последних слагаемых дают гибридную sp – орбиталь.

Далее с помощью оператора проектирования получим $\psi_2 = b_2$ и $\psi_3 = b_1$:

$$\hat{P}(B_2)2p_y(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2p_y(O) + (-1) \cdot (-1) \cdot 2p_y(O) + (-1) \cdot (-1) \cdot 2p_y(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_y(O)] = 2p_y \quad (3.31)$$

$$\hat{P}(B_2)1s(H_\alpha) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 1s(H_\alpha) - (-1) \cdot (-1) \cdot 1s(H_b) - (-1) \cdot (-1) \cdot 1s(H_b) + 1 \cdot 1 \cdot 1s(H_\alpha)] = \frac{1}{2}[1s(H_\alpha) - 1s(H_b)] \quad (3.32)$$

Во втором случае по симметрии с $2p_y(O)$ коррелируют орбитали атомов водорода в виде $1s(H_\alpha) - 1s(H_b)$. Таким образом для ψ_2 можно записать как линейную комбинацию результатов (3.31) и (3.32).

Рассмотрим представления B_1 и A_1 .

$$\hat{P}(B_2)2p_x(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2p_x(O) + (-1) \cdot (-1) \cdot 2p_x(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_x(O) + (-1) \cdot (-1) \cdot 2p_x(O)] = 2p_x(O) = \psi_3 = b_1 \quad (3.33)$$

$$\hat{P}(A_1)2p_z(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2p_z(O)] = 2p_z(O). \quad (3.34)$$

$$\hat{P}(A_1)2s(O) = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O) + 1 \cdot 1 \cdot 2s(O)] = 2s(O). \quad (3.35)$$

Линейная комбинация (3.34) и (3.35) дает выражение для $\psi_n = \alpha_1$.

Таким же способом можно убедиться, что молекула воды не имеет МО α_2 .

На рисунке 3.4 α представлены схематические изображения орбиталей $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. Две первые МО являются связующими, поскольку содержат связь О-Н. Две последние являются атомными орбиталями кислорода, причем, ψ_n - гибридная (3p – гибридизация), а на атомах водорода узлы. Эти орбитали называются несвязывающими. Двум связывающим ψ_1, ψ_2 орбиталям соответствуют две разрыхляющие ψ_5^*, ψ_6^* :

$$\psi_5^* = b_2^* = 1s(H_2) - 1s(H_b) - C_5 2p_y(0), \quad (3.36)$$

$$\psi_6^* = \alpha_1^* = 1s(H_2) - 1s(H_b) - C_6 2s(0) - C_7 2p_z(0), \quad (3.37)$$

которые изображены на рисунке 3.4

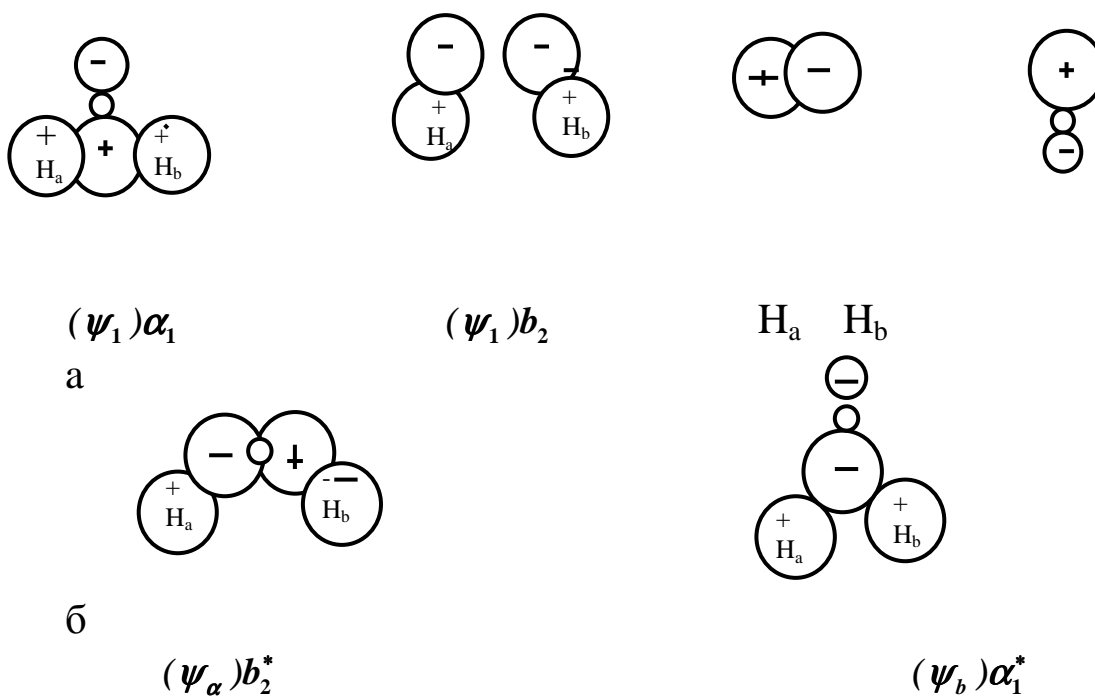


Рис. 3.4. Молекулярные орбитали молекулы H_2O

Коэффициенты $C_1 - C_7$ называют весовыми и говорят о доли вклада АО в молекулярную орбиталь.

Поскольку нас интересовали только аспекты симметрии, то численные значения не рассматривались.

3.5. Векторные свойства

В этом параграфе более подробно рассмотрим поступательное и вращательное движения. Движение характеризуется импульсом $p = mv$, т.е. массой и скоростью соответственно.

Далее сделаем некоторое отступление и коснемся основ векторной алгебры.

Вектор имеет величину и направление, и, следовательно, его можно изобразить стрелкой, длина которой соответствует величине вектора.

На рисунке 3.5 а проведен вектор \mathbf{r}_1 в плоскости xy произвольной системы координат. Его величина соответствует расстоянию от точки $(0,0)$ до (x_1, y_1) .

Вектор \mathbf{r}_1 можно разложить на две компоненты x_1 и y_1 , которые являются проекциями вектора \mathbf{r}_1 на оси x_1 и y_1 . Длина вектора \mathbf{r}_1 равна $(x_1^2 + y_1^2)^{0,5}$.

Сумма векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 является также вектором, который можно получить, перенеся конец вектора \mathbf{r}_2 с началом вектора \mathbf{r}_1 , как показано на рисунке 3.5 б. Длина суммарного вектора равна $[(x_1+x_2)^2 + (y_1+y_2)^2]^{0,5}$.

Любой вектор можно рассматривать как сумму векторов $x_1\mathbf{i}$ и $y_1\mathbf{j}$, где \mathbf{i} и \mathbf{j} единичные векторы, то есть с единичной длиной, направленные соответственно вдоль оси x и y .

Если вектор лежит в трехмерном пространстве, то он будет складываться из компонентов $x_1\mathbf{i}$, $y_1\mathbf{j}$, $z_1\mathbf{k}$. (\mathbf{k} – одиночный вектор, параллельный оси z).

При умножении двух векторов возникает два варианта: скалярное $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = r_1 \cdot r_2 \cos \theta$ и векторное $|\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2| = r_1 r_2 \sin \theta$.

В первом случае это число, а θ – угол между векторами.

Во втором случае получаем вектор, перпендикулярный векторам \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , т.е. плоскости, в которой лежат вектора \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Его положительное направление определяется правилом “буравчика”: поворот от первого сомножителя ко второму по часовой стрелке показывает направление результирующего вектора.

Умножение вектора на скаляр означает умножение длины вектора на число и удлинение его без изменения направления этого вектора, и меняется на противоположное, если скаляр отрицателен.

