

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГАОУ ВПО "Северо-Восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова"

Институт естественных наук

Доклад

Симметрия и колебания молекул

Выполнила: студент(ка) 4 курса

Корякина Нана

Проверил: к.х.н., доцент

Капитонов А.Н.

Якутск 2017

Оглавление

1. Симметрия. Элементы симметрии
 2. Типы симметрии колебаний молекул
 3. Классификация нормальных колебаний по форме и симметрии
- Использована литература

1. Симметрия. Элементы симметрии

Симметрия - это совокупность воображаемых операций, в результате которых молекула совмещается сама с собой. Математическим аппаратом при изучении свойств симметрии (т.е. наиболее общих геометрических свойств молекулы) служит теория групп.

В этой теории молекула представляется в виде системы точечных атомов над которой производятся операции симметрии.

Симметрия молекулы определяется пространственным геометрическим расположением ядер, образующих молекулу. Если преобразование координат (отражение в начале координат или поворот, или сочетание обеих операций) приводит к конфигурации ядер, неотличимой от первоначальной, то это преобразование называется операцией симметрии, а про молекулу говорят, что она обладает соответствующим элементом симметрии.

Под термином операции симметрии понимают геометрические операции, осуществляемые на элементах симметрии и переводящие объект (молекулу) в неотличимую, эквивалентную или идентичную ориентацию.

Различают четыре основных операции симметрии:

- вращение на угол $2\pi/n = 360^\circ/n$ вокруг оси вращения;
- отражение в плоскости симметрии;

- инверсия (отражение в точке) в центре симметрии;
- вращение с отражением вокруг оси зеркального отражения (вращение на угол $2\pi/n$ и отражение в плоскости, перпендикулярной к оси вращения)

В применении к молекулам наиболее важными элементами симметрии являются ось и плоскость симметрии. Из операций симметрии чаще используются две: вращение вокруг оси симметрии и отражение в зеркальной плоскости. Молекулы могут иметь следующие элементы симметрии и соответствующие операции симметрии:

Идентичность I

Это элемент симметрии, которым обладает каждая молекула независимо от того, насколько она несимметрична; соответствующая операция оставляет молекулу неизменной.

Плоскость симметрии

Если отражение молекулы в некоторой плоскости приводит к конфигурации, неотличимой от первоначальной, то эту плоскость называют плоскостью симметрии. Отражение в плоскости σ_1 переводит все атомы сами в себя, а отражение в плоскости σ_2 - атомы с индексом "в" и наоборот. Обе плоскости проходят через ось симметрии C_2 , такие плоскости обозначаются σ_v (v , vertical).

У транс-дихлорэтилена имеется ось вращения C_2 , а также одна плоскость симметрии, перпендикулярная оси. Такая плоскость обозначается σ_h (h , horizontal). Наконец встречаются плоскости симметрии σ_d (d , diagonal), которые делят пополам угол между двумя осями симметрии C_n . Например, в плоскоквадратном дианионе $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ есть главная ось симметрии C_4 , четыре перпендикулярные ей оси C_2 , плоскость σ_h , две плоскости σ_v и две плоскости σ_d (на рисунке показаны по одной).

Плоскость симметрии (зеркальная плоскость) представляет собой воображаемую плоскость, которая проходит через молекулу и делит ее на две зеркально-равные части.

Молекула хлорметана (I) имеет три плоскости симметрии, а молекула бромхлорметана (II) - одну, в которой лежит фрагмент Cl - C - Br.

В молекуле (III) зеркальная плоскость отсутствует. Такие молекулы несовместимы со своим зеркальным изображением. Это свойство называется хиральностью, а сами молекулы - хиральными.

Термин "хиральность" означает, что два предмета относятся друг к другу как левая и правая руки (от греч. хирос - рука) и представляют собой зеркальные изображения, не совпадающие при попытке совместить их в пространстве.

Таким образом, бромфторхлорметан может существовать в виде двух пространственно несовместимых (хиральных) молекул.

- Любая молекула хиральна, если она не конгруэнтна своему зеркальному отражению. Молекулы, конгруэнтные со своим зеркальным отражением, являются ахиральными.

По наличию или отсутствию хиральности стереоизомеры подразделяются на энантиомеры и диастереомеры.

- Энантиомеры - это стереоизомеры, хиральные молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Они

представляют собой два оптических антипода и поэтому называются также оптическими изомерами.

