Математические структурные модели

Пространственная форма молекул
и
точечные группы симметрии

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ОБЪЕКТ

$\Updownarrow$

ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ

C_{2v}	T_d	O_h
H_2O	CH_4	SF_6
H_2S	SiF_4	$W(CO)_6$
SCl_2	$SnCl_4$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Одинаковая симметрия — одинаковые свойства

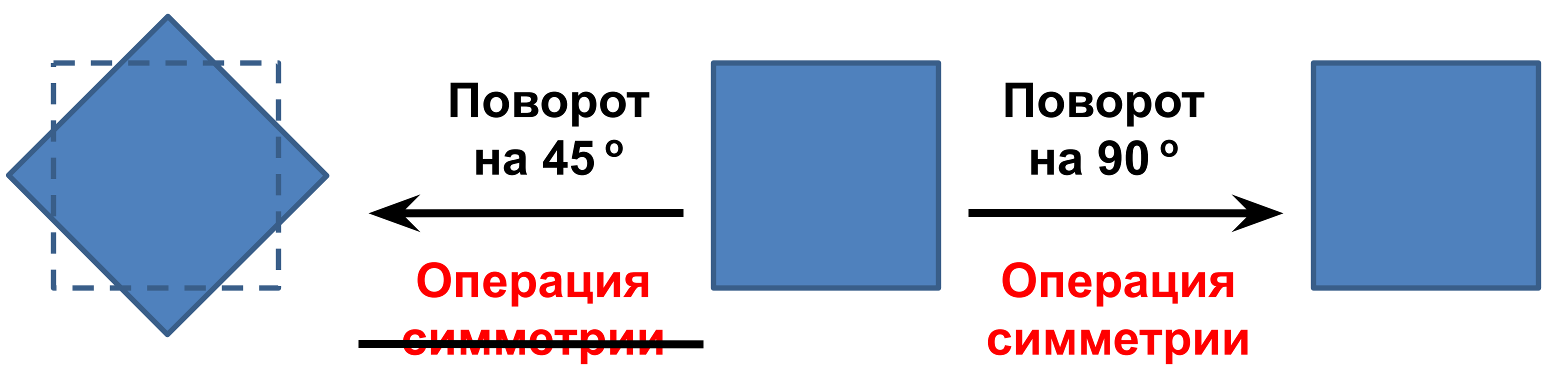
Физико-химические приложения теории симметрии

- Построение атомных и молекулярных орбиталей
- Построение нормальных колебаний молекул
- Правила отбора в спектроскопии
- Разделение элементарных химических реакций на «разрешенные» и «запрещенные»
- Классификация свойств атомов и молекул по «типам симметрии»

СИММЕТРИЯ ⇔ **ОПЕРАЦИИ симметрии**

{ F_1 F_2 … }

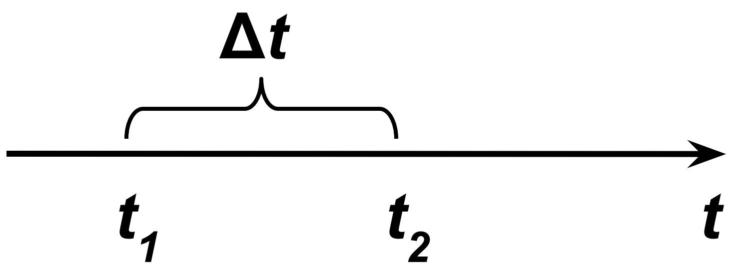
Операция симметрии **— процедура, выполняемая над объектом, конечный результат которой <u>невозможно обнаружить</u> посредством каких-либо экспериментальных наблюдений или измерений.**



ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ
не оставляет после своего завершения обнаруживаемых последствий в объекте