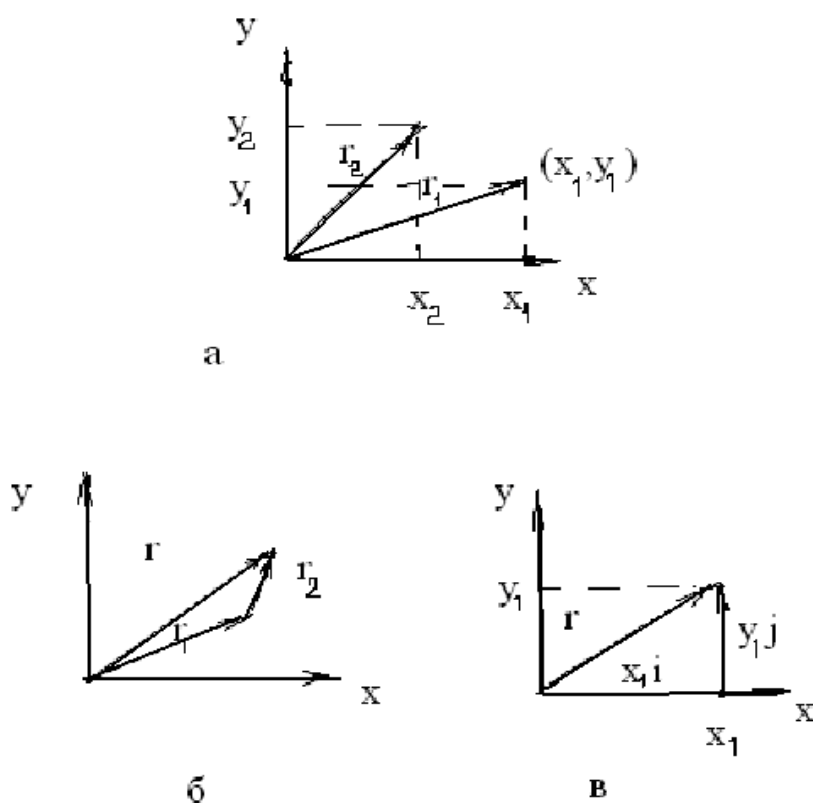


Рис. 3.5. Векторная сумма векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2

3.6. Момент импульса. Дипольный момент

Как и для поступательного движения векторная запись дает полезное описание вращательного движения.

Вектор момента импульса \mathbf{M} лежит в направлении оси вращения.

Импульс \mathbf{p} расположен в направлении движения и равен сумме произведений массы в каждой точке на скорость в этой точке.

Момент импульса выражается соотношением:

$$\mathbf{M} = \sum m \mathbf{r} \times \mathbf{v}, \quad (3.38)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор, направленный от оси вращения до заданной точки; \mathbf{v} – скорость вращения; m – масса отдельного объекта, участвующего в движении.

Молекулы обладают центром «масс» положительного заряда, который определяется положением ядер.

Если центр «масс» отрицательного заряда электронов находится в другой точке, то молекула имеет дипольный момент $\boldsymbol{\mu}$ – определяемый выражением:

$$\mu = q \cdot r ,$$

где q – электрический заряд; r – расстояние между двумя центрами. Дипольный момент является векторной величиной, то есть обладает и значением и направлением.

Если не принимать во внимание колебания молекулы, то дипольный момент является нефлуктуирующим параметром молекулы, поэтому, как и полная энергия, он должен оставаться постоянным при действии любой операции симметрии.

Для того, чтобы это утверждение было справедливым, вектор дипольного момента должен совпадать с каждым из элементов симметрии.

Из этих основных положений имеется несколько следствий.

1. Молекула с центром инверсии не должна иметь дипольного момента, поскольку вектор не может быть точкой.
2. Молекула, обладающая более чем одной осью симметрии не должна иметь дипольного момента, поскольку вектор дипольного момента не может совпадать более чем с одной осью.

Таким образом, дипольный момент могут иметь только молекулы следующих типов: молекулы с одной осью C_n ($n > 1$); молекулы с одной плоскостью и без осей; молекулы с C_n и плоскостями симметрии, включающими эту ось; молекулы без элементов симметрии. Такие молекулы должны относиться к точечным группам C_1 , C_n , C_{nv} . В случае C_n и C_{nv} направление дипольного момента определено; в C_6 известно, что он лежит в плоскости симметрии.

Таким образом, симметрия позволяет получить достаточно много качественной информации о дипольных моментах молекул и, наоборот измерение дипольного момента может дать сведения о симметрии молекулы, а значит, и об ее геометрии.

3.7. Нормальные колебания

Для полного определения положения молекулы в пространстве необходимо знать $3N$ координат, где N количество атомов в молекуле, т.е. три декартовых координаты для каждого атома. Некоторые комбинации этих индивидуальных $3N$ степеней свободы будут соответствовать поступательному движению всей молекулы без изменения межатомных расстояний. Три такие комбинации это компоненты x , y и z поступательного движения.

Для нелинейной молекулы имеются еще три комбинации координат, которые соответствуют вращению вокруг главной оси.

Таким образом, для нелинейной молекулы существует $3N - 6$ нормальных колебаний, которые приводят к изменению межатомных расстояний или углов между связями.

Для линейной молекулы это правило записывают как $3N - 5$. В последнем случае угол вращения вокруг главной оси ничего не означает.

Рассмотрим молекулу воды. Для этой трехатомной молекулы $3N - 6 = 3$, т. е. необходимо определить всего три нормальных колебания с частотами ν_1 , ν_2 , ν_3 . Для атомов молекулы воды направления движения представлены на рисунке 3.6.

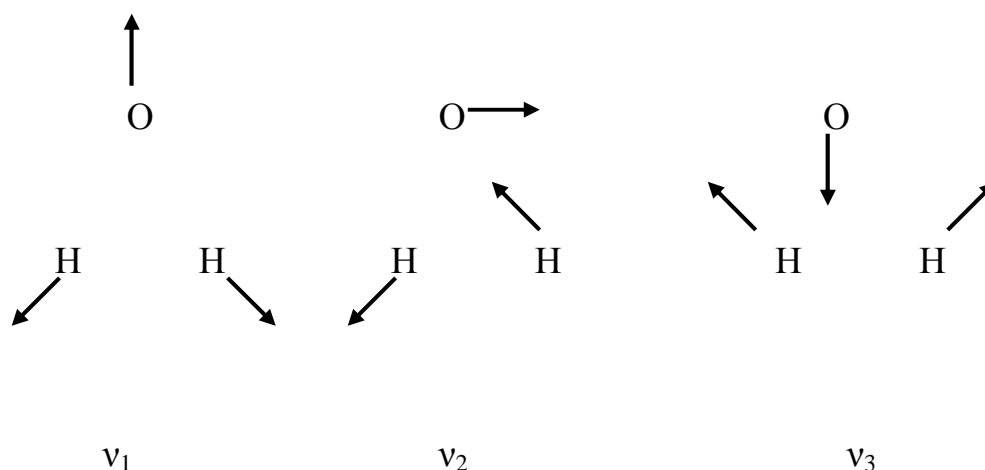


Рис. 3.6. Нормальные колебания атомов в молекуле воды

Применение операции симметрии точечной группы показывают, что ν_1 и ν_3 являются базисами A_1 . Колебания ν_3 остаются неизменными при действии операций E и σ_{yz} , но меняет знак при действии

операции C_z и σ_{xz} , следовательно, ν_3 имеет симметрию B_2 (см. таблицу характеров группы C_{2v}).

В общем случае можно показать, что любое нормальное колебание преобразуется, как один из типов симметрии точечной группы молекулы, что имеет большее значение при анализе колебаний любой молекулы [1,5,6,10].

ГЛАВА 4. ПРАВИЛО ОТБОРА

4.1. Правила отбора для электронных переходов

Чтобы молекула поглощала энергию, переносимую фотоном необходимы следующие условия.