· Стереизомеры, не являющиеся энантиомерами, называются диастереоизомерами или, короче, диастереомерами. Молекулы диастереомеров ахиральны.

Центр симметрии I

Если отражение или инверсия в точке приводят к конфигурации, неотличимой от первоначальной, то эта точка называется центром симметрии. Эта операция изменяет знак всех рассматриваемых координат, т.е.

$x_i \rightarrow -x_i, y_i \rightarrow -y_i, z_i \rightarrow -z_i$

Например, в одном из стереоизомеров хлордана-132 центр инверсии делит связь C-C пополам. Другой стереоизомер не имеет центра инверсии, но имеет ось вращения C₂, проходящую через середину связи C-C и перпендикулярную плоскости F-C-C-F.

Ось симметрии порядка p, C_p

Если поворот вокруг оси на угол $360^\circ/p$ приводит к конфигурации, неотличимой от первоначальной, то эта ось называется осью симметрии порядка p. Например, наличие оси второго порядка, C₂, означает, что поворот относительно этой оси на 180° приводит к конфигурации, повторяющей первоначальную. Молекулы могут обладать осью второго, третьего, четвертого, пятого, шестого или более высокого порядков. Линейные молекулы обладают осью симметрии бесконечного порядка (обозначаемой, как ∞ -го порядка), так как поворот на $360^\circ/n$, т.е. на бесконечно малый угол, переводит молекулу в конфигурацию, неотличимую от первоначальной.

молекула колебание симметрия

Ось симметрии. Если вращение молекулы вокруг какой-либо проходящей через нее оси на угол $2\pi/n = 360^\circ/n$ приводит к структуре, не отличающейся от исходной, то такую ось называют осью симметрии n-го порядка C_n.

Молекула хлорметана (I) имеет ось симметрии третьего порядка C₃, т.е. поворот на 120° приводит к идентичной структуре. Для бромхлорметана (II) характерна ось C₂, т.к. эквивалентная ориентация атомов отмечается при повороте на 180° . В

бромфторхлорметане (III) имеется ось вращения самого низкого - первого - порядка. В этом случае вращение на любой угол, кроме полного поворота на 360° , не приведет к идентичной ориентации. Если в молекуле имеется несколько осей симметрии различного порядка, то в качестве главной оси (оси сравнения) выбирается ось симметрии самого высокого порядка. В молекуле бензола, например, это ось шестого порядка C₆, а в случае ацетилена - ось C_∞:

Зеркально-поворотная ось порядка p, S_p

Если поворот на $360^\circ/p$ вокруг оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси, приводит к конфигурации, неотличимой от первоначальной, то эта ось называется зеркально-поворотной осью порядка p. Молекулы могут обладать зеркально-поворотной осью второго, третьего, четвертого, пятого, шестого или более высокого порядков. Симметричные линейные молекулы обладают осью S_p. Молекула может обладать более чем одним из этих элементов симметрии. Сочетание все большего числа этих элементов симметрии приводит к системам все более

высокой симметрии. Возможны, однако, не любые сочетания элементов симметрии. Весьма маловероятно, например, чтобы молекула обладала осями C_3 и C_4 , фиксированными в одном и том же направлении, так как это требовало бы существования у молекулы оси двенадцатого порядка. Следует также отметить, что наличие некоторых элементов симметрии часто означает, что имеются и другие элементы симметрии. Например, если молекула обладает двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии σ , то линия пересечения этих двух плоскостей должна быть осью C_2 . Возможное сочетание операций симметрии, при котором соответствующие операциям оси пересекаются в точке, называется точечной группой. Теоретически можно показать, что существует только ограниченное число таких точечных групп.

Зеркально-поворотная ось порядка p , S_p

Если поворот на $360^\circ/p$ вокруг оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси, приводит к конфигурации, неотличимой от первоначальной, то эта ось называется зеркально-поворотной осью порядка p . Молекулы могут обладать зеркально-поворотной осью второго, третьего, четвертого, пятого, шестого или более высокого порядков. Симметричные линейные молекулы обладают осью S_2 .

Точечные группы симметрии молекул

Группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте, называются точечными группами симметрии. Элементы симметрии должны быть согласованы. Так, две зеркальные плоскости могут располагаться лишь под определенными углами друг к другу, а если они взаимно перпендикулярны, то линия их пересечения является осью симметрии второго порядка (как это имеет место в $[PtCl_4]^{2-}$).

