

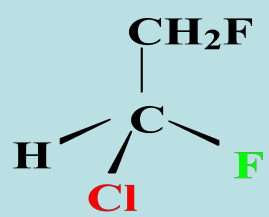
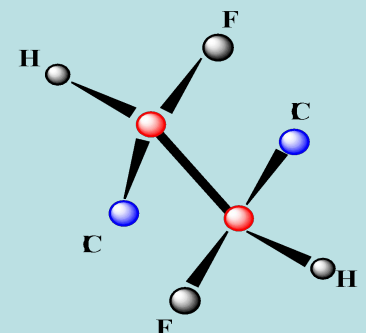
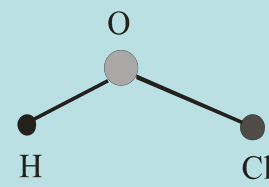
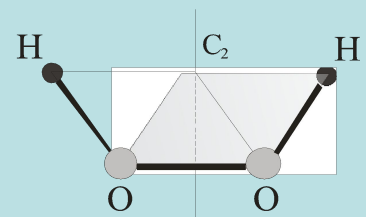
Обозначения групп симметрии по Шенфлису

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).

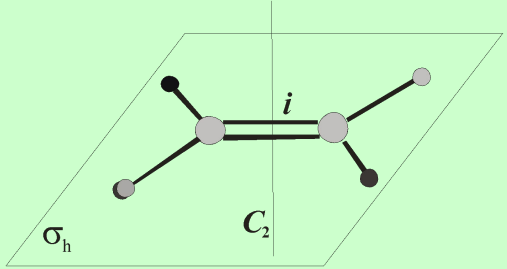
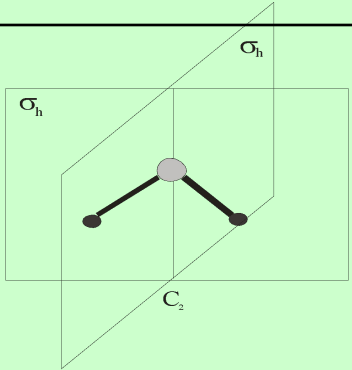
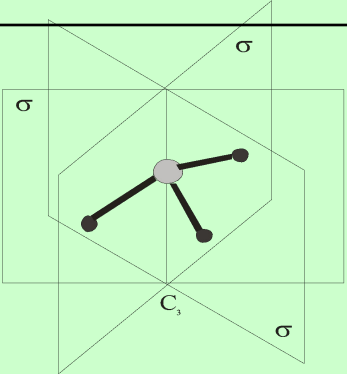
Индексы для плоскостей симметрии

- 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.

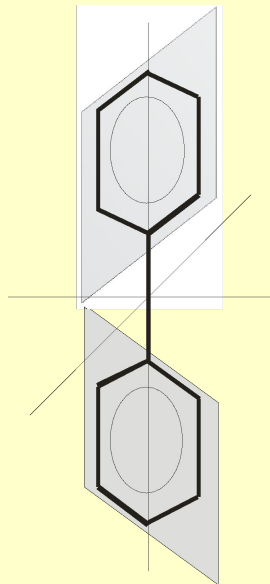
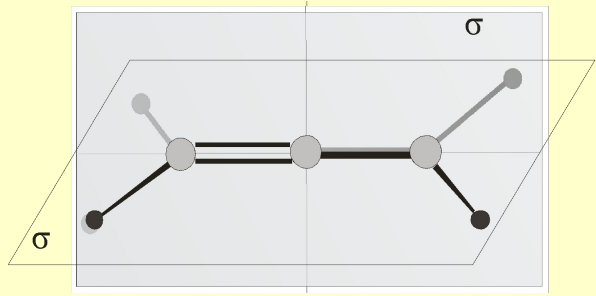
Простейшие группы симметрии семейства C_n . I