1. Энергия фотона $h\nu$ должна соответствовать разнице энергий между молекулярными энергетическими уровнями.
2. Переход электрона между энергетическими уровнями в молекуле должен сопровождаться дипольным переходом, т. е. изменением пространственного распределения электронной плотности в молекуле, в этом случае под действием электромагнитного поля в ней происходит работа.
3. Переходы с нарушением строгих законов сохранения момента импульса исключаются.

Правила отбора определяют интенсивность переходов. Так с увеличением температуры интенсивность (величина пиков в спектре) сравнивается с амплитудой пиков, соответствующим разрешимым переходам. Вероятность таких переходов формально можно определить интегралом.

$$\bar{\mu} = \int \psi \hat{\mu} \psi_{..} dV \quad (4.1)$$

где $\bar{\mu}$ – вероятность дипольного перехода; $\hat{\mu} = e \cdot \hat{r}$ – оператор дипольного перехода; ψ и $\psi_{..}$ – волновые функции, соответствующие двум энергетическим состояниям E и $E_{..}$.

Оператор $\hat{\mu} = e \cdot \hat{r}$ является оператором умножения и определяет смещение электронной плотности в молекуле.

Дипольный переход – это смещение заряда на расстояние r относительно центра, когда заряд нейтрален. Это смещение может быть по x , y , z . Поэтому при анализе интеграла (4.1) следует учитывать все направления и необходимо анализировать три интеграла:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_x &= e \int \psi \hat{x} \psi_{..} dx \\ \bar{\mu}_y &= e \int \psi \hat{y} \psi_{..} dy \\ \bar{\mu}_z &= e \int \psi \hat{z} \psi_{..} dz \end{aligned} \quad (4.2)$$

Теория групп позволяет проанализировать эти интегралы, основываясь на аспектах симметрии данной молекулы.

Приводим ниже простую процедуру, позволяющую установить вероятность дипольного перехода, и, если он возможен, то вдоль какой оси координат произойдет смещение электронной плотности.

1. Находим элементы симметрии данной молекулы и соответствующую таблицу характеров и по ним определяем группу симметрии.

2. Определяем базисами каких неприводимых представлений из таблицы характеров являются ψ , ψ' , x , y , z .

3. Вычисляем три прямых произведения соответствующих неприводимых представлений для трех интегралов (4.2).

Если хотя бы в одном случае в результате прямого произведения получим полносимметричного представления A_1 , то данный электронный переход возможен.

В качестве примера исследуем возможен ли электронный переход между энергетическими уровнями E_1 и E_{II} в молекуле формальдегида (рисунок 4.1.). Известно, что E_1 соответствует МО $\psi_1 = c_1 2p_y(O) + c_2 2p_y(C) - c_3 [1s(H_a) - 1s(H_b)]$, а E_{II} функция $\psi_{II} = c_4 2p_x(O) + c_5 2p_x(C)$.

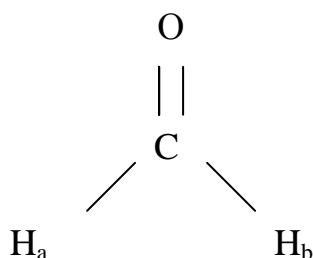


Рис. 4.1. Структура связей в молекуле формальдегида

Перечислим элементы симметрии молекулы формальдегида: $E, C_2, \sigma_v', \sigma_v''$. Ось C_2 проходит через атомы кислорода и углерода. Одна вертикальная плоскость совпадает с плоскостью, в которой лежат все атомы молекулы; другая перпендикулярна этой плоскости и проходит через атомы кислорода и углерода.

Таким образом, молекула формальдегида по набору элементов симметрии относится к группе симметрии C_{2v} .

Для удобства изложения и понимания материала приводим еще раз таблицу характеров группы C_{2v} .

C	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$2v$				
A	1	1	1	1
1	1	1	-1	-1
A	1	-1	1	-1
2	1	-1	-1	1
B				
1				
B				
2				

Определяем базисами каких неприводимых представлений являются x , y , z , для чего фиксируем точки на соответствующих осях (рисунок 4.2.).

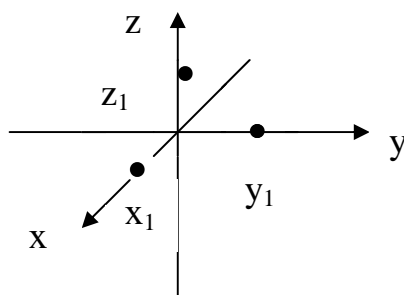


Рисунок 4.2. Расположение базисов x_1 , y_1 , z_1 в декартовой системе координат

Рассмотрим результат действие операций симметрии на x_1 . Поскольку тождественное преобразование ничего не меняет, то этой операции соответствует характер $+1$. Операция C_2 переводит x_1 в $-x_1$, поэтому выбираем характер -1 . Отражение в плоскости z оставляет точку на своем месте – характер $+1$. А вот отражение в плоскости σ_{yz} переводит x_1 в $-x_1$ и этой операции соответствует характер -1 . Этому набору характеров соответствует неприводимое представление B_1 .

Аналогично можно определить, что y является базисом B_2 , а z – A_1 .

Теперь решим вопрос с ψ и ψ'' .

Сначала нарисуем эти орбитали.

На рисунке 4.3 а и б представлены атомные орбитали для ψ_i и ψ_{ii} .

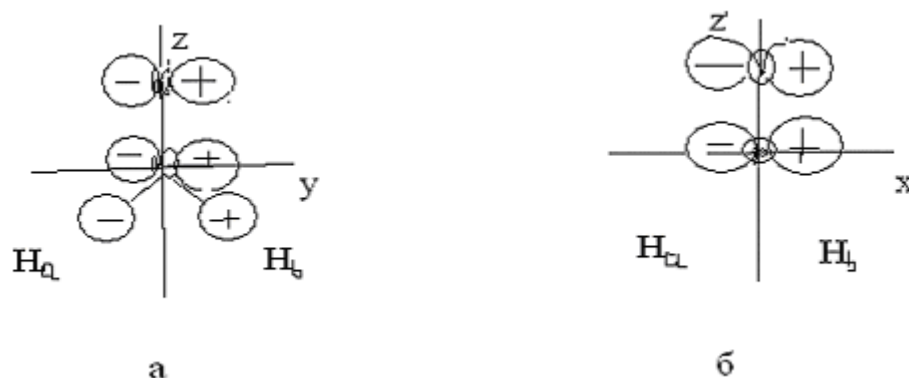


Рис. 4.3. Несимметризованные атомные орбитали ψ_i и ψ_{ii} .

Молекулярные орбитали выглядят следующим образом (рисунок 4.4. а, б).

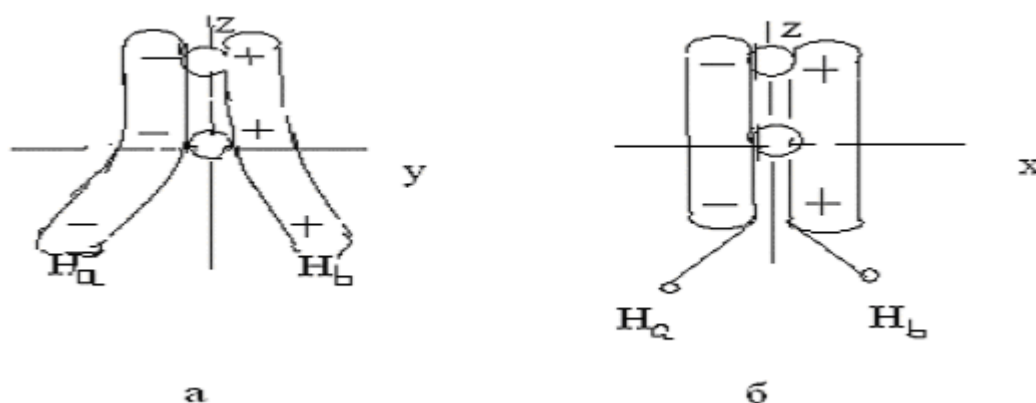


Рис. 4.4. Молекулярные орбитали ψ_i и ψ_{ii} .

