Обозначения групп симметрии по Шенфлису

1. Группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии (C_n, n – порядок оси).

2. Группы с зеркально-поворотной осью – (S_n, n – порядок оси).

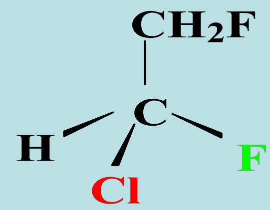
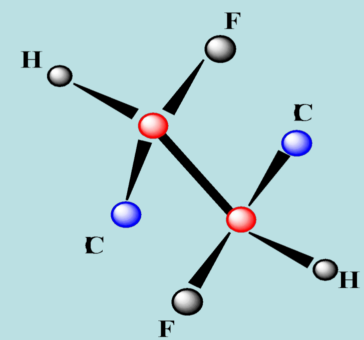
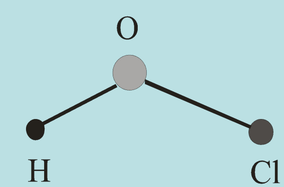
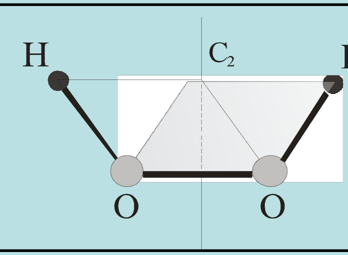
3. Группы симметрии с побочными (горизонтальными) осями второго порядка перпендикулярными главному направлению (D_n, n – порядок главной поворотной оси, количество побочных осей второго порядка).

4. Группы симметрии с несколькими осями высшего порядка —
   O, если они содержат полный набор осей симметрии или
   T, если в группе отсутствуют диагональные оси симметрии.
   (наличие в группе координатных или диагональных плоскостей симметрии обозначается буквой *h* в нижнем индексе или *d)*.

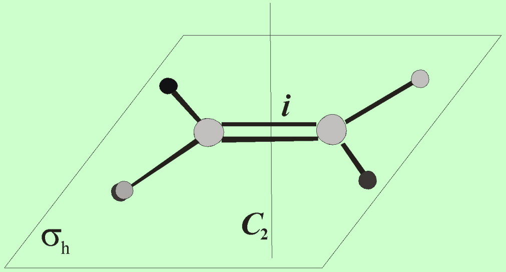
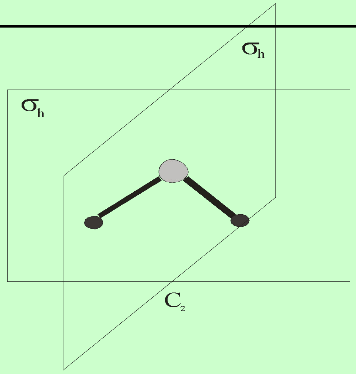
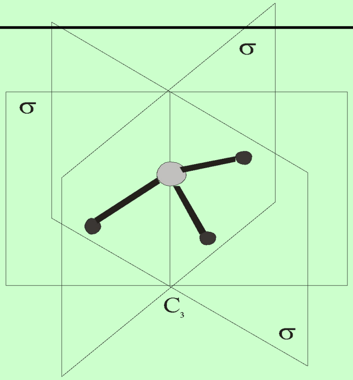
Индексы для плоскостей симметрии

- v – для плоскостей, расположенных вдоль единственной или главной оси симметрии, которые всегда считаются вертикальными;
- h – для плоскости, перпендикулярной к главной оси симметрии;
- s – для плоскости неопределенной ориентации;
- d – для вертикальных плоскостей симметрии, делящих пополам угол между побочными осями второго порядка.

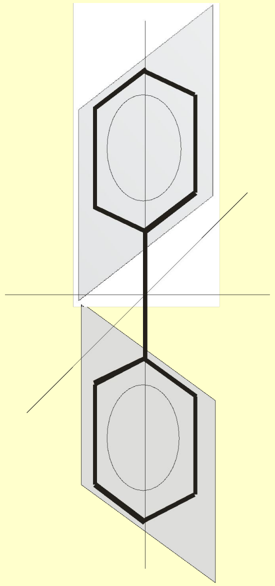
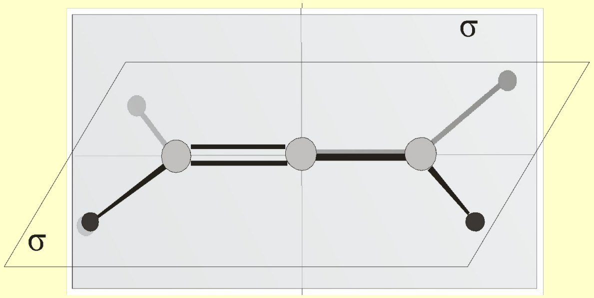
Простейшие группы симметрии семейства C_n. I

Группа	Элементы симметрии	Пример
C_1	**Нет элементов симметрии (ось первого порядка)**	
C_i	**Центр симметрии *i* (эквивалентен S_2)**	
C_s	**Плоскость симметрии σ**	
C_2	**Ось симметрии C_2**	