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	

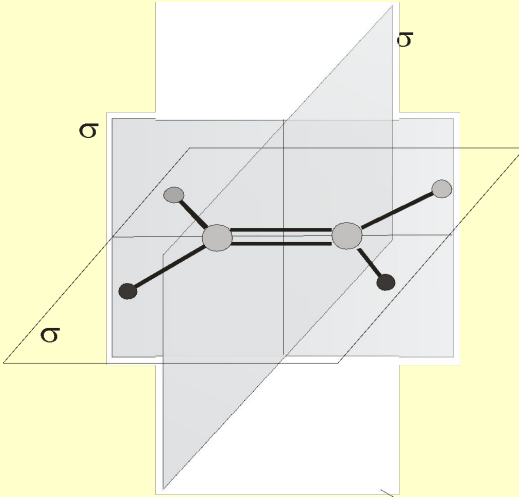
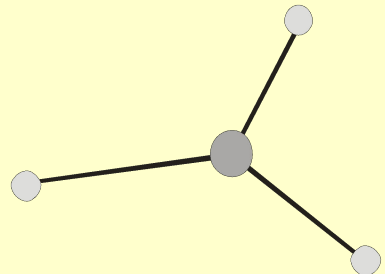
Простейшие группы симметрии семейства C_n . II

Группа	Элементы симметрии	Пример
C_{2h}	<p>Ось C_2, плоскость σ_h, перпендикулярная C_2, центр симметрии i</p>	 <p>The diagram shows a molecule with a central axis labeled C_2. A horizontal plane labeled σ_h is perpendicular to this axis. A center of symmetry labeled i is located at the midpoint of the C_2 axis. The molecule consists of two central atoms (pink) and four peripheral atoms (black and pink).</p>
C_{2v}	<p>Ось C_2, две плоскости σ_v, проходящие через эту ось</p>	 <p>The diagram shows a molecule with a central axis labeled C_2. Two vertical planes labeled σ_v pass through the C_2 axis. The molecule consists of a central atom (pink) and two peripheral atoms (black).</p>
C_{3v}	<p>Ось C_3, три плоскости σ_v, проходящие через эту ось</p>	 <p>The diagram shows a molecule with a central axis labeled C_3. Three vertical planes labeled σ_v pass through the C_3 axis. The molecule consists of a central atom (pink) and three peripheral atoms (black).</p>