Точно так же, как и для точек x_1, y_1, z_1 рассмотрим действия операций симметрии в группе C_{2v} . Поворот на 180° меняет местами знаки молекулярной орбитали ψ_i , отражение в плоскости zx также меняет знаки, а отражение в плоскости σ_{yz} все оставляет на своем месте, поэтому ψ_i является базисом неприводимого представления B_2 . Аналогичные рассуждения приведут к выводу, что ψ_{ii} – базис неприводимого представления B_1 .

Таким образом, все, что нужно было для определения интегралов дипольного перехода в трех направлениях координат x , y , z нами получено, что можно подкрепить таблицей.

C_{2v}	E σ_{yz}	C_2	σ_{xz}	
A_1	1	1	1	z
A_2	1			
B_1	1	1	-1	x
B_2	-1			$\psi_{,,}$
	1	-1	1	y
	-1			$\psi_{,}$
	1	-1	-1	
	1			

Теперь определим результаты прямых произведений, выбранных неприводимых представлений по координатам x , y , z :

$$B_2 \times B_1 \times B_1 = B_2;$$

$$B_2 \times B_2 \times B_1 = B_1;$$

$$B_2 \times A_1 \times B_1 = A_2.$$

Поскольку ни в одном случае не получено представление A_1 переход запрещен по симметрии. Однако такие переходы становятся более вероятными с увеличением температуры, поэтому экспериментально их легко определить (с увеличением температуры интенсивность такого перехода растет)

4.2. Правило отбора для колебательных переходов

Предельный случай колебаний – гармонический. В этом случае возвращающая сила f пропорциональна смещению x :

$$f = -kx, \quad (4.3)$$

где k – силовая постоянная.

В этом случае колебательное движение можно моделировать с помощью пружины.

Классическая пружинная модель имеет непрерывный спектр энергетических состояний.

Квантовый осциллятор, который рассматривают в случае молекул, имеет дискретный энергетический спектр, а в качестве пружины выступает химическая связь.

Энергия гармонического осциллятора квантуется:

$$E_v = h\nu (n + 1/2), \quad (4.4)$$

где h – постоянная Планка; ν – частота колебаний; $n = 0, 1, 2, \dots$ – квантовое число.

Однако модель гармонического осциллятора хорошо работает только в окрестности точки $x = 0$ – точке равновесия. В общем случае (ангармонический осциллятор):

$$f = -kx + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 \dots a_nx^n, \quad (4.5)$$

где $a_1 \dots a_n$ – константы.

На рисунке 4.5. приведены зависимости потенциальной энергии гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора от расстояния смещения.

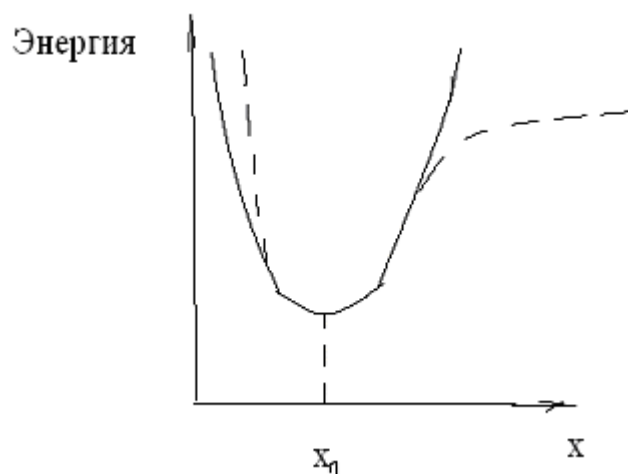


Рис. 4.5. Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора (сплошная линия) и ангармонического осциллятора (пунктирная линия) от координаты смещения

Согласно (4.4) уровни колебательной энергии друг от друга находятся на одинаковых расстояниях”, как это иллюстрировано на рисунке 4.6.

Кривая потенциальной энергии молекулы не является точной параболой: на рисунке 4.6. она показана штриховой линией.

Разница энергий между уровнями в реальных молекулах также не является постоянной.

С увеличением n ΔE становится меньше – это следствие ангармоничности, что связано с уменьшением возвращающей силы по сравнению с гармоническим осциллятором.

Отклонение от гармоничности колебаний наблюдается во всех молекулах и тем больше, чем больше квантовое число для колебательных состояний.

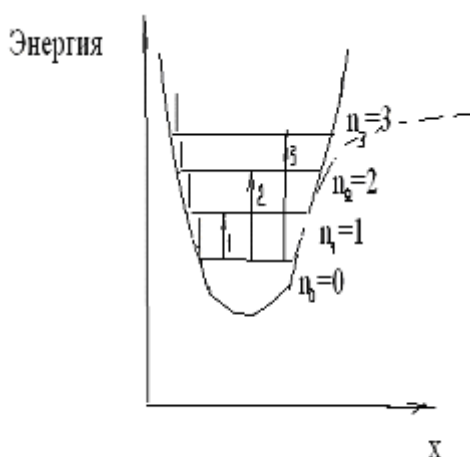


Рис. 4.6. Зависимость потенциальной энергии гармонического осциллятора (сплошная линия) и ангармонического осциллятора (штриховая линия) от расстояния между атомами

Теперь непосредственно перейдем к правилам отбора. Электрическая компонента электромагнитного излучения (инфракрасное) может взаимодействовать с молекулой только в том случае, если молекула имеет осциллирующий дипольный момент.

Таким образом, чтобы молекула поглощала энергию инфракрасного излучения, при колебаниях молекулы должен меняться ее дипольный момент.

Отсюда следует, что при растяжении гомоядерной двухатомной молекулы не должно приводить к поглощению инфракрасного излучения. В соответствии с этим **правилом отбора** любое изменение величины или направления диполя ходе колебания приводит к возникновению осциллирующего диполя, который может взаимодействовать с осциллирующей электрической компонентой инфракрасного излучения.

Примером колебания, приводящего к изменению направления вектора диполя, является деформационное колебание в молекуле HCN. Величина дипольного момента при изгибе молекулы не меняется, а вот его вектор меняет направление.

Второе **правило отбора** для молекулярных колебаний можно вывести из приближения гармонического осциллятора, которое гласит: переходы разрешены только в случае $\Delta n = +1$. Большинство молекул при комнатной температуре находится на колебательном уровне $n = 0$, поэтому разрешенным переходом является переход с уровня $n = 0$ на уровень $n = 1$ (на рис. 4.6 этот переход обозначен 1).

Тогда, как два других 2 и 3 запрещены. Частота перехода 1 называется основной частотой.

Однако второе правило отбора часто не выполняется, поскольку большая часть молекул не являются гармоническими осцилляторами. Переходы 2, 3 носят название **первого и второго обертонов**. Интенсивность первого обертона обычно на порядок меньше интенсивности основного перехода, а интенсивность второго обертона на порядок ниже первого.

4.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Правило отбора

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) имеет дело с колебательными и вращательными переходами.

Рассмотренная выше ИК – спектроскопия и КР – спектроскопия дополняют друг друга.

В спектроскопии комбинационного рассеяния образец облучают монохроматическим пучком света и исследуют свет, рассеянный под прямым углом к направлению падающего света (рисунок 4.7.)

В методе КР – спектроскопии используются источники монохроматического света и, в основном, лазеры.