Точечные группы симметрии молекул включают повороты C_n , отражения σ , зеркальные повороты S_n и инверсию относительно начала системы координат i . Каждая из точечных групп включает и тривиальную операцию E , отвечающую отсутствию преобразования пространства. Для каждой точечной группы симметрии есть хотя бы одна неподвижная при всех операциях этой группы точка, в качестве которой у молекулы выступает центр масс.

2. Типы симметрии колебаний молекул

Формы нормальных колебаний молекулы при выполнении операций симметрии преобразуются определенным образом. Нормальные колебания характеризуются типами симметрии, которые определяются совокупностью всех преобразований формы колебания.

Если при операции симметрии форма нормального колебания не изменяется, т. е. координаты симметрии не изменяются, то такие колебания называются симметричными.

Если при операции симметрии форма колебания изменяется так, что координаты симметрии умножаются на -1 , то такое колебание называется асимметричным. Если при операции симметрии координаты симметрии умножаются на число, не равное ± 1 , то такое колебание называется вырожденным.

Существуют следующие типы симметрии колебаний:

1. Колебания, симметричные по отношению ко всем операциям симметрии или элементам, определяющим эти операции, называются полно-симметричными;
 2. Колебания, ассиметричные по отношению к некоторым элементам симметрии - неполно-симметричные;
 3. Колебания, вырожденные хотя бы к одному элементу симметрии - вырожденные.
- Приняты следующие обозначения типов симметрии:

A - колебания, симметричные относительно поворотной оси симметрии;

B - колебания, антисимметричные относительно этой оси.

Индекс 1 (например A₁, B₁) означает симметрию колебания относительно плоскости uv, проходящей через поворотную ось, индекс 2 - антисимметрию относительно этой плоскости. Индексы "" и "" означают соответственно симметрию или антисимметрию относительно горизонтальной плоскости uh, перпендикулярной поворотной оси. Индексы g и u означают симметрию или антисимметрию колебания относительно центра симметрии (инверсии). Колебания дважды вырожденных типов симметрии обозначаются буквой E с соответствующими индексами, колебания трижды вырожденного типа - буквой F. Число типов симметрии зависит от группы симметрии и равно числу классов элементов данной группы.

Оказывается, что определение типов симметрии нормальных колебаний возможно в общем виде для молекул, принадлежащих к любой точечной группе. Для этого необходимо учитывать только характеры матриц, описывающих те или иные операции в группах симметрии.

Для молекул, принадлежащих к группам низшей симметрии, число типов симметрии равно числу элементов группы, т. е. ее порядку (h). Для точечной группы более высокой симметрии число типов колебаний меньше порядка группы. В группах более высокой симметрии встречаются колебания дважды и трижды вырожденные. Вырождение связано с тем, что нельзя выделить колебательные координаты, соответствующие отдельным степеням свободы, которые при операциях симметрии преобразовывались бы независимо друг от друга. При этом кратность вырождения равна числу существенным образом связанных друг с другом координат. Колебания называют вырожденными, если различным формам движения атомов в молекуле соответствует одна частота.

Первоочередной задачей теоретико-группового анализа колебаний является определение для заданной группы, общего числа различных типов симметрии каждой степени вырождения. Для любой группы оно равно числу m классов симметрии.

3. Классификация нормальных колебаний по форме и симметрии

Если при данном нормальном колебании происходит изменение длины связи, а углы меняются мало то такое колебание называется валентным (x).

Если при колебании изменяются углы между связями, а длины связей не меняются, такое колебание называется деформационным:

1. плоскостные (ножничные) [д]:

2. не плоскостные [p];
3. веерные колебания [ш]
4. крутильные [ct]
5. маятниковые [сг]

Если при данном колебании не происходит изменения симметрии равновесной конфигурации молекулы (не один из элементов симметрии не исчезает), то его относят к симметричным.

Если колебание сопровождается изменением симметрии равновесной конфигурации молекулы, то его относят к антисимметричным (AS).

d - вырожденные колебания т.е. колебания с одинаковой частотой.

Рассмотрим нормальные колебания воды. Это трех атомная не линейная молекула.

Её элементы симметрии: две $\sigma_{v1,2}$ и C_2 . => точечная группа C_{2v} .

Для молекулы воды возможно: $3N - 6 \Rightarrow 3 \cdot 3 - 6 = 3$.

1. валентное симметричное;
2. деформационное симметричное;
3. валентное антисимметричное.

При последнем виде колебания пропадает σ_{v1} и C_2 .

Для характеристики симметрии колебаний употребляются специальные обозначения в виде символов с различными индексами которые предложены Малликеном.