Виды операций симметрии

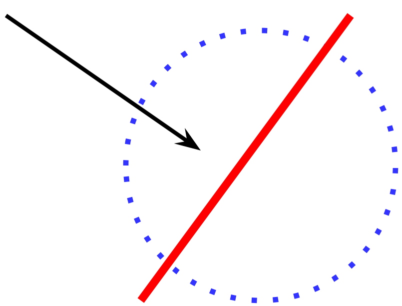
СДВИГИ во времени и в пространстве



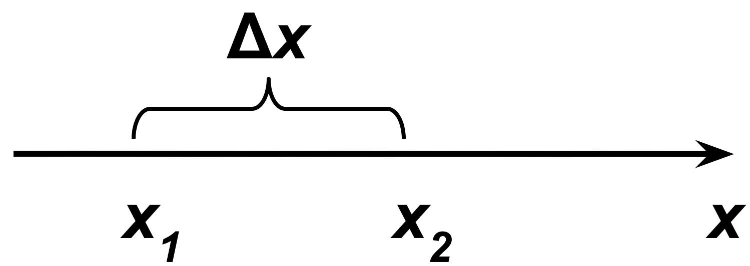
Однородность времени

Закон сохранения ЭНЕРГИИ

СТАЦИОНАРНЫЕ
объекты



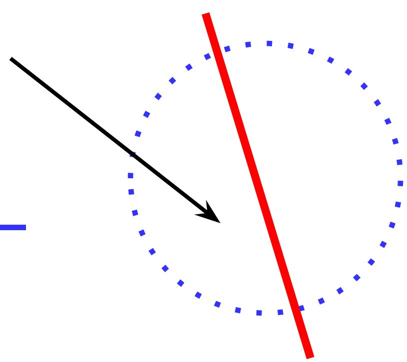
сдвиг во времени — операция симметрии



Однородность пространства

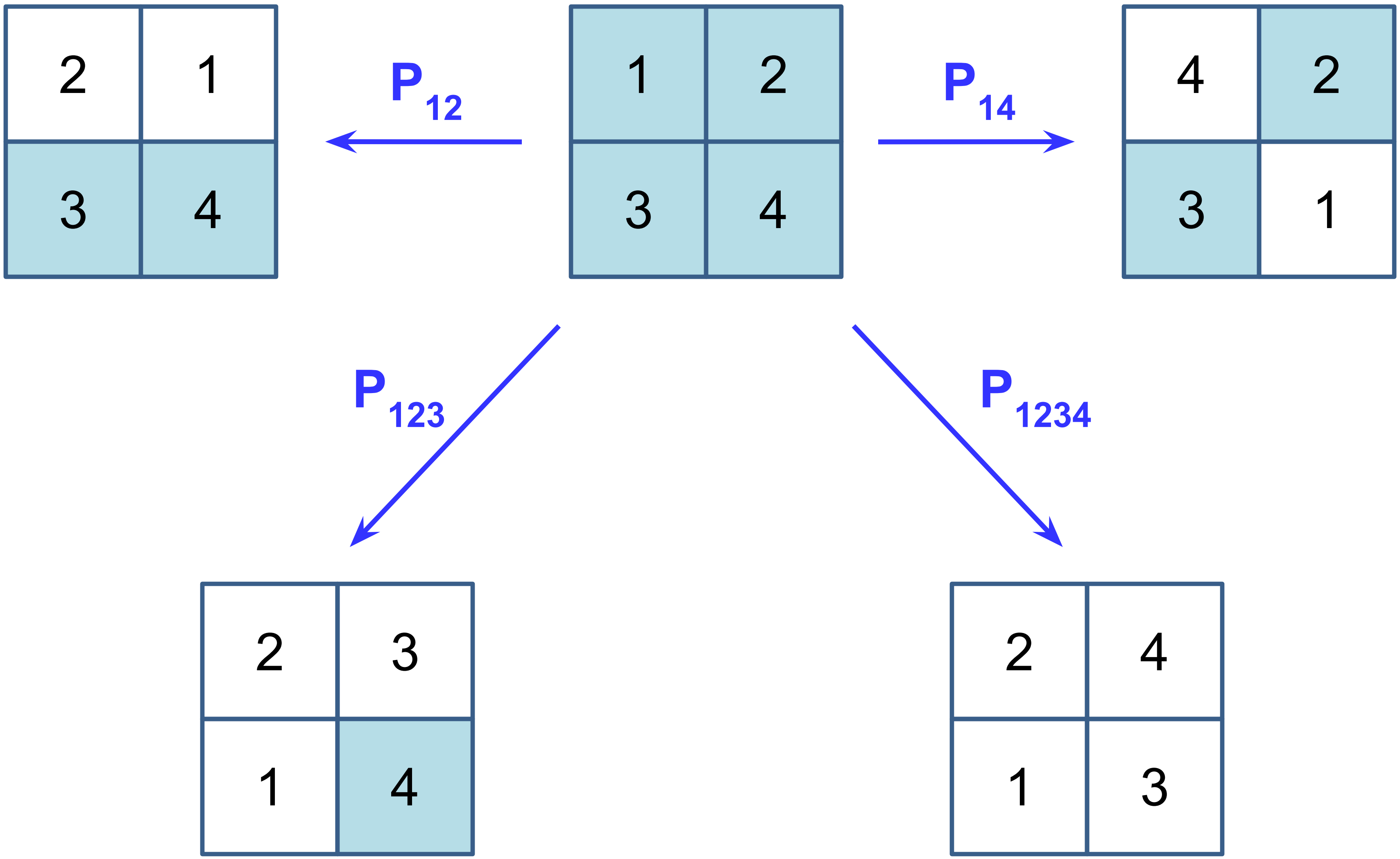
Закон сохранения ИМПУЛЬСА

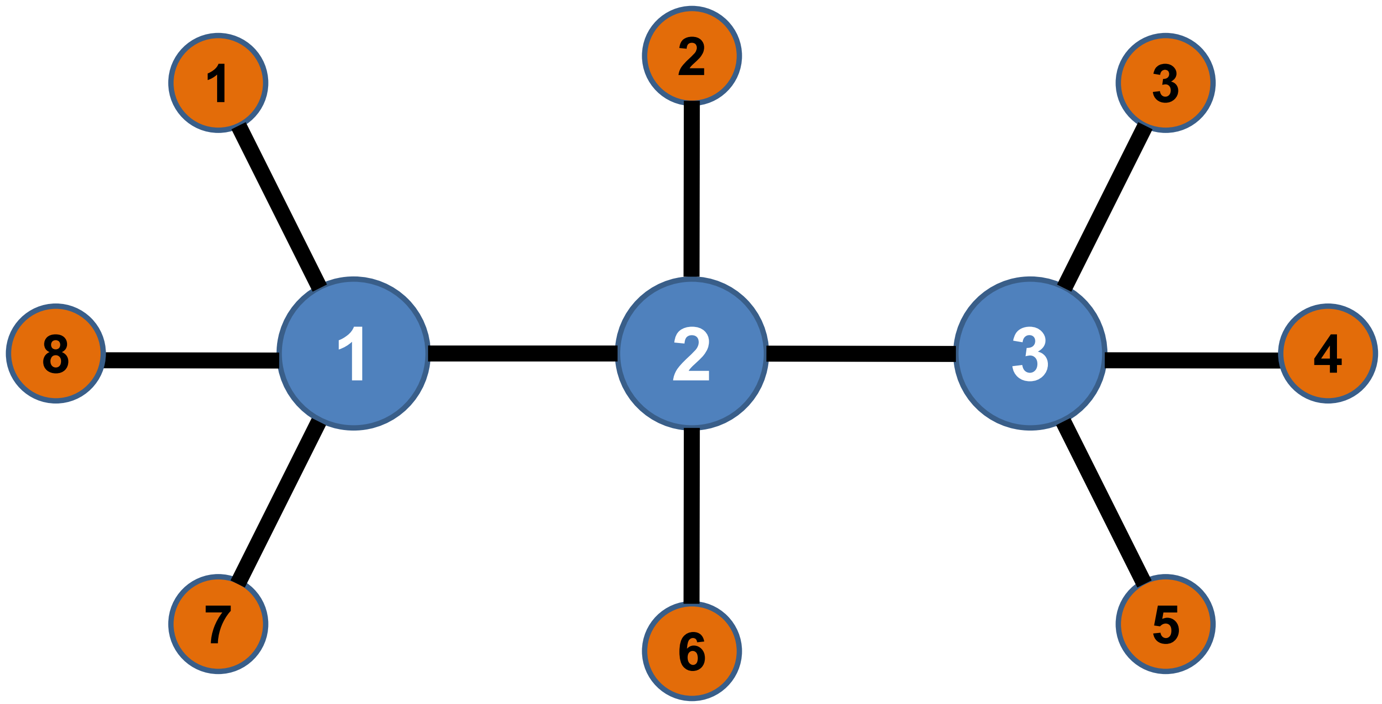
ИЗОЛИРОВАННЫЕ
объекты



сдвиг в пространстве — операция симметрии

ПЕРЕСТАНОВКИ (составные объекты, содержащие физически неразличимые фрагменты)





Операции перестановочной симметрии

1) перестановки 3 атомов углерода (6 шт.)

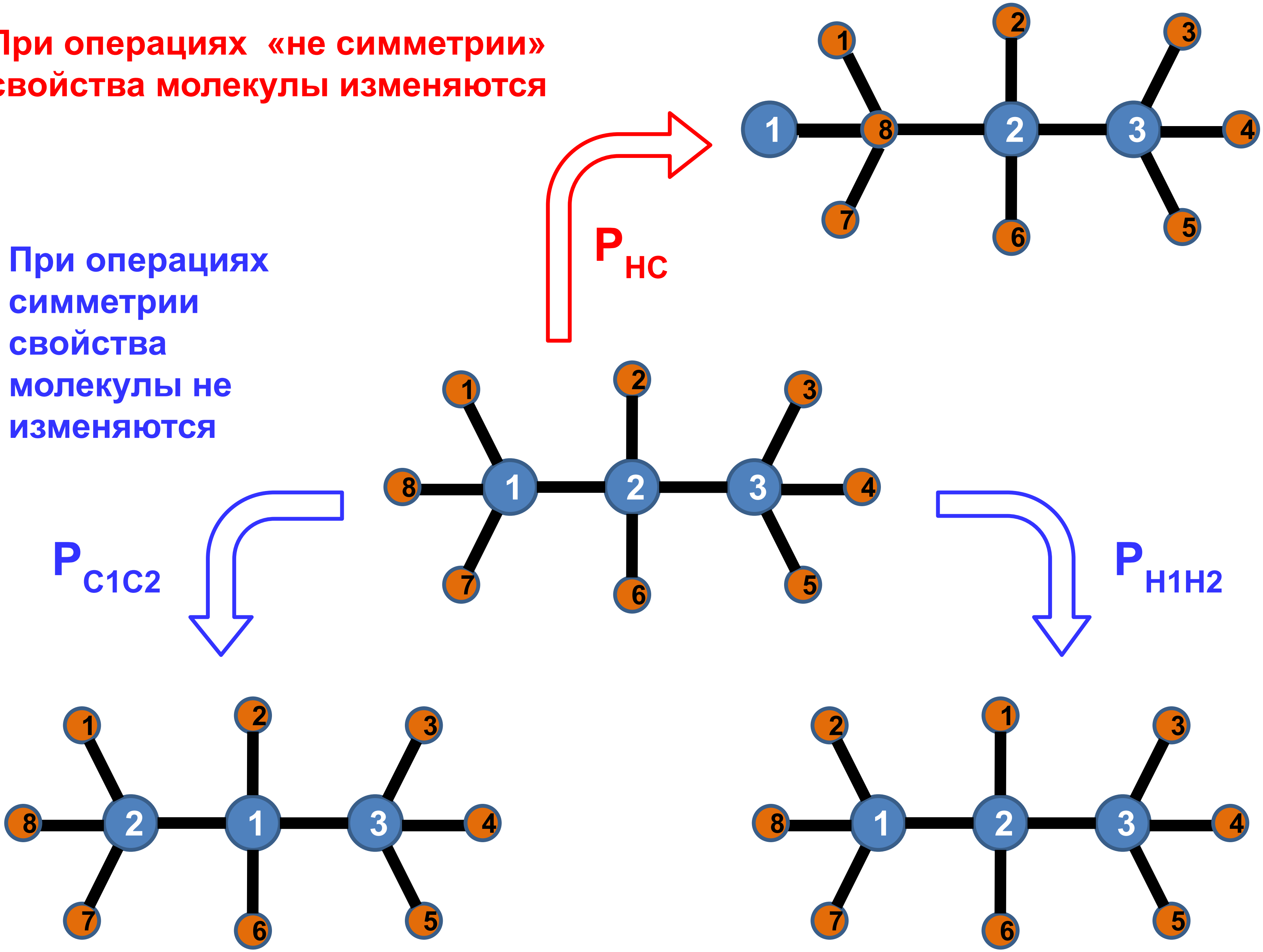