Ячейки, в которых находятся образцы, могут иметь различную конструкцию, и единственным требованием для них является возможность измерения интенсивности света под прямым углом к падающему. Осложняющими факторами для проведения эксперимента могут быть: поглощение монохроматического света, приводящего к разложению образца; флуоресценция. Путем правильного выбора газового лазера эти трудности можно свести к минимуму. Рас-

смотрим характеристики лазеров. Гелий – неоновый дает линию 6328\AA ; аргоновый – линии $4579, 4658, 4880, 4915, 5145\text{\AA}$; ; криптоновый – $5682, 6471\text{\AA}$.

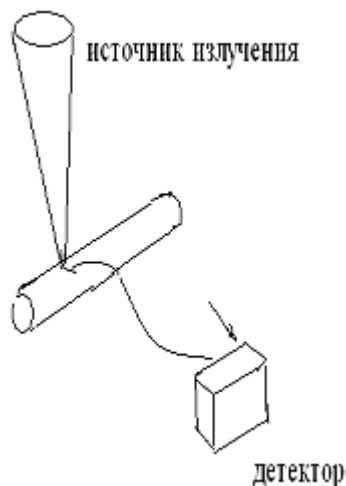


Рис. 4.7. Схема эксперимента в спектроскопии комбинационного рассеяния

Если фотон с энергией $h\nu_0$ сталкивается с молекулой и рассеивается с той же частотой, то такое **рассеяние** называется **релеевским**. В этом случае молекула находится в поле действия электрического вектора излучения и в молекуле индуцируется дипольный момент, а электроны осциллируют с той же частотой, что и частота излучения. Осциллирующий диполь излучает энергию во все направления и отвечает за релеевское рассеяние.

Если при облучении фотон поглощается молекулой, а затем испускается, то это явление называется **флуоресценцией**.

Различие между рассеянием и флуоресценцией определяется временем жизни частиц, образовавшихся в результате столкновения фотона и молекулы. Этот процесс называется упругим столкновением фотона с молекулой.

При неупругом взаимодействии фотона с молекулой она, находясь в основном колебательном состоянии, получает энергию от фотона и переходит в возбужденное колебательное состояние с частотой ν_1 .

Энергия рассеиваемого кванта составляет $h(\nu_0 - \nu_1)$.

Молекула в колебательном состоянии $n = 1$ может столкнуться с фотоном с частотой ν_0 и рассеиваемый фотон может получить от молекулы дополнительную энергию $h\nu_1$, поэтому его полная энер-

гия составит $h(\nu_0 + \nu_1)$. Однако последний процесс менее вероятен, чем два первых, что отражено на рисунке 4.8.

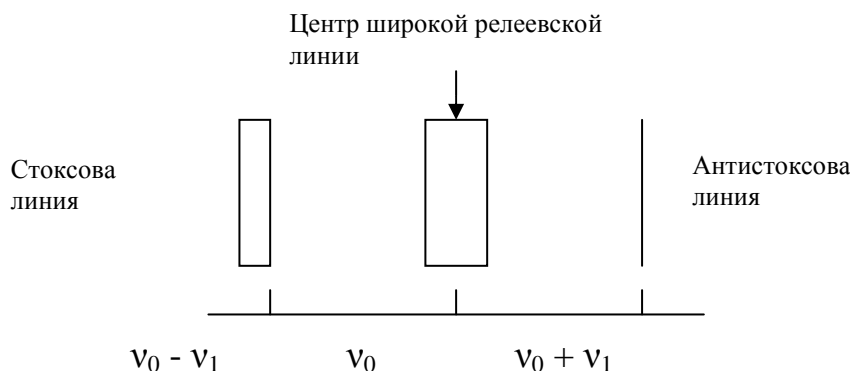


Рис. 4.8. Линии, наблюдаемые в спектре КР

При установлении распределения Больцмана молекула в состоянии $n = 1$ гораздо меньше, чем в основном состоянии, что сказывается на интенсивности антистоксовых линий.

Как релеевское, так и комбинационное рассеяния являются неэффективными процессами: в виде релеевского рассеяния проявляются 10^{-3} , а комбинационного рассеяния $\approx 10^{-6}$ от интенсивности падающего света. Поэтому эксперименты по рассеянию света требуют мощных источников излучения, что обеспечивается лазерами 100 мВт – 1 Вт.

В спектроскопии комбинационного рассеяния молекулы взаимодействуют с электромагнитным излучением через осциллирующую молекулярную поляризуемость.

Поэтому правило отбора формулируется следующим образом: для того, чтобы колебание в спектре КР было активным, оно должно сопровождаться изменением поляризуемости молекулы.

Как правило, для молекул, обладающих центром инверсии, основные линии в спектре ИК и КР отсутствуют [1,2,10].

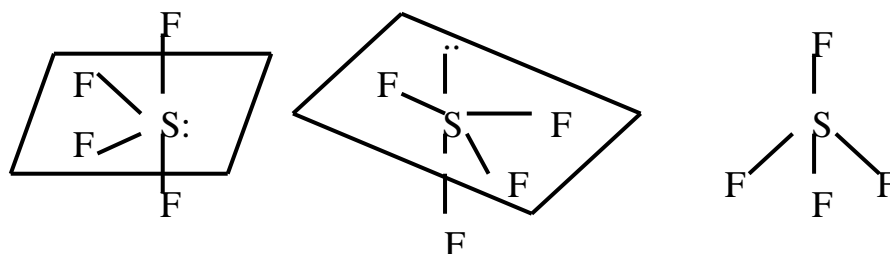
ГЛАВА 5. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

5.1. Номенклатура, используемая для описания различных колебаний

Относительно симметричности колебания можно отнести к тому либо иному неприводимому представлению A_1 , A_2 и т.д. Если колебание симметрично по отношению к оси высшего порядка, то его обозначают буквой A_1 , а если оно антисимметрично, то буквой B . Буквой E обозначают дважды вырожденное колебание, а буквой T – трижды вырожденное колебание (в колебательной спектроскопии T заменяют на F). Нижние индексы g и u служат для обозначения соответственно симметрии или антисимметрии относительно инверсии через центр симметрии, если этот элемент присутствует в молекуле. Если колебание симметрично относительно горизонтальной плоскости, то его помечают одним штрихом, а антисимметричное – двумя. Нижние индексы 1 и 2 означают симметрию или антисимметрию относительно оси симметрии второго порядка, перпендикулярной главной оси симметрии.

5.2. Определение числа полос в НК и КР спектрах

В этом параграфе займемся описанием $3N - 6$ ($3N - 5$ для линейных молекул) колебаний молекулы к различным неприводимым представлениям точечной группы молекулы. Полученная информация поможет определить вырожденности и числа активных колебаний в НК и КР спектрах. Процедуру отнесения рассмотрим на примере возможных структур SF_4 (C_{2v} , C_{3v} , T_d), изображенных на рисунке 5.1.



C_{2v} C_{3v}

T_d

Рис. 5.1. Возможные структуры SF_4

Рассмотрим структуру C_{2v} . Сначала расположим молекулу относительно декартовых координат (рисунок 5.2).

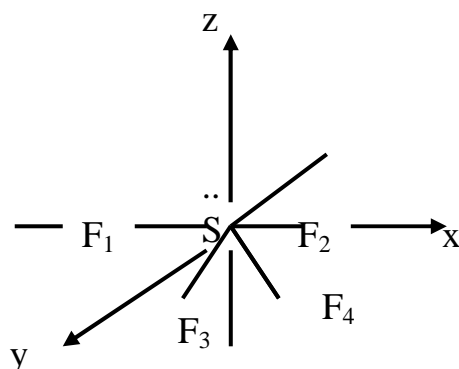


Рис. 5.2. Структура C_{2v} в декартовых координатах: F_3 и F_4 лежат в плоскости xz

На практике полное представление можно найти с помощью простых правил, которые приводим ниже.

