

КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ: КОГДА И ПОЧЕМУ?

Полная энергия изолированной молекулы может быть представлена как сумма следующих компонентов:

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{эл.}} + E_{\text{яд.}} \quad (1)$$

где:

$E_{\text{пост.}}$ = энергия поступательного движения молекулы как целого,

$E_{\text{вр.}}$ = энергия вращательного движения молекулы как целого,

$E_{\text{кол.}}$ = энергия колебаний атомов в молекуле,

$E_{\text{эл.}}$ = энергия совокупности всех электронов в молекуле (т.е. энергия электронных состояний),

$E_{\text{яд.}}$ = энергия нуклонов, составляющих ядра атомов молекулы. Эта величина не представляет интереса для химиков, поскольку всегда остается постоянной при химических превращениях.

Энергия поступательного движения может принимать любые значения, в зависимости от температуры, т.е. *не квантуется*. Все остальные составляющие полной энергии *квантуются*, т.е. могут принимать не любые, а строго определенные величины, зависящие от структуры молекулы. Говорят, что молекула может находиться в некотором *энергетическом состоянии*. Состояние с наименьшей энергией называется *основным*, а все остальные - *возбужденными*. Для перехода из основного в некоторое возбужденное состояние молекула должна получить извне количество энергии ΔE , соответствующее по величине разнице в энергиях между основным и соответствующим возбужденным состоянием. Если эта поступающая извне энергия подается на молекулу в виде электромагнитного излучения частоты ν , то должно соблюдаться условие Бора

$$\Delta E = h\nu \quad (h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} - \text{постоянная Планка}), \quad (2)$$

и на этом основана молекулярная спектроскопия - комплекс физических методов исследования, с помощью которых химики получают наиболее важные сведения о строении молекул.

Почему же не квантуется поступательная составляющая полной энергии молекулы? Что необходимо для того, чтобы энергетические состояния молекулы стали дискретными, т.е. квантованными? Ответ на этот вопрос можно получить, рассмотрев простейшую квантовомеханическую задачу о «частице в потенциальном ящике», распространив сделанные из нее выводы на реальные задачи о вращении молекулы как целого, о колебании атомов в молекуле, а также о движении электронов в атомах и молекулах.

Поступательное движение в одном измерении

Представим себе некоторую частицу, которая может двигаться только в одном измерении, скажем, вдоль оси x . Ограничим движение этой частицы отрезком вдоль оси x от 0 до l (Рис.1а).

Рис. 1. (а) Частица в «потенциальном ящике» и (б) квантованные уровни ее энергии.

За пределами этого отрезка будем считать потенциальную энергию частицы бесконечной, а в пределах этого отрезка - равной нулю. Таким образом, частица в пределах указанного отрезка обладает только кинетической энергией, не может выйти за пределы заданного ей

диапазона координаты x . Двигаясь вдоль x , дойдя до предела l , частица будет вынуждена повернуть назад и двигаться к 0. Дойдя до значения координаты 0, она вновь будет вынуждена вернуться и двигаться к пределу l , и т.д., т.е. движение частицы в заданных нами условиях должно быть *периодическим*.

Существуют две непрерывные, однозначные и конечные математические функции, способные описать периодическое движение - это синус и косинус, т.е. $A \sin ax$ или $B \cos ax$, где A , a и B - некоторые постоянные величины.

Однако функция, описывающая движение рассматриваемой частицы, должна обращаться в ноль в точках $x = 0$ и $x = l$, поскольку частица не может выйти за указанные пределы. Поскольку $\cos(0) = 1$, то очевидно, что $B \cos ax$ не удовлетворяет этому условию, и, таким образом, остается с функция $A \sin ax$. Теперь посмотрим, при каких условиях эта функция обратится в ноль в точке $x = l$. Для того, чтобы $A \sin al = 0$, необходимо, чтобы константа a была равна $n\pi/l$, где n - целое число поскольку функция $\sin ax$ обращается в ноль при значениях $ax = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, 4\pi, \dots n\pi$. Вот это целое число $n = 1, 2, 3, \dots$ и называется **квантовым числом**. Оно появляется тогда, когда движение частицы является *периодическим и ограниченным*. Нетрудно показать, что если частица будет двигаться в ограниченном трехмерном пространстве, то возникнут три квантовых числа - по числу независимых координат частицы, т.н. *степеней свободы*.