2) перестановки 8 атомов водорода (40320 шт.)

ВСЕГО: $6 \times 40320 = 241920$ шт.

(группа перестановок ядер — ГПЯ)

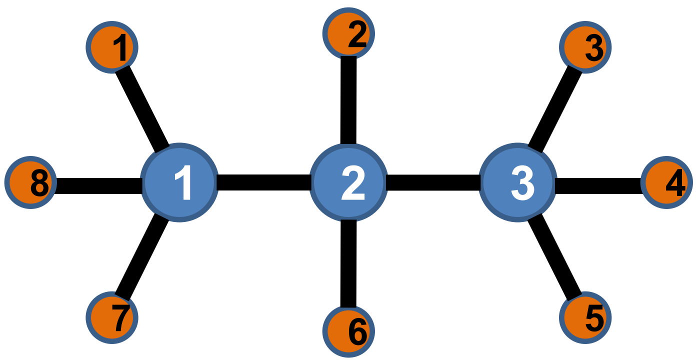
При операциях «не симметрии» свойства молекулы изменяются

При операциях симметрии свойства молекулы не изменяются



3. Пространственные операции

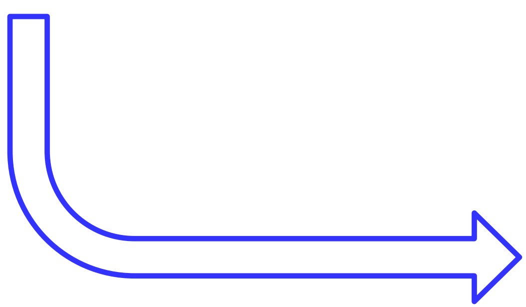
(частный случай перестановок, осуществимых без разрушения составного объекта на фрагменты)

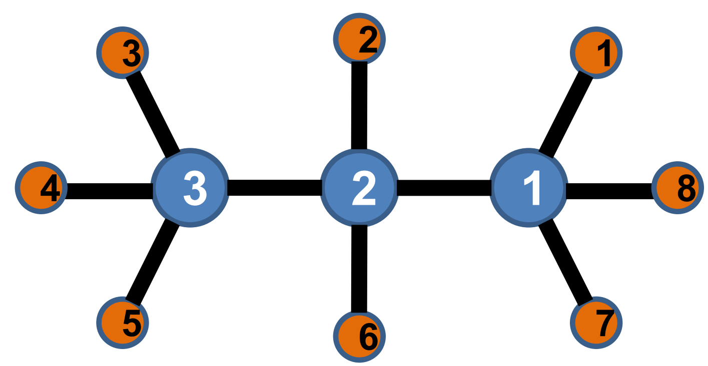


Согласованная перестановка 4-х пар атомов:

$C_1 \Leftrightarrow C_3$ $\quad$ $H_1 \Leftrightarrow H_3$

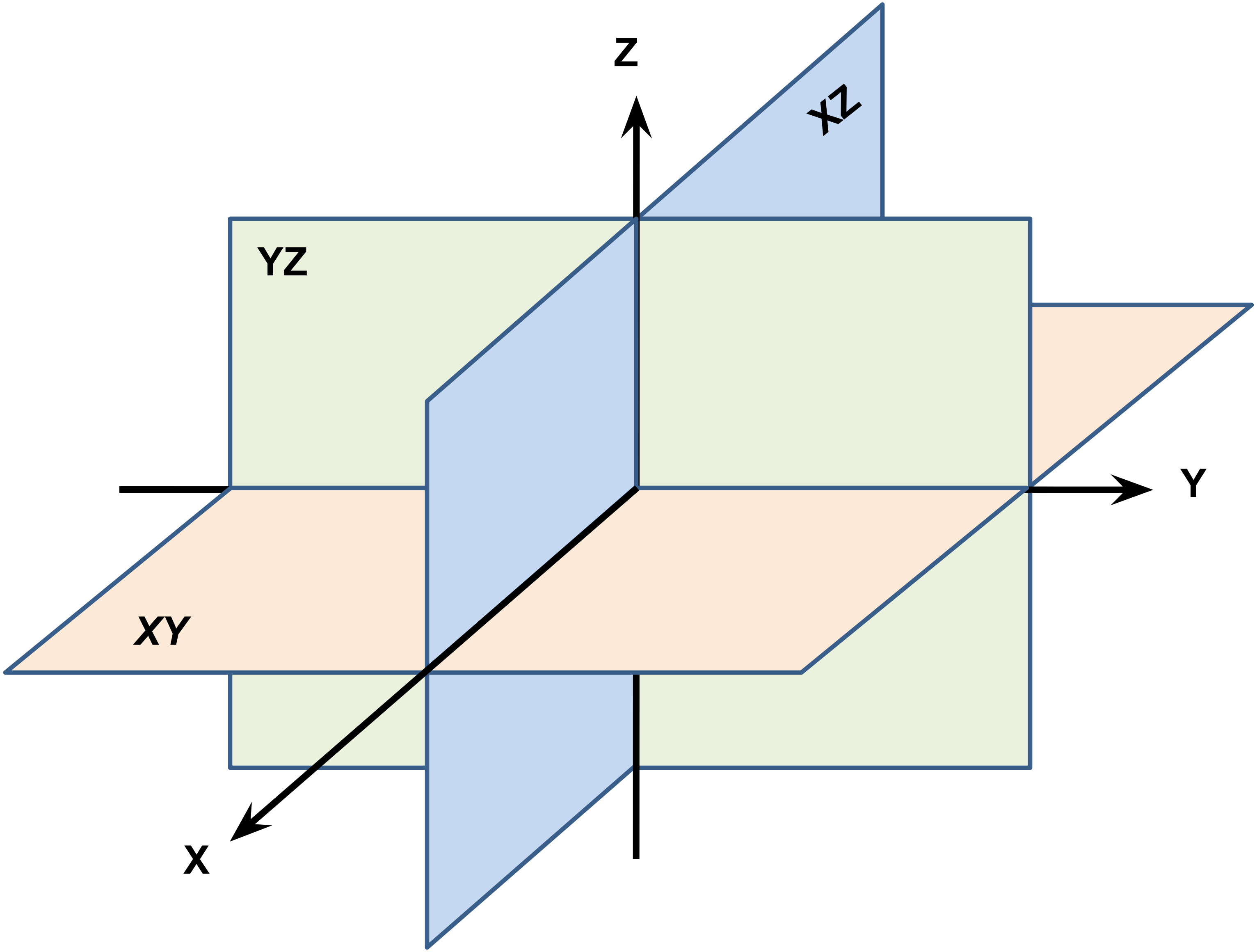
$H_4 \Leftrightarrow H_8$ $\quad$ $H_5 \Leftrightarrow H_7$