1. Любой вектор (или часть базиса), не меняющийся при действии операции симметрии, получает $+1$.
2. Вектор (или часть базиса), который меняет свое направление на противоположное, получает -1 .
3. Если при операции симметрии вектор (или часть базиса) накладывается на другой вектор, то он равен нулю.

Получим полное представление в этом базисе. При операции тождественного преобразования все остаются на своих местах и $\chi_T(E) = 15$ (матрица единичная 15×15), т. е. пять атомов и для каждого три координаты x , y , z . При операции C_2 не движется только атом серы, но координаты x и y меняются на $-x$ и $-y$ и дают в полное представление вклад по -1 , а вот координата z не меняется $+1$. В результате $\chi_T(C_2) = -1$. При отражении в плоскости σ_{xz} атом серы и два атома фтора F_1 и F_2 не движутся. Отражение меняет знак у атома серы для y , а x и z не меняются. То же самое можно сказать об атомах F_1 и F_2 , поэтому $\chi_T(\sigma_{xz}) = 3$. При отражении σ_{xz} на своих местах остаются S , F_3 и F_4 и $\chi_T(\sigma_{xz}) = 3$.

Таким образом $\chi_T = 15 \ -1 \ 3 \ 3$.

Чтобы определить какие неприводимые представления входят в полное будем использовать формулу разложения (2.22).

$$\alpha_{A1} = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 5$$

$$\alpha_{A2} = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 2$$

$$\alpha_{B1} = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 4$$

$$\alpha_{B2} = \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 4$$

Из полученного результата следует, что $3N$ степеней свободы пятиатомной молекулы равно 15. Для получения числа колебаний нужно вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы. Поступательные движения вдоль осей x, y, z может быть изображено стрелками, лежащими на этих осях и это, как и точки на этих осях, что приведено в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Таблица характеров C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	$z, \alpha_x^2, \alpha_y^2, \alpha_z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z, α_{xy}^2
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, α_{xz}^2
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, α_{yz}^2

Вращение вокруг осей R_x, R_y, R_z ранее нами были уже отнесены соответственно к неприводимым представлениям B_2, B_1, A_2 (см. 2.3). Эти шесть степеней свободы ($1A_1, 1A_2, 2B_1, 2B_2$) вычитают из $3N$, что приводит $\alpha_{A1} = 4, \alpha_{A2} = 1, \alpha_{B1} = 2$ и $\alpha_{B2} = 2$. Это соответствует девяти колебаниям, которые предсказаны правилом $3N - 6$.

Таким образом, полученные типы симметрии, принадлежащие $3N - 6$ колебаниям SF_4 относятся к симметрии C_{2v} . Далее определяем какие из этих колебаний активны в спектре ИК, а какие активны в спектре КР.

Для того, чтобы произошло поглощение фотона с энергией в инфракрасном спектре должен быть отличен от нуля и принадлежать к типу А один из трех интегралов:

$$\int \psi_{v_1}^* \hat{x} \psi_{v_2} \partial V, \int \psi_{v_1}^* \hat{y} \psi_{v_2} \partial V, \int \psi_{v_1}^* \hat{z} \psi_{v_2} \partial V,$$

где ψ_{v_1}, ψ_{v_2} – волновые функции разных колебательных состояний.

Поскольку волновые функции основного колебательного состояния относятся к полносимметричному представлению A_1 , то достаточно, чтобы волновая функция возбужденного колебательного состояния являлась базисом представлений одного из тех, к которым относятся x , y , z . Поскольку квадрат любого представления равен A_1 и $A_1 \times A_1 = A_1$.

Что касается спектров КР. Для того, чтобы колебание было активным, необходимо, чтобы один из интегралов

$$\int \psi_{n_1} \hat{P} \psi_{n_2}$$

был отличен от нуля, т.е. подинтегральное выражение относилось к неприводимому представлению A_1 . Оператор \hat{P} представляет квадратичные формы x , y , z (x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz , x^2-y^2). Симметрии этих функций указаны в таблицах характеров.

Для структуры C_{2v} молекулы SF_4 колебания A_1 , B_1 и B_2 активны в ИК – спектре, тогда как колебание A_2 неактивно (ни один из векторов x , y , z не имеет симметрию A_2). В спектре следует ожидать появления восьми линий: $4A_1$, $2B_1$, $2B_2$.

Если осуществить выше описанную операцию со структурой T_d молекулы SF_4 , то получится полное представление:

$$\begin{array}{cccccc} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_2^2 = 3C_2 \\ \chi & 15 & 0 & 3 & -1 & -1 \end{array}$$

При использовании формулы разложения получим:

$$\begin{aligned} \alpha_{(A_1)} &= 1/24 [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 1 \\ \alpha_{(A_2)} &= 1/24 [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0 \\ \alpha_{(E)} &= 1/24 [1 \cdot 2 \cdot 15 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 0 \cdot 3 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1)] = 1 \\ \alpha_{(T_1)} &= 1/24 [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1 \\ \alpha_{(T_2)} &= 1/24 [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 3 \end{aligned}$$

Таблица характеров группы симметрии T_d позволяет говорить о том, что три поступательных движения относятся к T_2 , а три вращения – к T_1 . Поскольку T_1 и T_2 трехкратно вырожденные представления, то для исключения трех поступательных и трех вращательных степеней свободы из $3N$ необходимо вычесть только по одному из них. К типам A_1 , E , и $2 T_2$ принадлежат всего девять колебаний, что согласуется с правилом $3N-6$. Шесть колебаний T_2 активны в ИК-спектре и дают две спектральные полосы, соответствующие основным колебаниям. Можно показать, что в ИК-спектре молекулы

SF_4 симметрии C_{3v} есть шесть линий ($3A_1$, $3E$), а в спектре КР – шесть линий ($3A_1$, $3E$). Экспериментальные исследования говорят, что в спектре молекулы SF_4 имеется пять инфракрасных линий основных колебаний и пять линий комбинационного рассеяния, одна из которых поляризована, что исключает возможность существования молекулы SF_4 симметрии T_d .

5.3. Электронный отбор по орбитальной симметрии

В 1965 году Вунвордом и Хоффманом был открыт принцип сохранения орбитальной симметрии, что сыграло большую роль во многих направлениях химии, особенно, плодотворным он оказался в области химических реакций. Правило Вудворда-Хоффмана рассмотрим ниже на двух примерах.

1. Два сближающихся атома гелия.

Каждый атом гелия содержит два электрона на $1s$ – орбитали. Условная диаграмма орбитального взаимодействия показывает, что при этом образуется связующая ($1s\sigma$) и разрыхляющая ($1s\sigma^*$) молекулярные орбитали, причем на каждой из них находятся по два электрона (см. рисунок 5.3).

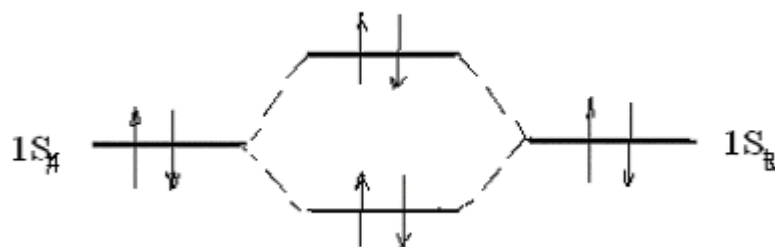


Рис. 5.3. Условная диаграмма орбитального взаимодействия атомов гелия А и В

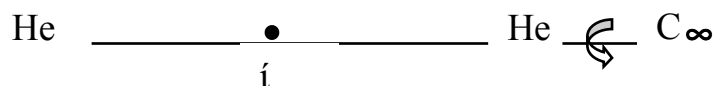
Такая реакция предполагает ядерную реакцию образования нового ядра, что требует более высоких энергий, поэтому мы применили слово “условная”.