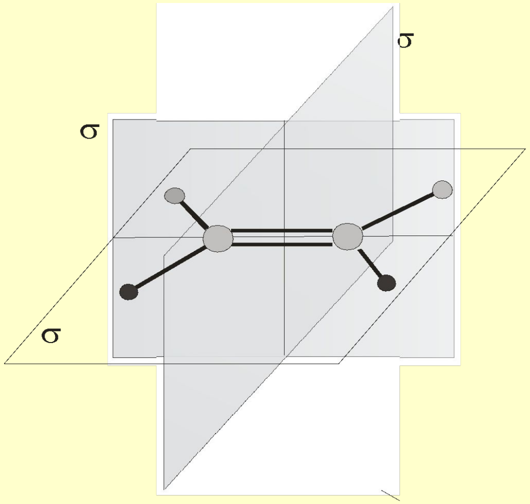
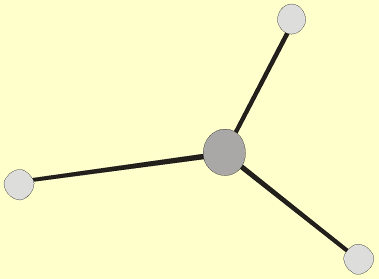
Простейшие группы симметрии семейства C_n. II

Группа	Элементы симметрии	Пример
C_{2h}	**Ось C_2, плоскость σ_h, перпендикулярная C_2, центр симметрии i**	
C_{2v}	**Ось C_2, две плоскости σ_v, проходящие через эту ось**	
C_{3v}	**Ось C_3, три плоскости σ_v, проходящие через эту ось**	

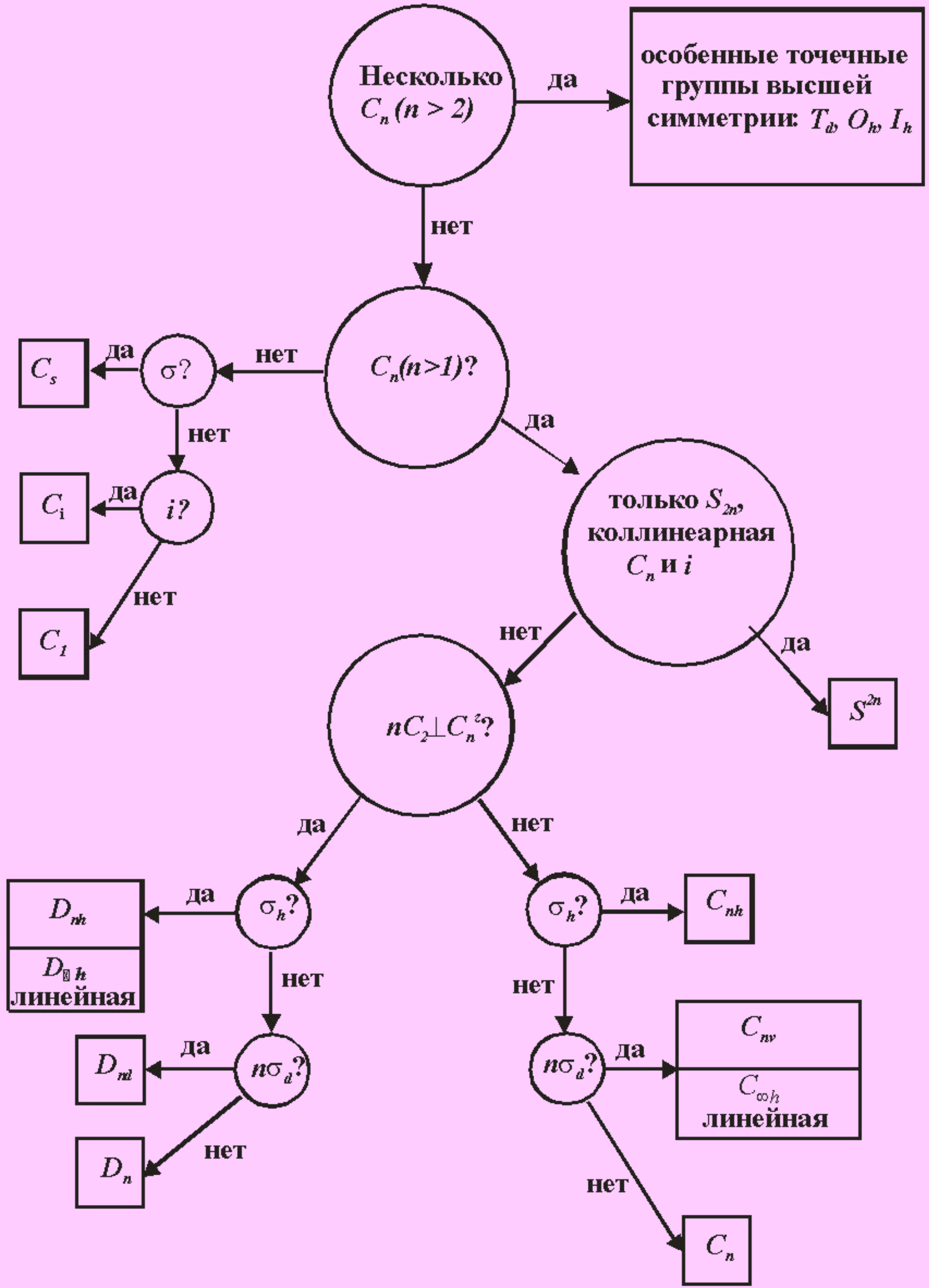
Некоторые точечные группы симметрии семейства D