Поворот вокруг вертикальной оси (Z) на 180 °

Декартова система координат



α	n
360	**1**
180	**2**
120	**3**
90	**4**
60	**6**

Поворот

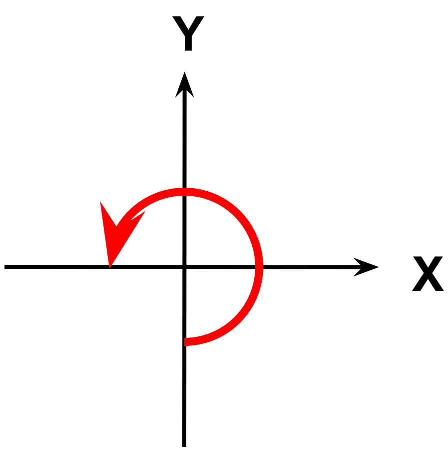
вокруг некоторой оси (X, Y, Z, X+Y и др.)
на некоторый угол (α)

$$C_n^Z$$

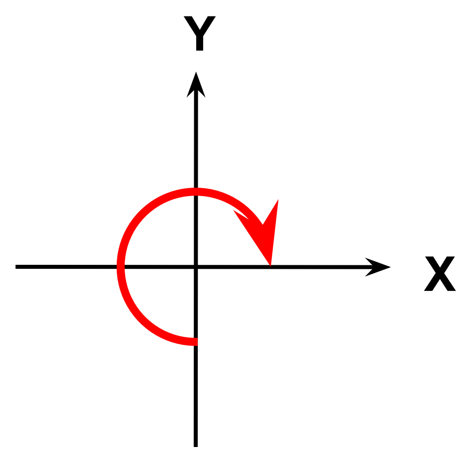
обозначение оси поворота

«порядок» поворота

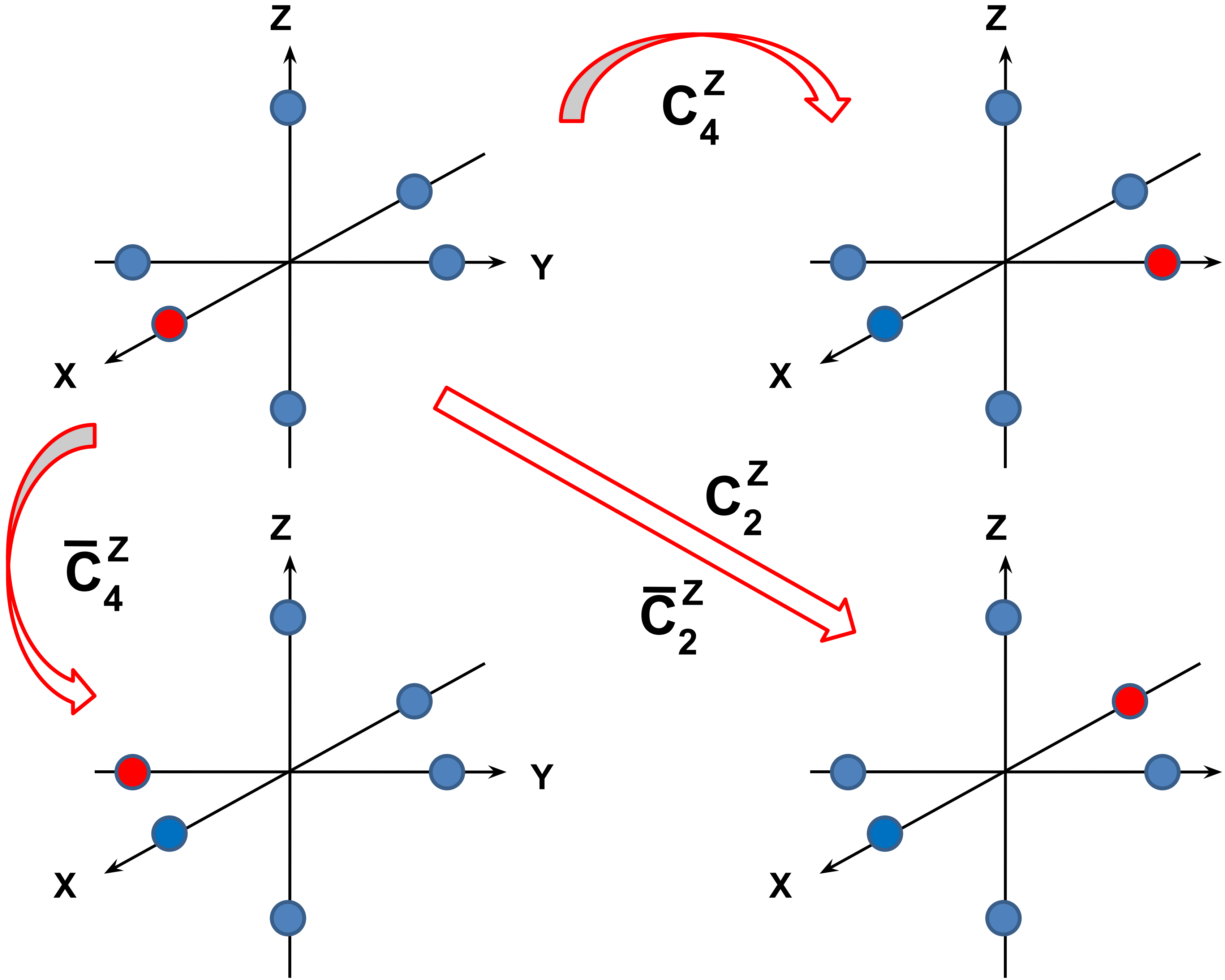
$$n = \frac{360}{\alpha}$$



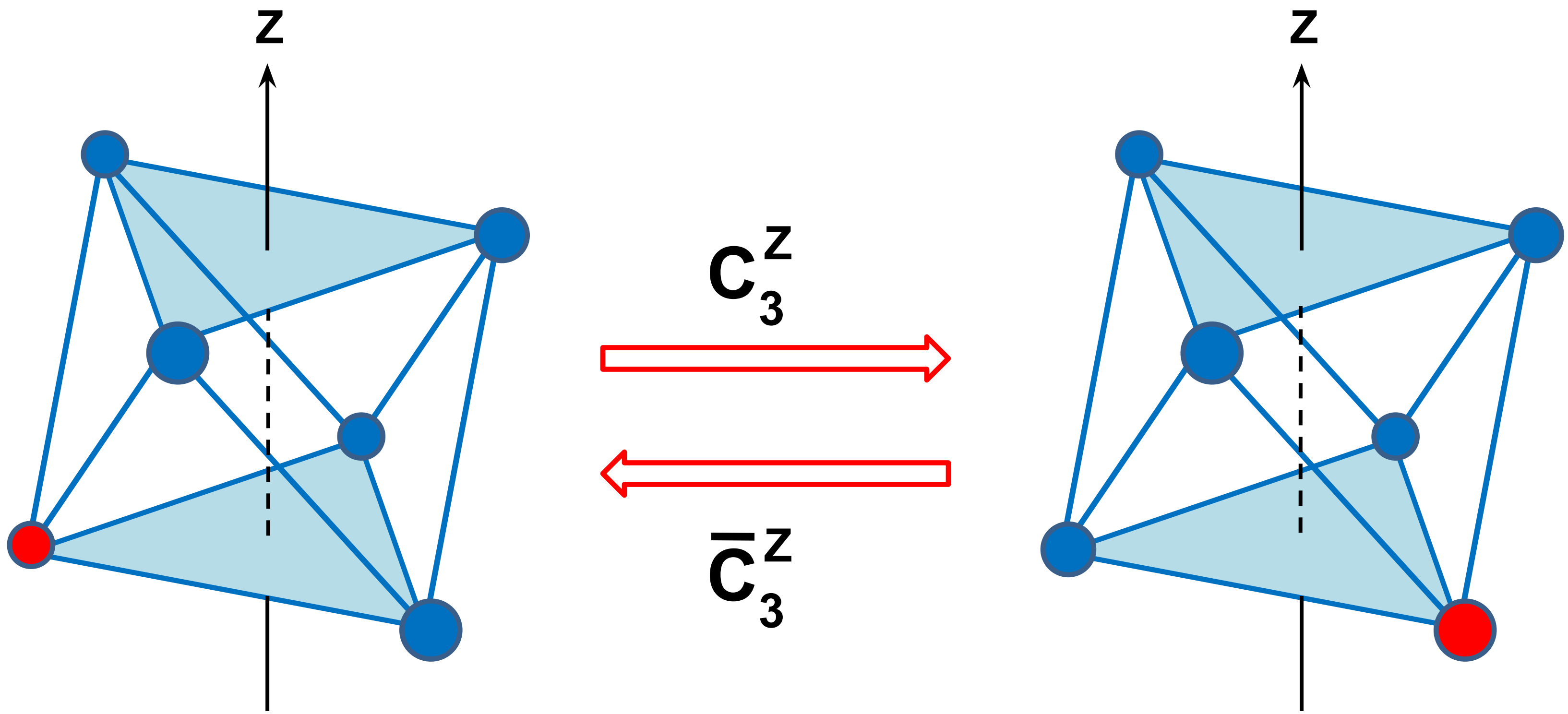
$$C_n^Z$$



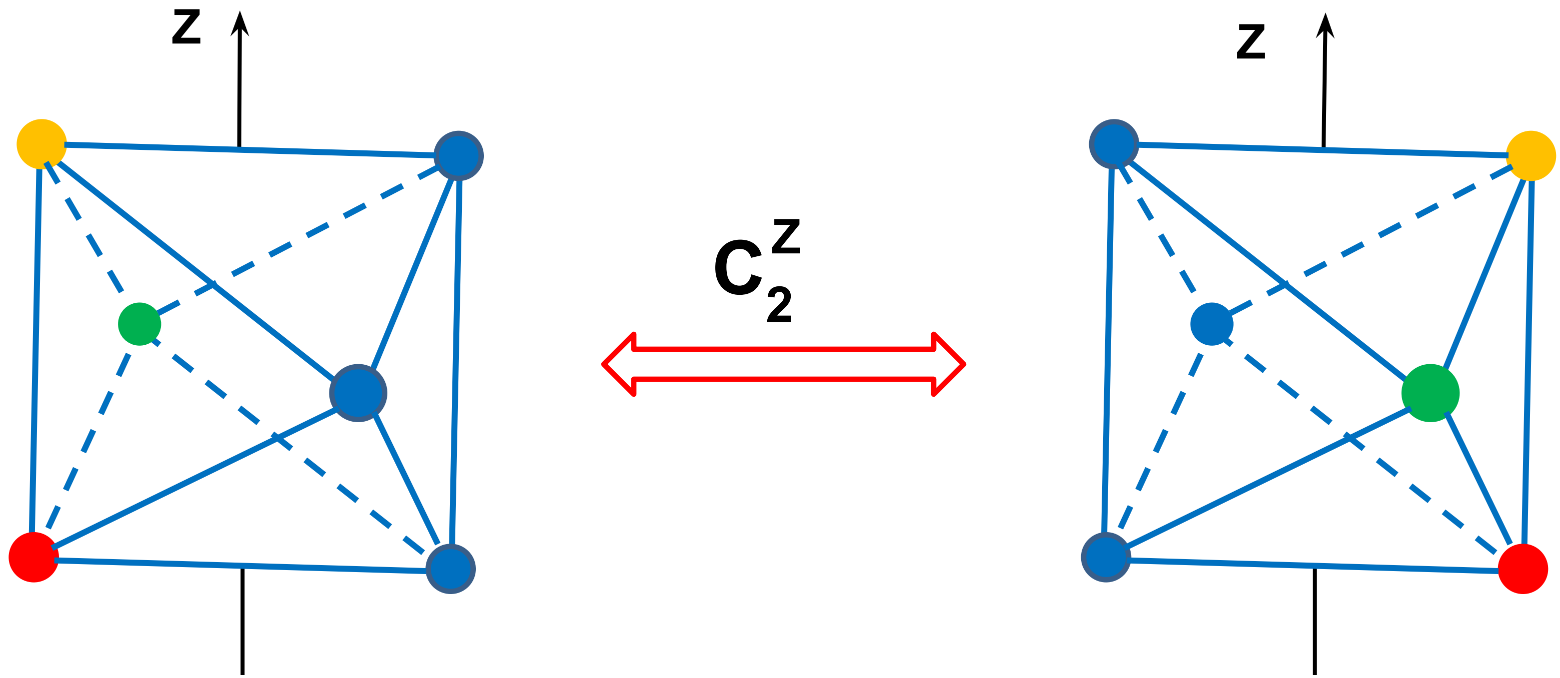
$$\bar{C}_n^Z$$


Z
Y
X
C_4^Z
$\bar{C}_4^Z$
C_2^Z
$\bar{C}_2^Z$

3 декартовых оси, 3 операции поворота типа C_2 (на 180°) и три пары операций поворота типа C_4 (на +90° и –90°)



4 пары противолежащих граней, 4 оси третьего порядка, 4 пары операций поворота типа C_3 (на +120° и –120°)



6 пар противолежащих ребер, 6 осей второго порядка,
6 операций поворота типа C_2 (на +180°)

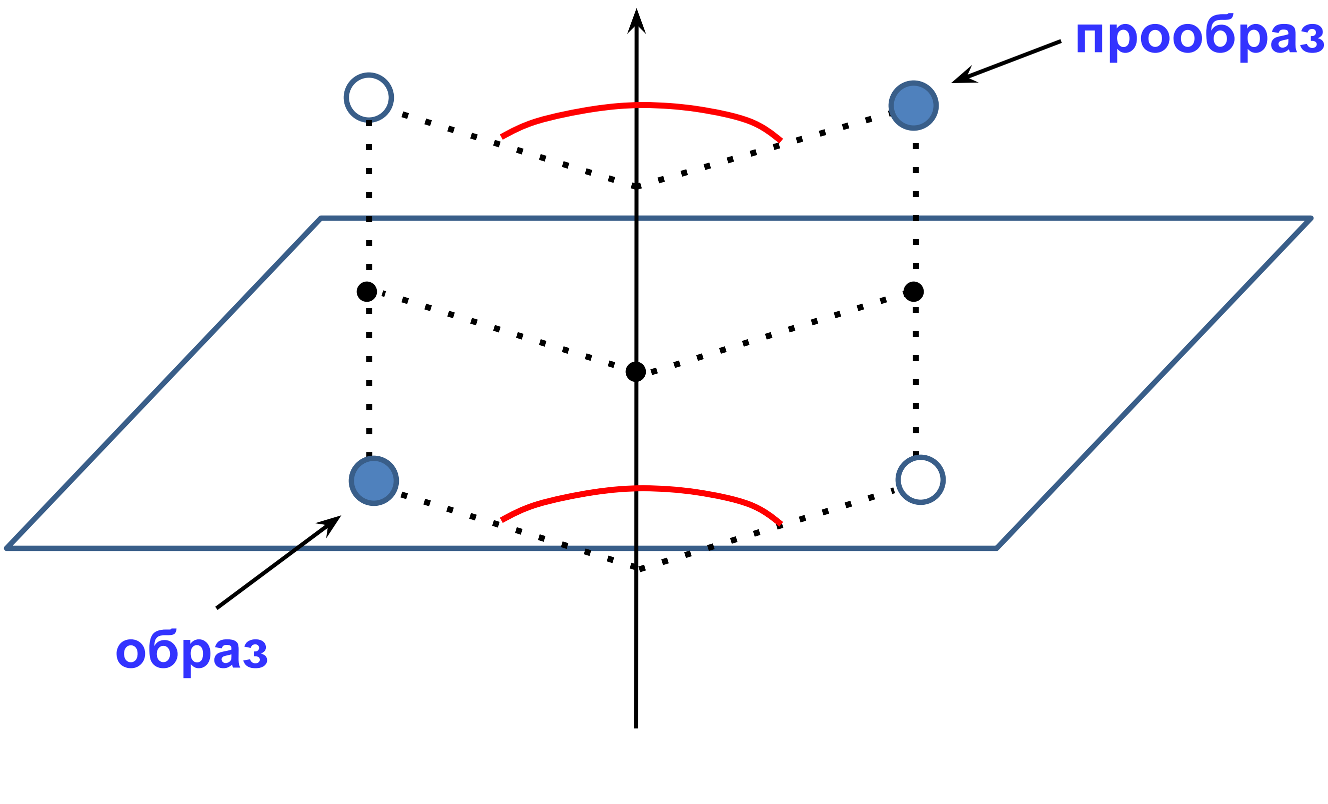
Октаэдр: (3 + 6) поворотов типа C_2
6 поворотов типа C_4
8 поворотов типа C_3

Поворот с отражением

1) обычный поворот вокруг некоторой оси

2) отражение в плоскости, перпендикулярной оси поворота

$$S_n^z$$



Особые случаи

1. **Единичный поворот** (угол поворота равен $n \cdot 360°$)