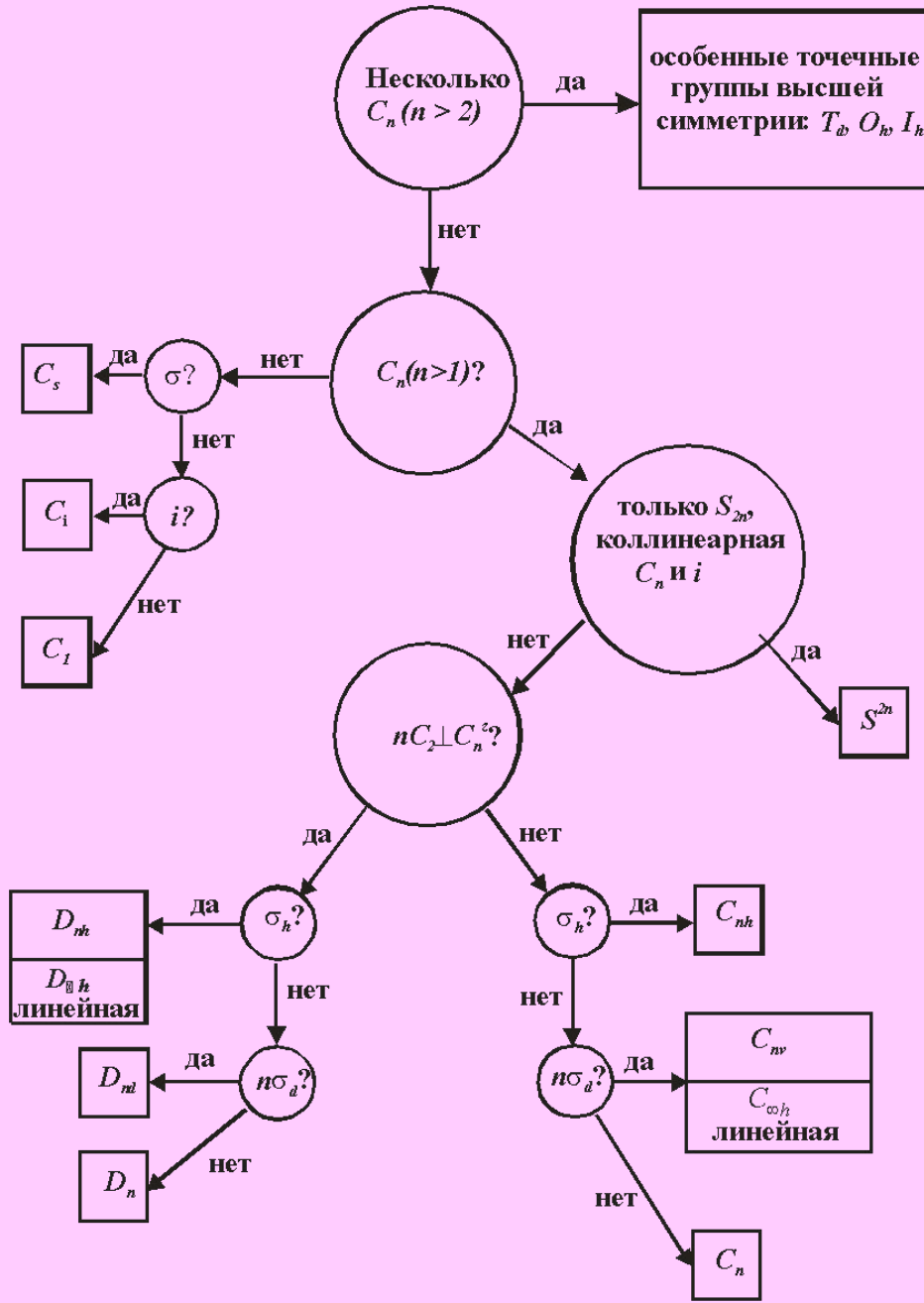
Некоторые точечные группы симметрии семейства D

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}	<p>Три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии σ, пересекающиеся по трем взаимно перпендикулярным осям C_2, центр инверсии i</p>	 <p>The diagram shows a central grey sphere bonded to four black spheres in a cross-like arrangement. Three semi-transparent grey planes, each labeled with the Greek letter sigma (σ), intersect at the central atom. One plane is horizontal, and the other two are vertical and perpendicular to each other. The axes of symmetry are indicated by the intersections of these planes.</p>
D_{3h}	<p>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</p>	 <p>The diagram shows a central grey sphere bonded to three light blue spheres in a trigonal planar arrangement. Three black lines radiate from the central atom, representing the axes of symmetry. The vertical axis is the C_3 axis, and the three horizontal axes are C_2 axes.</p>

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 относительно всех элементов симметрии (остальные – неполносимметричные).
- Вырожденные: дважды (E) и трижды (F) – операция симметрии переводит одну форму колебаний в другую.
- Невырожденные:
- A и B – 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

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

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:

$$\mu = \sum_{\text{Э}} \mu_{\text{Э}} + \sum_{\text{Э} \leftrightarrow \text{Э}} \mu_{\text{Э} \leftrightarrow \text{Э}} + \sum_{(\text{Э} \leftrightarrow \text{Э})'} \mu_{(\text{Э} \leftrightarrow \text{Э})'} + \sum_{(\text{Э} \leftrightarrow \text{Э})''} \mu_{(\text{Э} \leftrightarrow \text{Э})''} + \dots$$

в этом случае строго показано, что

$$\mu = \sum_{\text{Э} \leftrightarrow \text{Э}} \bar{\mu}_{\text{Э} \leftrightarrow \text{Э}}$$

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.