Между атомами существует взаимное отталкивание. Это принято объяснять тем, что антисвязывающее взаимодействие атомов, которое обеспечивается парой электронов, находящихся на разрыхляющей орбитали, сильнее, чем связывающее взаимодействие, обеспеченное парой электронов на связывающей орбитали. Это

объяснение подтверждается относительной энергией $1s\sigma_g$ – орбитали (пропорциональной $H_{AB}/(1+S_{AB})$, где H_{AB} – матричный элемент некоторого эффективного одноэлектронного гамильтониона, а S_{AB} – интеграл перекрывания между $1S_A$ и $1S_B$ – орбиталями и $1s\sigma_n$ – орбитали [пропорциональной $H_{AB}/(1-S_{AB})$].

Другое объяснение основано на том, что все четыре электрона находятся в одной и той же области пространства, а это запрещено принципом Паули.

Третье объяснение основано на рассмотрении поведения орбиталей в ходе химической реакции путем корреляции орбиталей атомов реагентов и конечного продукта – атома бериллия (формально предполагается, что ядра атомов гелия могут слиться, образовав ядро бериллия). На рисунке 5.4 приведена корреляционная диаграмма описанного процесса. Молекулярные орбитали атомов гелия расположены слева в порядке возрастания их энергий, атомные орбитали бериллия – справа. Чтобы соединить уровни атомов гелия, находящиеся слева с соответствующими уровнями атома бериллия, находящегося справа, используют общие свойства симметрии (локальный орбитальный угловой момент молекулярных орбиталей атомов гелия относительно оси бесконечного порядка C_∞ и четность относительно центра инверсии:



Энергия – это еще один отличительный признак, к данному исходному уровню ставится в соответствие наиболее близкой по энергии уровень продукта с той же симметрией.

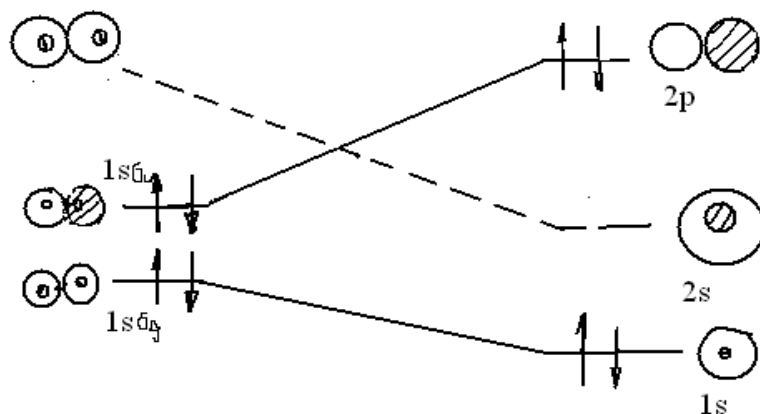


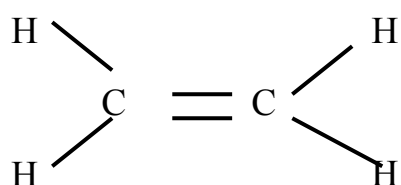
Рис. 5.4. Корреляционная диаграмма для реакции



Связывающая $1s\sigma_g$ – орбиталь He_2 плавно переходит в $1s$ – орбиталь бериллия и не имеет узловых поверхностей. Антисвязывающая $1s\sigma_u$, имеющая узловую плоскость, которая проходит через середину оси, соединяющей ядра, коррелирует не с $2s$ – орбиталью бериллия, а с той $2p$ – орбиталью, которая направлена вдоль этой оси. Эта орбиталь имеет такую высокую энергию, что сближение двух атомов гелия энергетически невыгодно. $1s$ – орбиталь атома бериллия имеет очень низкую энергию, она компенсируется большой энергией кулоновского отталкивания двух ядер гелия. Таким образом, корреляционная диаграмма показывает, что два атома гелия в основном состоянии коррелируют с дважды возбужденным состоянием атома бериллия. Получить атом бериллия в основном состоянии можно из двух атомов гелия, у которых два электрона возбуждены с $1s\sigma_u$ – орбитали на молекулярную орбиталь, которая коррелирует с $2s$ – орбиталью бериллия.

2. “Запрещенные” реакции. “Анфасная” димеризация двух молекул этилена.

Теперь рассмотрим принципы построения корреляционных диаграмм Вудворта – Хофмана на примере анфасной димеризации двух молекул этилена. Рассмотрим молекулу этилена:



Три связи атома углерода гибридные (σ – связи) и одна π – связь между атомами углерода:

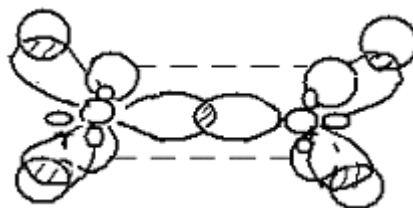
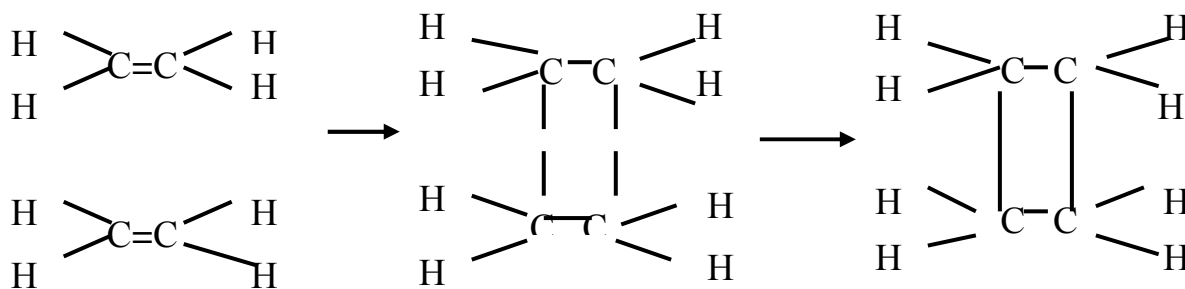


Рисунок 5.5. Схематическое изображение валентных орбиталей молекулы этилена

Поскольку π – связь между атомами углерода менее устойчива, чем σ – связь, то образование циклобутана, казалось бы, можно провести путем анфасной реакции димеризации двух молекул этилена, если разорвать π – связь.

Действительно можно представить развитие событий следующим образом:



Однако экспериментальные работы в этом направлении дали отрицательный результат, то есть получить таким образом циклобутан нельзя, это легко объяснили Вудворд и Хоффман, рассмотрев корреляционную диаграмму.

В качестве элементов симметрии они взяли две плоскости σ' и σ'' (см. рисунок 5.6)

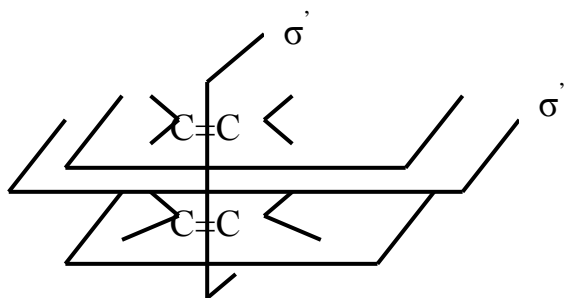


Рис. 5.6. Элементы симметрии для двух молекул этилена (реагенты)

Построим корреляционную диаграмму анфасной димеризации двух молекул этилена (рисунок 5.7)

Как показано на рисунке 5.7. локальные связующие π – орбитали, симметричные относительно σ , комбинируют друг с другом, что дает димер **S** и димер **A** (относительно σ). Аналогично π^* –орбитали, имеющие локальную **A** – симметрию (σ_1) образуют

межмолекулярную пару типа S и межмолекулярную пару типа A. В циклобутане заменены электронами орбитали $\sigma + \sigma'$ и $\sigma - \sigma'$, которые являются связующими, но орбиталь $\pi^* + \pi^*$ продуктов является возбужденной.