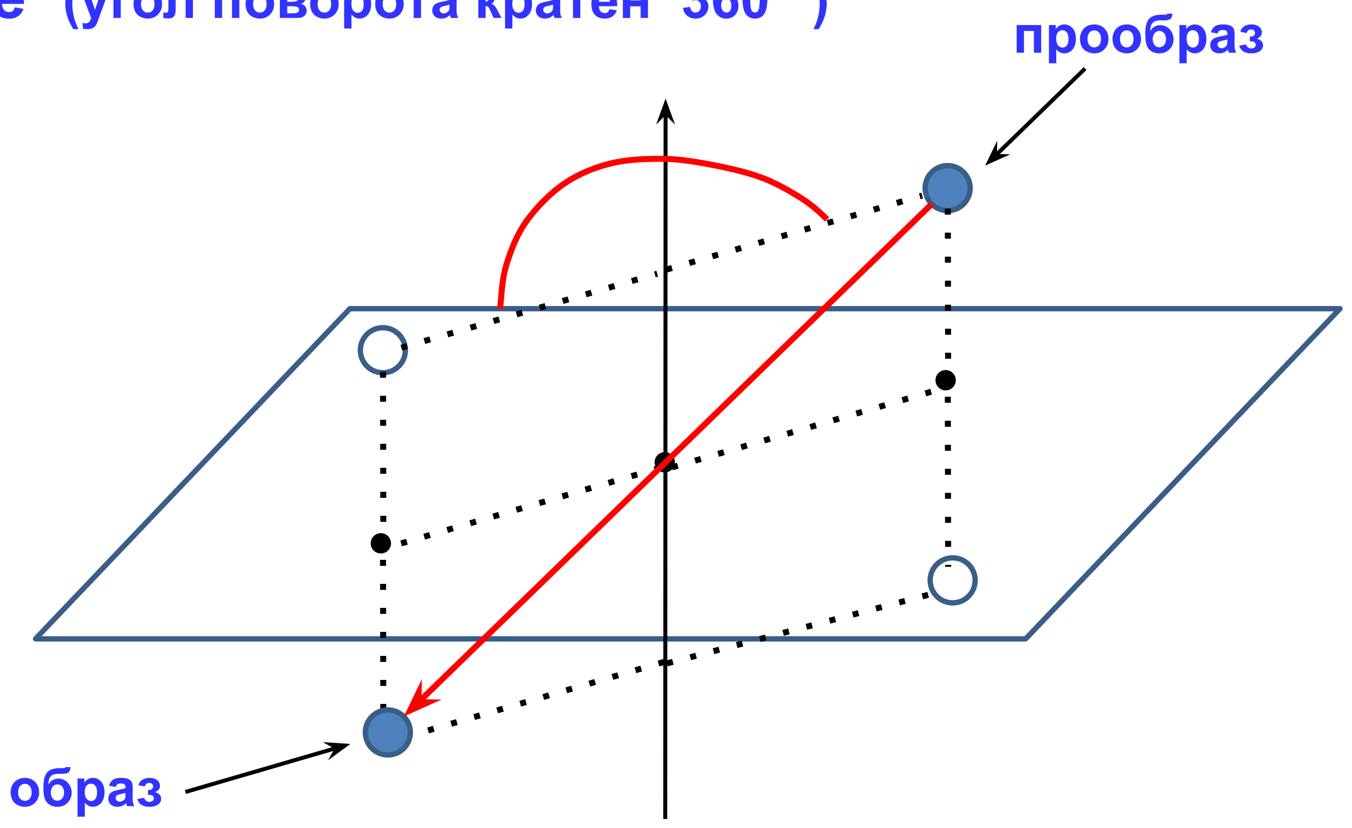
$$C_1 = E$$

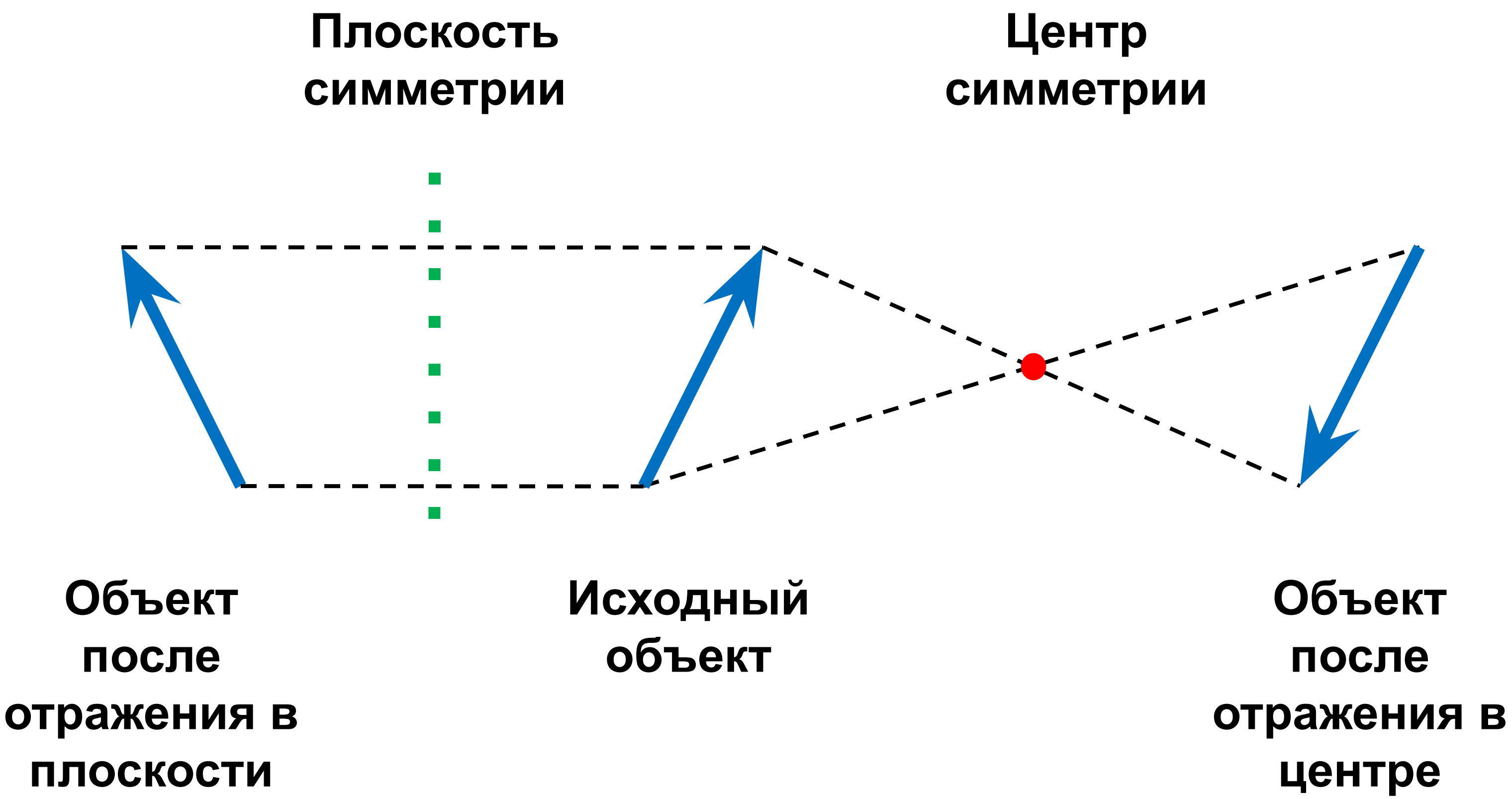
2. **Отражение** (угол поворота кратен $360°$)

$$S_1 = \sigma$$

3. **Инверсия**

$$S_2 = i$$

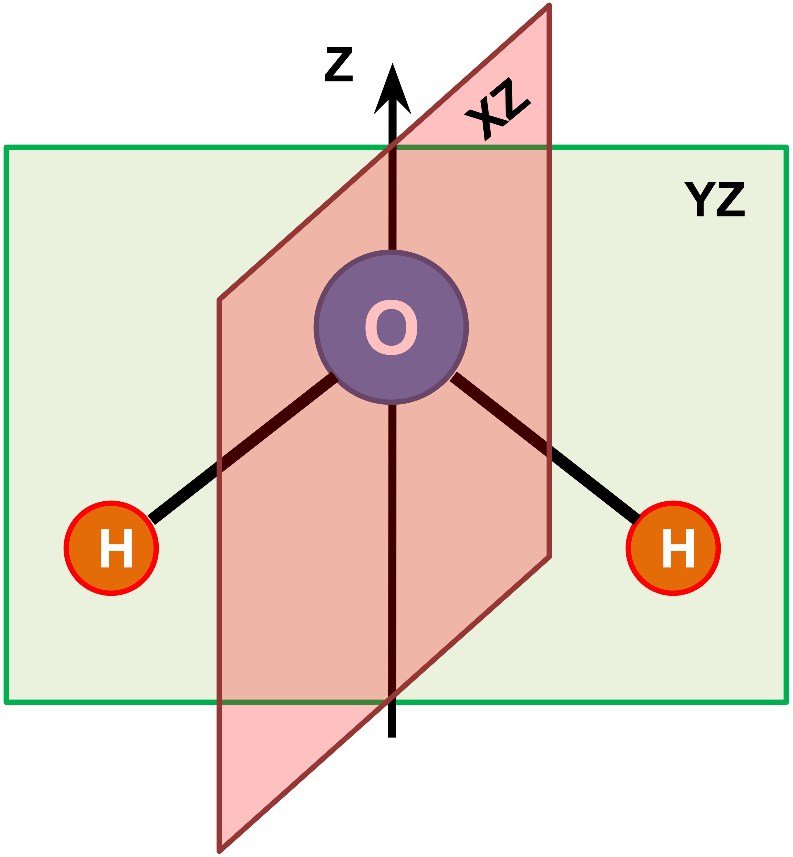


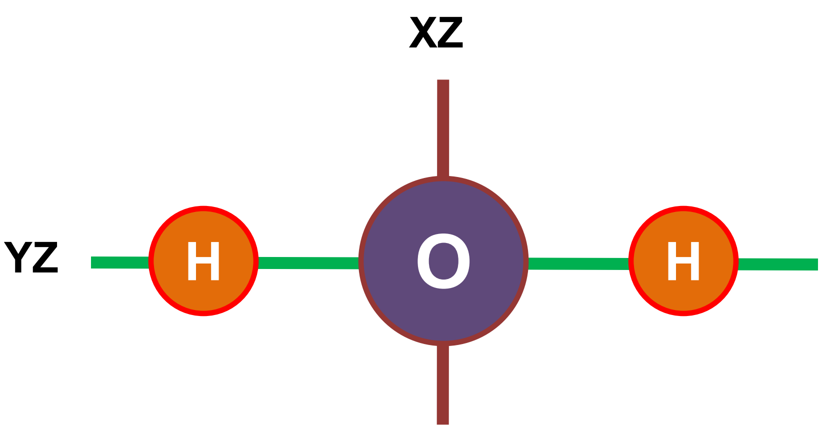

Плоскость симметрии
Центр симметрии
Объект после отражения в плоскости
Исходный объект
Объект после отражения в центре

Операция симметрии	Обозначение	Элемент симметрии
Единичная	E	—
Отражение в плоскости	σ	Плоскость
Инверсия	i	Центр (точка)
Поворот	C	Ось
Поворот с отражением (зеркальный поворот)	S	Ось, соединенная с перпендикулярной плоскостью

Операции и элементы симметрии следует различать: например, одной и той же оси может соответствовать несколько разных поворотов

Группы симметрии





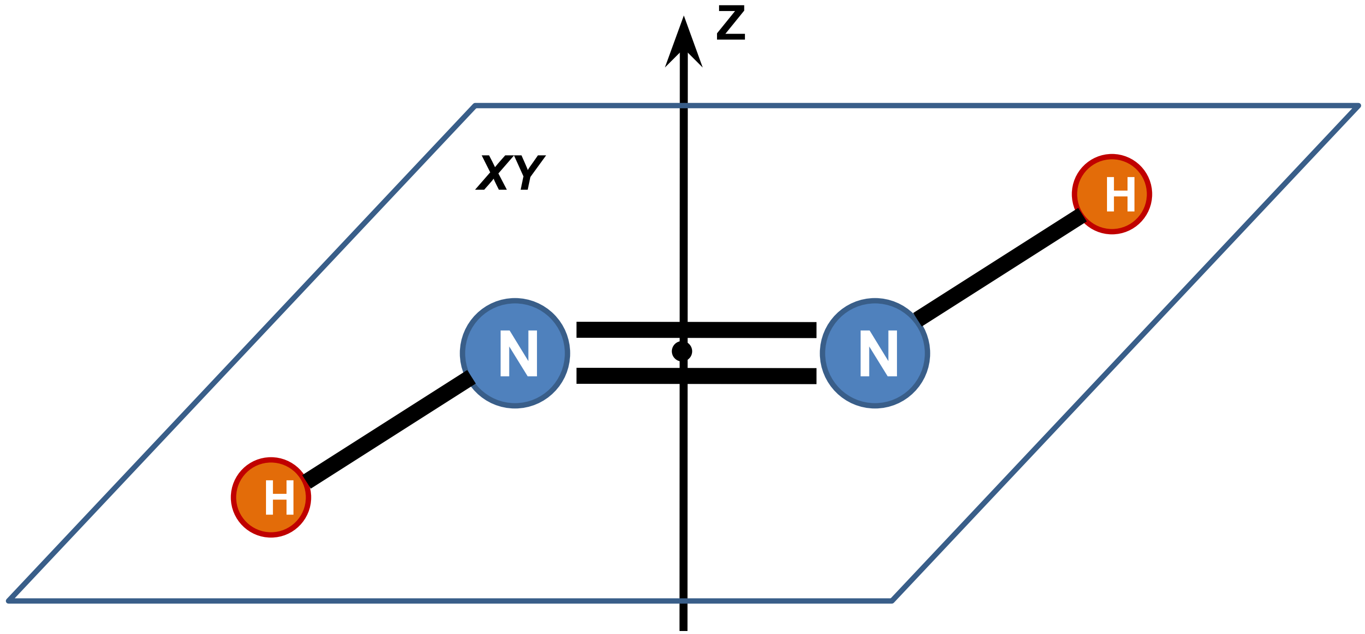
$$\underbrace{E \qquad C_2^{Z} \qquad \sigma^{XZ} \qquad \sigma^{YZ}}$$