Символика Малликена

Не вырожденные колебания:

- а) симметричные относительно главной оси симметрии молекулы обозначается (A);
- б) антисимметричные относительно главной оси симметрии молекулы обозначается (B);

Дважды вырожденные обозначаются (E); трижды вырожденные (F).

Индексом 1; 2 обозначают соответственно колебания различающиеся по отношению к плоскости σ_v (1 - симметричные, 2 - антисимметричные) или по отношению к повороту вокруг оси симметрии отличной от главной: (1 - симметричные, 2 - антисимметричные).

1 или 2 штриха справа сверху обозначают колебания соответственно (1 штрих - симметричные, 2 штриха - антисимметричные) относительно плоскости отличной от σ_v (например горизонтальная).

Индексами g и u от слов gerade и ungerade соответственно, помещенными внизу, обозначают симметричные колебания (g), и антисимметричные (u) относительно центра симметрии.

Предпочтение отдается индексам 1; 2 затем штрихом, а далее g и u.

В соответствии с этим колебания молекул воды обозначаются по символической Малликена.

1. A1
2. A1
3. B1 (не симметрично C_2 но симметрична к σ_{v2}).

Рассмотрим нормальные колебания молекулы CO_2 , трех атомной линейной

молекулы.

Определяем элементы симметрии.

Точечная группа D_{2h} , число колебаний 4.

Деформационные колебания дважды вырожденные (Дб)

Правила отбора в колебательных спектрах

Молекула поглощает оптическое излучение только тогда, когда происходит изменение её дипольного момента. В противном случае оптическое излучение не поглощается молекулой. Условия, определяющие возможность поглощения света молекулой, называются правилами отбора. Переходы, возможные по этим правилам, называются разрешенными, а невозможные - запрещенными.

Необходимо иметь в виду, что термин "запрещенный" относится к свободной молекуле. Условия свободной молекулы наиболее близко реализуются в разреженном газе. В действительности переходы, запрещенные в свободной молекуле, могут частично разрешаться по ряду причин, преимущественно обусловленных взаимодействием молекул, в иных средах.

Правила отбора связаны в первую очередь со свойствами симметрии данной системы. Особо важное значение имеют правила отбора для дипольного (имеется в виду электрический диполь) излучения, для которого разрешенным переходам соответствуют большие по сравнению с квадрупольным или магнитным излучениями вероятности (порядка 10^6 раз).

Для каждой точечной группы симметрии легко найти структуру представления, преобразовав компоненты дипольного момента или поляризуемости. Иными словами, можно указать, к каким типам симметрии относятся соответствующие компоненты дипольного момента или тензора поляризуемости. Эти типы симметрии уже рассчитаны и сведены в таблицы характеров точечных групп симметрии. Таким образом, оказывается, что переход в молекуле будет разрешен, если симметрия составляющих ρ и β совпадает с симметрией другого колебательного состояния, переход в которое мы рассматриваем. Следовательно, можно сформулировать правило отбора при ИК-поглощении или КР для случая основных частот, получающихся при переходе из нулевого колебательного состояния, которое является всегда полно-симметричным, в состояния, в которых возбуждено одно из нормальных колебаний. Итак, разрешены такие переходы, для которых симметрия рассматриваемой составляющей дипольного момента или тензора поляризуемости совпадает с симметрией данного нормального колебания.

Для молекул, имеющих центр симметрии, составляющие дипольного момента всегда принадлежат к нечетным типам симметрии, а составляющие тензора поляризуемости - к четным. В результате нечетные колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР, а четные колебания, активные в спектре КР, неактивны в ИК-поглощении. Таким образом, имеет место альтернативный запрет.

Из этого можно получить правила отбора следующего вида:

ИК - $g \rightarrow u$

КР - $g \rightarrow g, u \rightarrow u$.

Отметим, что альтернативный запрет справедлив не только для основных частот, но

и для любых переходов между колебательными уровнями молекул, обладающих центром симметрии. Для молекул в газовой фазе альтернативный запрет выполняется строго, для иных молекул (в жидкостях, газах) не строго, могут наблюдаться его нарушения. Частоты интенсивные в ИК-спектрах, могут давать слабые линии в КР, и наоборот.

Использована литература

1. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986,-- 232 с.
2. Ф.Банкер. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. Изд-во Москва, 1981, - 39с.
3. Комяк А.И. Молекулярная спектроскопия, Минск БГУ 2005....