Группа	Элементы симметрии	Пример
D_2	Три взаимно перпендикулярные оси C_2	
D_{2d}	Две взаимно перпендикулярные оси C_2, две плоскости σ_v, делящие пополам углы между этими осями, зеркально–поворотная ось S_4, по которой пересекаются плоскости σ_v	

Некоторые точечные группы симметрии семейства D

Группа	Элементы симметрии	Пример
D_{2h}	Три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии σ, пересекающиеся по трем взаимно перпендикулярным осям C_2, центр инверсии i	
D_{3h}	Поворотная ось C_3, три плоскости симметрии σ_v, пересекающиеся по оси C_3, плоскость σ_h, перпендикулярная C_3, три поворотных оси симметрии C_2 на пересечениях σ_v и σ_h	

Определение точечной группы симметрии



Представления о симметрии нормальных колебаний

- Симметричное (***A***) по отношению к данной операции симметрии (*s*) – все амплитуды естественных координат или векторы смещений атомов не меняют знака и абсолютного значения.
- Антисимметричное (***B***) по отношению к данной операции симметрии (*as*) – знак смещений меняется на обратный.
- Полносимметричное – симметричное относительное всех элементов симметрии (остальные – неполносимметричные).
- Вырожденные: дважды (***E***) и трижды (***F***) – операция симметрии переводит одну форму колебаний в другую.
- Невырожденные:
- А и В – симметричные и антисимметричные относительно главной оси.

- Подстрочные индексы g и u – по отношению к инверсии, 1.2 – по отношению к операциям отражения или поворота, надстрочные штрих или два штриха – относительно плоскости, перпендикулярной оси симметрии и в группе C_s.

Например A_1

- Для линейных молекул обозначения взяты из обозначений электронных состояний

Дипольный момент

Классическая теория

1. Дипольный момент есть вектор $$\mu = \sum_k e_k r_k$$

2. Дипольный момент есть вектор $$\mu = (\sum_k e_k^+)(r^+ - r^-) = -(\sum_k e_k^-)(r^+ - r^-)$$

причем $$\sum_k e_k^+ + \sum_k e_k^- = 0$$

Суммарный электрический заряд каждого эффективного атома:

$$e_\alpha = Z_\alpha + \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau$$

тогда дипольный момент:

$$\mu = \sum_a Z_\alpha r_\alpha + \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \rho_e r d\tau$$

Квантовая механика

В состоянии, описываемом волновой функцией ψ дипольный момент определяется интегралом:

$$\mu = \int \psi^* \hat{\mu} \psi dV$$

Для молекулы, содержащей K ядер и N электронов в некоторой выбранной системе координат оператор дипольного момента имеет вид:

$$\hat{\mu} = \sum_{\alpha=1}^{K} Z_\alpha r_\alpha - \sum_{i=1}^{N} r_i$$

Поэтому

$$\mu = \int \psi^* \left(\sum_{\alpha=1}^{K} Z_\alpha r_a - \sum_{i=1}^{N} r_i\right) \psi dV$$

Если μ_e – собственный дипольный момент (соответствующий равновесной конфигурации), то в предположении

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r = c\psi_e$$

$$\mu_e = \sum_a Z_\alpha r_{\alpha e} + \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \rho_e r_1 d\tau_1$$

Дипольный момент и симметрия

Дипольные момент и изомерия

Дипольный момент и парциальные моменты связей

Общий дипольный момент молекулы можно представить как:

$$\mu = \sum_{Э} \mu_{Э} + \sum_{Э \Leftrightarrow Э} \mu_{Э \Leftrightarrow Э} + \sum_{(Э \Leftrightarrow Э)'} \mu_{(Э \Leftrightarrow Э)'} + \sum_{(Э \Leftrightarrow Э)''} \mu_{(Э \Leftrightarrow Э)''} + \ldots$$

в этом случае строго показано, что

$$\mu = \sum_{Э \Leftrightarrow Э} \bar{\mu}_{Э \Leftrightarrow Э}$$

Размерность

[дипольный момент] = [заряд][длина]. В СИ – Кл · м.

Дебай (D) – модуль момента такого диполя у которого абсолютная величина положительного и отрицательного зарядов равна 10^{-10} единиц СГСЭ, а расстояние между ними 10^{-8} см.

Один D равен $3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.