Полный набор операций симметрии

⇕

Точечная группа симметрии (ТГС)

C_{2v}



$$\underbrace{E \qquad C_2^{Z} \qquad \sigma^{XY} \qquad i}$$

Полный набор операций симметрии $\Leftrightarrow$ **Точечная группа симметрии (ТГС)**

$$C_{2h}$$

ТГС	*Операции, входящие в группу*
C_n	повороты вокруг вертикальной оси на углы, кратные 360°/*n*
S_n	повороты с отражением вокруг вертикальной оси
C_{nv}	повороты и отражения в вертикальных плоскостях
C_{nh}	повороты и отражение в горизонтальной плоскости
D_n	повороты вокруг нескольких несовпадающих осей
D_{nh}	повороты вокруг нескольких несовпадающих осей и отражение в горизонтальной плоскости, перпендикулярной главной оси
T_d	группа симметрии тетраэдра
O_h	группа симметрии октаэдра
$C_{\infty v}$	группа симметрии линейных молекул (типа H—Cl)
$D_{\infty h}$	группа симметрии линейных молекул (типа H—H)
$O_{(3)}$	группа симметрии шара

Домашнее задание

Задача 1.1. Для указанной молекулы найти все элементы симметрии (изобразить на чертеже) и перечислить соответствующие им операции симметрии

Задача 1.2. Для указанного набора операций симметрии (или ТГС) указать конкретные примеры молекул, характеризующиеся такой симметрией (изобразить элементы симметрии на чертеже)

Абстрактные ГРУППЫ

Множество элементов $\{A \quad B \quad C \quad D \quad .... \}$

Групповая бинарная операция («композиция»):

$$A \bullet B = C$$

любой паре элементов множества (A и B) можно сопоставить их «композицию», которая представляет собой некоторый элемент того же самого множества (C)

Единичный элемент E (единица группы):

$$A \bullet E = E \bullet A = A$$

Обратный элемент: $A \leftrightarrow A^{-1}$

$$A \bullet A^{-1} = A^{-1} \bullet A = E$$

ОЧЕРЕДНОСТЬ расположения элементов группы (например, операций симметрии) в их композиции может быть существенной

Элементы группы

Коммутирующие	Некоммутирующие
A • B = B • A	A • B ≠ B • A

Группы

Коммутативные или «абелевы»	Некоммутативные или «неабелевы»
Содержат только коммутирующие элементы	Могут содержать и коммутирующие и некоммутирующие элементы

Множество элементов { –1 +1 }

Групповая операция — арифметическое умножение

	–1	+1
–1	+1	–1
+1	–1	+1

«Таблица умножения» группы

Единица группы: +1

Обратные элементы: $+1 = (+1)^{-1}$ и $-1 = (-1)^{-1}$

т.е. $(+1) \cdot (+1) = +1$ и $(-1) \cdot (-1) = +1$

Группа — коммутативная (абелева)

Аддитивная группа чисел

Множество: целые числа … –2, –1, 0, +1, +2, …

Операция: арифметическое сложение $A + B = C$

Единичный элемент: $E = 0$ ($A + 0 = A$)

Обратный элемент: $A + (–A) = 0$

Мультипликативная группа чисел

Множество: рациональные числа (дроби)
… –A/B, ..., (0 исключен), …, +A/B, …

Операция: арифметическое умножение $A \cdot B = C$

Единичный элемент: $E = 1$ ($A \cdot 1 = A$)

Обратный элемент: $A \cdot (1/A) = 1$

Циклические группы

$A * A * A * \ldots = A^n = E$ (*n* — ***порядок*** элемента A)

Пример: **группы поворотов**

$(C_2)^2 = E$ $(C_3)^3 = E$ $(C_6)^6 = E$

Конечные и бесконечные группы

Конечная группа: C_{2v} $(E, C_2^z, \sigma^{xz}, \sigma^{yz})$

Число элементов — *порядок* группы (для C_{2v} порядок равен 4)

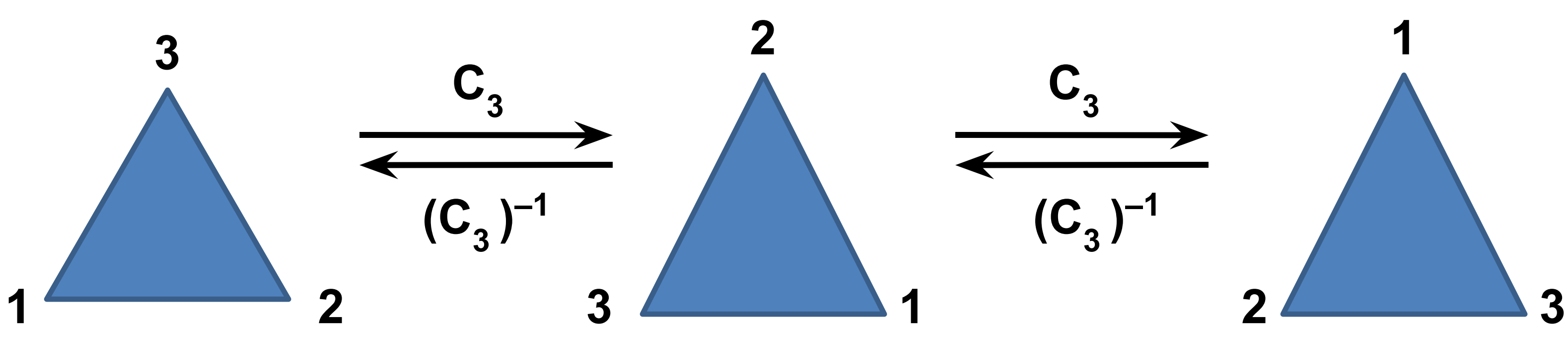
Бесконечная группа: O(3) — группа симметрии шара

Содержит бесконечно много поворотов (любые оси, проходящие через центр шара) и отражений (любые плоскости, проходящие через центр шара)

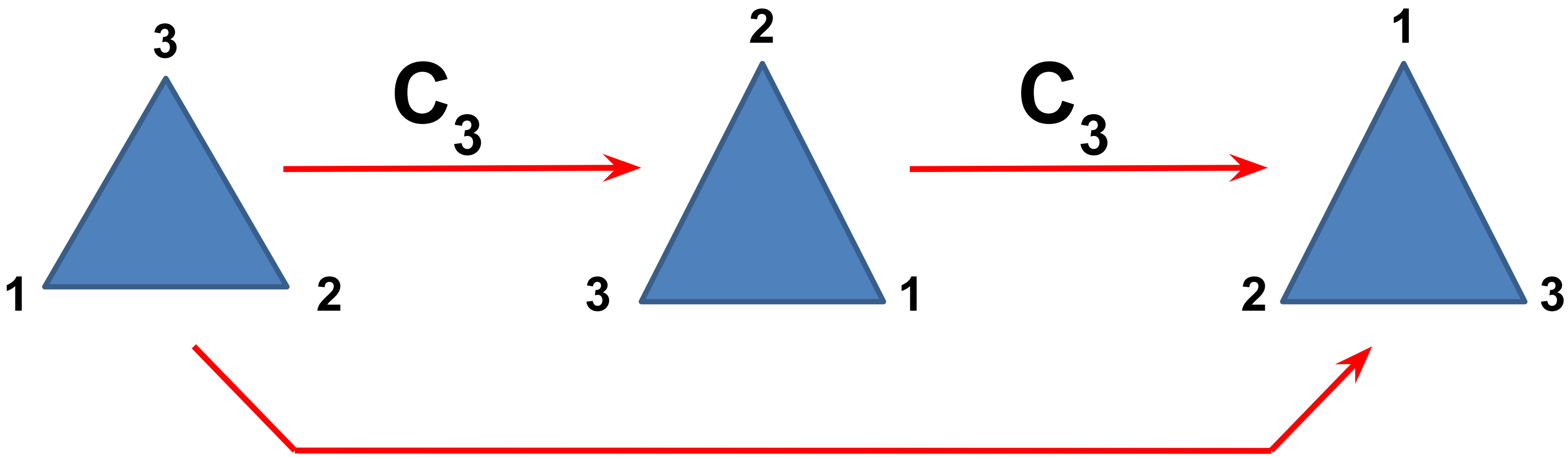
Точечные группы симметрии (ТГС)

Множество: совокупность **ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ** некоторого прстранственного объекта (многогранника, молекулы и т.д.)

Например, правильный треугольник можно повернуть вокруг перпендикулярной ему оси на угол 120 или 240 градусов:



Групповая операция (композиция ✳):



$$(C_3)^{-1} = C_3 \ast C_3$$

Последовательное выполнение двух поворотов C_3 дает тот же результат, что и однократное применение поворота $(C_3)^{-1}$.