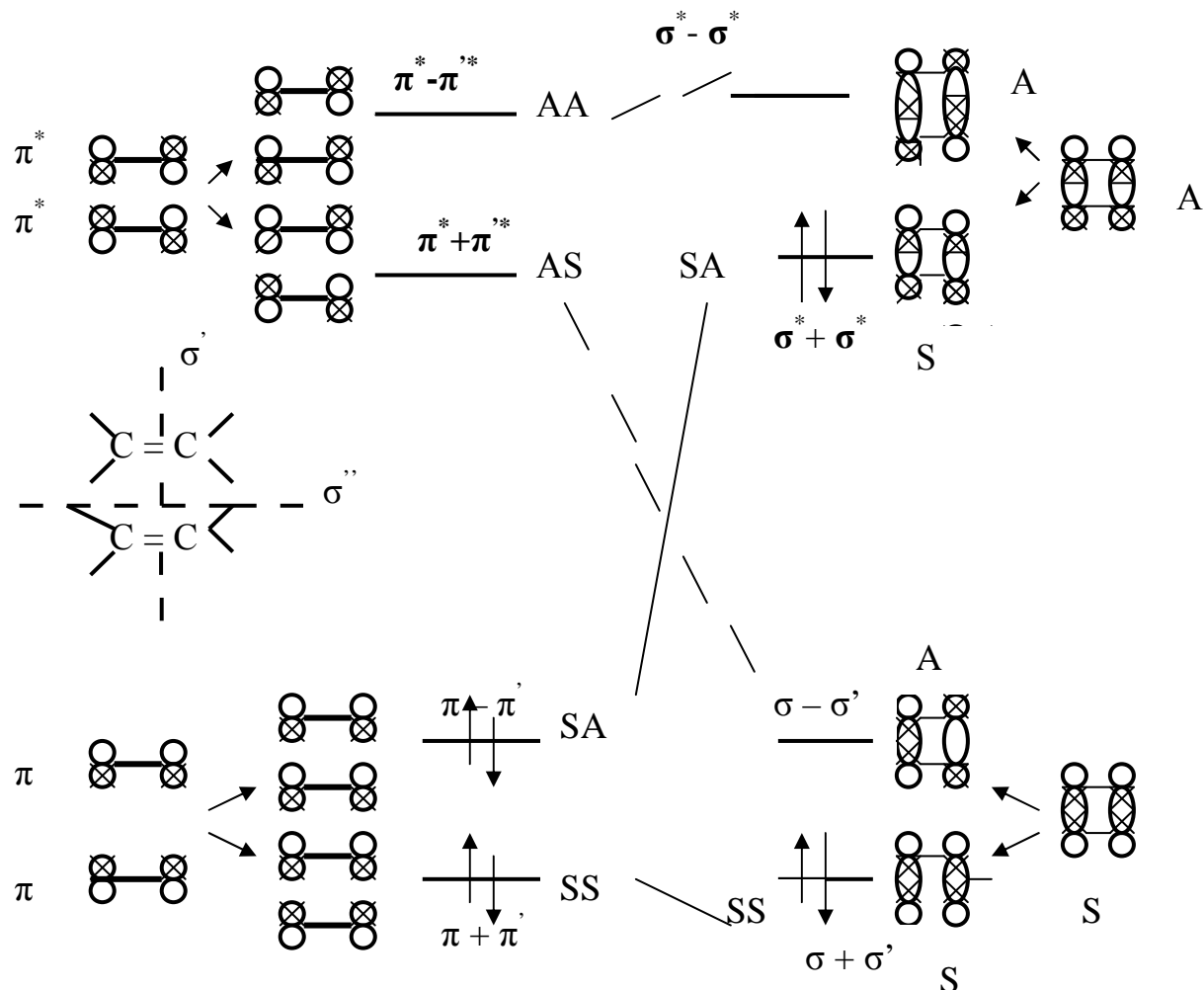


Рис. 5.7. Корреляционная орбитальная диаграмма Вудворда – Хоффмана для анфасной димеризации этилена

Сформулируем правило Вудворда-Хоффмана. “Реакция разрешена, если заполненные орбитали реагентов коррелируют по симметрии с заполненными орбиталями продуктов.

И, наоборот реакция запрещена, если заполненные орбитали реагентов коррелируют по симметрии с незаполненными орбиталями продуктов” [1, 2, 4, 10].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Флари, П. Группы симметрии / П. Флари. – М.: Мир, 1985.
2. Драго, Р. Физические методы в химии. – Т.1 / Р. Драго. – М.: Мир, 1981.
3. Накакур, С. Введение в квантовую химию / С. Накакур, Т. Накадзуме. – М.:Мир, 1982.
4. Салем, Л. Электроны в химических реакциях / Л. Салем. – М.: Мир, 1985.
5. Невзоров, Б. П. История фундаментальных понятий физики. – Ч. 4: Кристаллография и теория симметрии: учеб. пособие / Б. П. Невзоров. – Кемерово, 2002.
6. Журавлев, Ю. Н. Методы теории групп в физике твердого тела: учебное пособие / Ю. Н. Журавлев. – Кемерово, 1992.
7. Зоркий, П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур / П. М. Зоркий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
8. Харгиттай, И Симметрия глазами химика: [пер. с англ.] / И. Харгиттай, М. Харгиттай. – М.: Мир, 1989.
9. Петрошень, М. И. Применение теории групп в квантовой механике / М. И. Петрошень, Е. Д. Трифонов. – М.: Эдиториал, 2000.
10. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГРУПП.....	5
1.1. Правило для элементов, образующих абстрактную математическую группу	5
1.2. Примеры групп	6
1.3. Таблицы умножения для группы.....	8
1.4. Некоторые определения	12
1.5. Классы элементов. Преобразование подобия	13
ГЛАВА 2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ	16
2.1. Элементы симметрии.....	16
2.2 Группы симметрии.....	23
2.3 Основы теории представлений	29
2.4. Прямое произведение представлений. Формула разложения	40
ГЛАВА 3. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ГРУППЫ СИММЕТРИИ	43
3.1. Основные постулаты квантовой механики	43
3.2. Операторы квантовой механики и их свойства	44
3.2. Симметрия в квантовой механике.....	47
3.3. Проекции молекулярных орбиталей	48
3.4. Векторные свойства	54
3.5. Момент импульса. Дипольный момент	55
3.6. Нормальные колебания.....	57
ГЛАВА 4. ПРАВИЛО ОТБОРА.....	59
4.1. Правила отбора для электронных переходов.....	59
4.2 Правило отбора для колебательных переходов.....	63
4.3.Спектроскопия комбинационного рассеяния. Правило отбора.....	66
ГЛАВА 5. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ	69
5.1. Номенклатура, используемая для описания различных колебаний	69
5.2. Определение числа полос в НК и КР спектрах.....	69
5.3. Электронный отбор по орбитальной симметрии.....	73
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	78

Учебное издание

**КРАШЕНИНИН ВИКТОР ИВАНОВИЧ,
КУЗЬМИНА ЛАРИСА ВЛАДИМИРОВНА,
ГАЗЕНАУР ЕКАТЕРИНА ГЕННАДЬЕВНА**

СИММЕТРИЯ В ХИМИИ

Редактор Л. Г. Барашкова

Подписано в печать 17.05.2013 г. Формат 60х84 ¹/₁₆.

Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Печ. л. 5.

Тираж 65 экз. Заказ № 83.

Кемеровский государственный университет.

650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

Отпечатано в типографии ООО «ИНТ», г. Кемерово, пр-т Химиков, 43а,
тел.: (3842) 73-75-13, факс: (3842) 738797, e-mail: typoint@mail.ru.