Любая последовательность операций симметрии типа:

A✳B✳C✳…

эквивалентна некоторой одной операции симметрии:

A✳B✳C✳… = D

Таблица умножения для группы C_{2v} (молекула H_2O)

C_{2v}	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}
E	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}
C_2^Z	C_2^Z	E	σ^{YZ}	σ^{XZ}
σ^{XZ}	σ^{XZ}	σ^{YZ}	E	C_2^Z
σ^{YZ}	σ^{YZ}	σ^{XZ}	C_2^Z	E

ПОДГРУППЫ

$\{\ E \quad C_2^Z\ \}$

$\{\ E \quad \sigma^{XZ}\ \}$

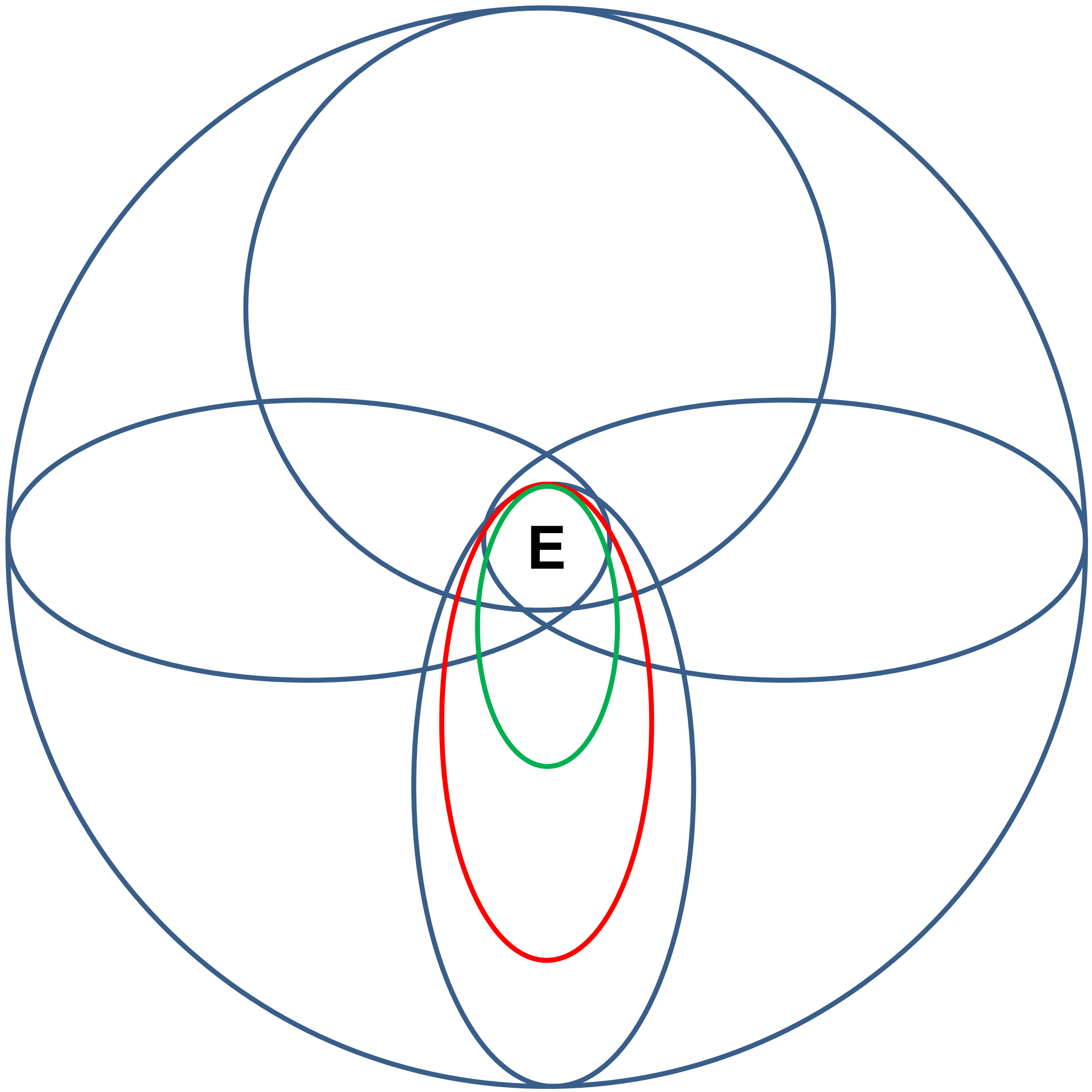
$\{\ E \quad \sigma^{YZ}\ \}$

$$N\,/\,n = k$$

(k — целое число)

Правило: каждый элемент группы встречается ровно один раз в каждой строке и в каждом столбце групповой таблицы

Подгрупповая структура группы

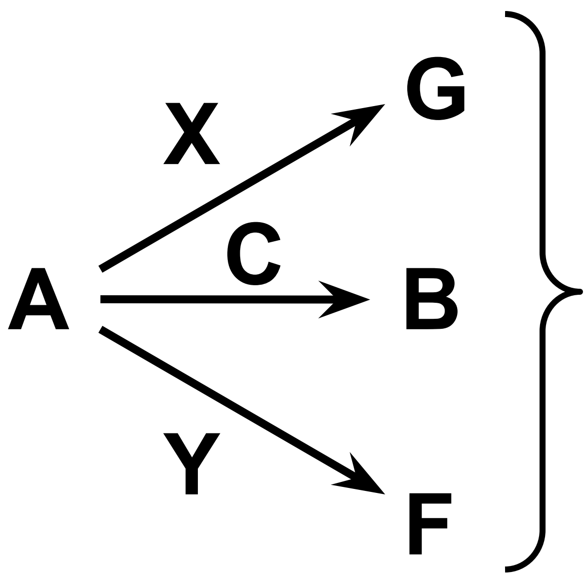


Классы эквивалентности

Операция трансформации:

$$\mathbf{B} = \mathbf{C} \bullet \mathbf{A} \bullet \mathbf{C}^{-1} \quad \text{и} \quad \mathbf{A} = \mathbf{C}^{-1} \bullet \mathbf{B} \bullet \mathbf{C}$$

(элемент A трансформирован в элемент B посредством элемента C и обратно)

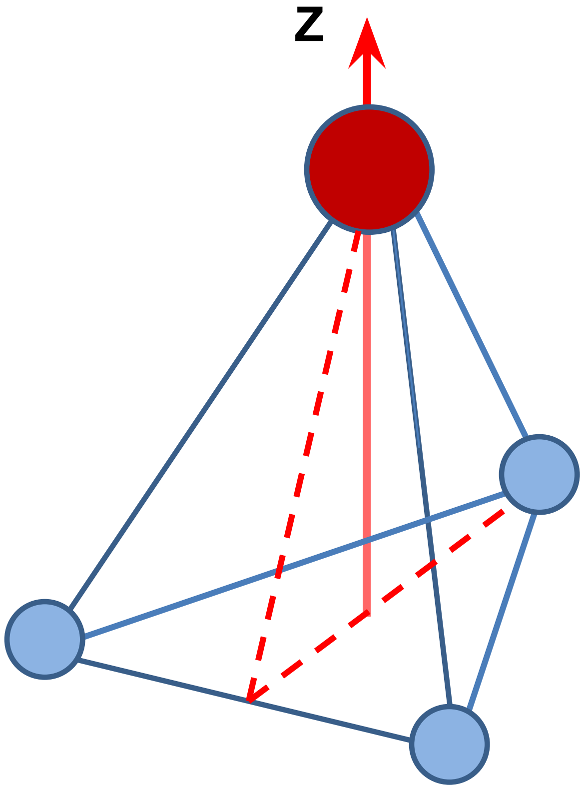


Класс эквивалентности

Содержит все элементы, полученные трансформированием исходного элемента A.

Все элементы, входящие в один класс, эквивалентны друг другу; каждый из них может быть трансформирован в любой другой из данного класса.

Пример: молекула аммиака



- **<u>два поворота на +120 и –120 градусов вокруг оси Z</u>**

  (операции C_3^Z и $(C_3^Z)^{-1}$);

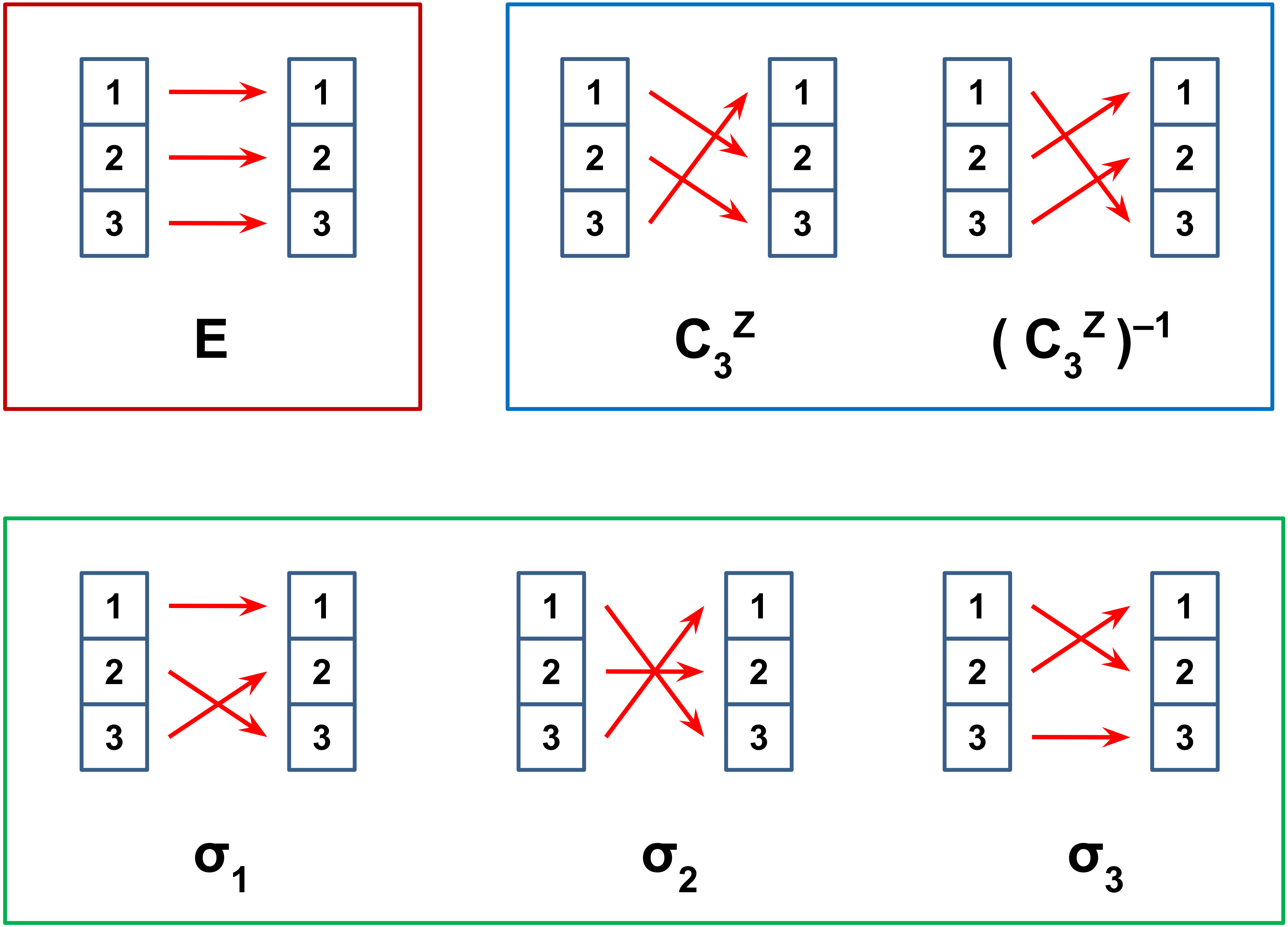
- **<u>три отражения в вертикальных плоскостях</u>, (одна из них показана красным пунктиром)**

  (операции σ_1, σ_2 и σ_3)

- **<u>единичная операция E</u>**, при которой все атомы сохраняют свое расположение и ориентацию в пространстве.

Точечная группа симметрии C_{3v}

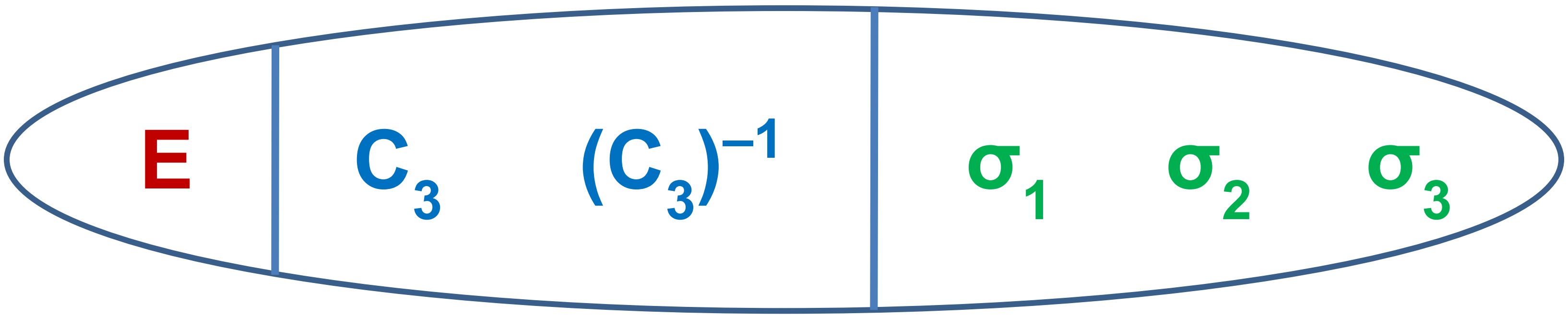
$$\{ E,\ C_3^z,\ (C_3^z)^{-1},\ \sigma_1,\ \sigma_2,\ \sigma_3 \}$$


E
C_3^Z
$(C_3^Z)^{-1}$
σ_1
σ_2
σ_3

Классы эквивалентности не пересекаются, т.е. не имеют общих элементов (каждый элемент входит только в один из классов эквивалентности.

В каждой группе есть особый класс, состоящий только из одного элемента { E }.

В группе C_{3v} — три класса



В коммутативных (абелевых) группах все классы эквивалентности состоят из одного элемента (т.е. каждый элемент группы сам себе класс), и классов столько же, сколько элементов.

ТИПЫ СИММЕТРИИ

МОЛЕКУЛА ⟺ **ТГС**

СВОЙСТВО молекулы ⟺ **Тип симметрии**

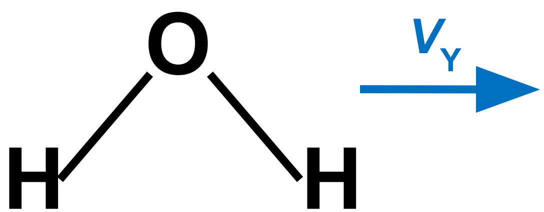
Результат применения операций симметрии к вектору скорости V_y

$$E\,(V_Y) = (+1) \cdot V_Y$$

$$C_2^Z\,(V_Y) = (-1) \cdot V_Y$$

$$\sigma^{XZ}\,(V_Y) = (-1) \cdot V_Y$$

$$\sigma^{YZ}\,(V_Y) = (+1) \cdot V_Y$$



Молекула воды, движущаяся вдоль оси Y

Тип симметрии →

	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}
B_2	1	–1	–1	1

«неприводимое представление» (НП ТГС)

«характеры» НП

Таблицы характеров

Операции симметрии

Типы симметрии

C_{2v}	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}	Типы движений
A_1	1	1	1	1	t_Z
A_2	1	1	–1	–1	R_Z
B_1	1	–1	1	–1	t_X, R_Y
B_2	1	–1	–1	1	t_Y, R_X

Типы симметрии

C_{2h}	E	C_2^Z	σ^{XY}	i	Типы движений
A_g	1	1	1	1	R_Z
A_u	1	1	–1	–1	t_Z
B_g	1	–1	1	–1	t_X, t_Y
B_u	1	–1	–1	1	R_X, R_Y

Коммутативные группы

$$F(A) = (\pm 1) \cdot (A) \qquad \chi = \pm 1$$

Некоммутативные группы

$$F(A) = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & \dots & F_{nn} \end{bmatrix} \cdot (A)$$

$$\chi = F_{11} + F_{22} + \dots + F_{nn}$$

n — размерность НП

Номенклатура представлений групп

Тип A	главной операции поворота (т.е. с максимальным порядком) соответствует характер +1
Тип B	главной операции поворота (т.е. с максимальным порядком) соответствует характер -1
Тип E	Двумерные представления
Тип T	Трёхмерные представления

Если в группе имеется несколько однотипных представлений их обозначения снабжаются индексами (A_1, A_2, …) или штрихами (A', A'', …).

Если в группе имеется операция инверсии, то представления разделяются на четные (A_g, E_{2g}, …) и нечетные (A_u, E_{2u}, …).

Четным представлениям (индекс g) соответствует характер операции инверсии +1, а у нечетных (индекс u) он равен –1.

Типы симметрии МО в молекулах КПМ

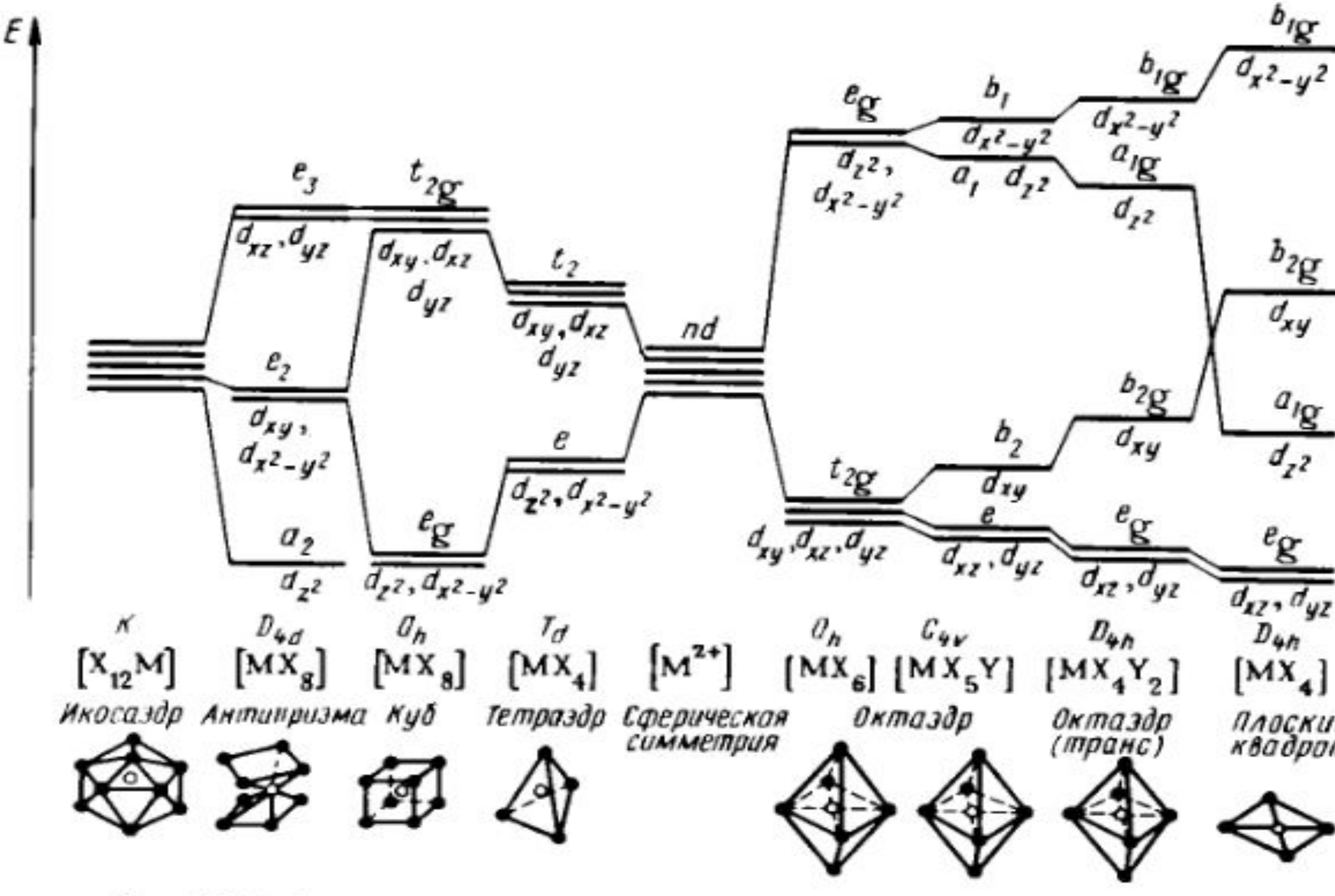


Рис. 11.4. Расщепление *d*-уровней в полях различной симметрии

ТГС шара **O(3)** имеет типы симметрии размерности $2k + 1$, (где k — любое целое число), обозначаемые греческими буквами:

Тип симметрии	**σ**	**π**	**δ**	**ϕ**	**…**
Размерность	**1**	**3**	**5**	**7**	**…**

Эти типы симметрии используются для описания типов движения электронов в атомах:

Тип симметрии	**σ**	**π**	**δ**	**ϕ**	**…**
Тип движения (атомная орбиталь)	**s**	**p**	**d**	**f**	**…**
Размерность пространства состояний	**1**	**3**	**5**	**7**	**…**

Домашнее задание

Задача 1.3. **Для указанной молекулы найти таблицу характеров и указать принадлежность к определенным типам симметрии:**

а) компонентов вектора импульса: P_X, P_Y, P_Z

б) компонентов псевдовектора момента импульса: L_X, L_Y, L_Z

Пример оформления решения

C_{2v}	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}	Типы движений
A_1	1	1	1	1	P_Z
A_2	1	1	–1	–1	L_Z
B_1	1	–1	1	–1	P_X, L_Y
B_2	1	–1	–1	1	P_Y, L_X