Теперь понятно, почему поступательное движение молекулы в пространстве не квантуется: оно не является периодическим, и не ничем не ограничено. Вращение молекулы как целого очевидно является периодическим и ограниченным в пространстве, поэтому должно квантоваться. То же самое можно сказать и о колебаниях атомов в молекуле, и о движении электронов атомах и молекулах. Однако каждая из этих составляющих полной энергии молекулы имеет свои особенности в плане квантования, и это нам предстоит рассмотреть отдельно.

Вернемся к задаче о частице в «потенциальном ящике» с тем, чтобы найти, какие значения энергии может иметь частица при таких условиях. Поскольку мы показали, что движение частицы в «ящике» описывается функцией, зависящей от целочисленного параметра n , т.е. состояния такой системы являются квантованными, то данной системе можно применить постулаты квантовой механики. В соответствии с ними, состояния квантовомеханической системы описываются волновой функцией Ψ , которая является решением соответствующего стационарного уравнения Шредингера [1]. В нашем одномерном случае, при потенциальной энергии внутри «ящика» равной нулю, это уравнение будет очень простым:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (3)$$

Здесь \hbar - постоянная Планка, m - масса частицы, E - ее полная энергия (в нашем случае - только кинетическая), а $\Psi(x)$ - волновая функция нашей системы, которую мы, собственно говоря, уже нашли: $\Psi(x) = A \sin(n\pi/l)x$.

Перепишав уравнение иначе,

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{\hbar^2} \Psi(x) \quad (4)$$

и дважды продифференцировав найденную ранее функцию $\Psi(x) = \sin(n\pi/l)x$ (константа A сократится при подстановке функции в уравнение)

$$[\sin(n\pi/l)x]' = [(n\pi/l)\cos(n\pi/l)x]$$

$$[(n\pi/l)\cos(n\pi/l)x]' = -[(n^2\pi^2/l^2)\sin(n\pi/l)x] = -(n^2\pi^2/l^2)\Psi(x),$$

убедимся, что

$$\frac{8\pi^2mE}{h^2} = \frac{n^2\pi^2}{l^2} \quad (5)$$

Таким образом, энергетические состояния частицы в «ящике» будут описываться выражением:

$$E = \frac{n^2h^2}{8ml^2} \quad (6),$$

т.е. также будут зависеть от квантового числа n .

Из формулы (6) видно, что с увеличением n энергия состояний такой частицы будет быстро расти, образуя систему расходящихся уровней. (Рис. 1б).

С увеличением массы частицы расстояние между уровнями энергии с одинаковыми n будет уменьшаться. Уже на основании этого обстоятельства можно ожидать, что разница в энергии между вращательными состояниями будет меньше соответствующей величины для колебательных состояний, которая, в свою очередь, будет меньше разницы в энергиях между электронными состояниями: ведь масса молекулы больше массы любого из атомов, а масса электрона еще меньше во много раз.

Наконец, разница в энергиях между состояниями с соответствующими квантовыми числами будет очень сильно зависеть от размеров «ящика». Чем больше «ящик», тем меньше эта разница. Попробуем ограничить поступательное движение самой легкой молекулы, H^2 , размерами пробирки, шириной в 1 см. Может быть проявится квантование энергии? Воспользуемся полученной формулой, и, подставив в нее соответствующие величины, и значение $l = 1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$, получим для разницы между уровнями с $n = 1$ и $n = 2$:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{[(2)^2 - (1)^2] (6,626 \cdot 10^{-34})^2 (\text{Дж}^2 \cdot \text{с}^2)}{8 \cdot (2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}) (\text{кг}) \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 (\text{м})} = 4,96 \cdot 10^{-38} \text{ Дж} !$$

Эта величина настолько мала, что не поддается экспериментальному измерению, и можно считать поступательное движение молекулы, даже ограниченное сравнительно небольшим расстоянием, не квантованным. Даже если принять во внимание расходящийся характер уровней энергии с увеличением квантового числа n , разница в энергиях между, скажем 1001-м и 1000-м уровнями, составит $3,3 \cdot 10^{-35} \text{ Дж}$, что вряд ли может повлиять на сделанный вывод.

Таким образом, мы убедились, что состояния частицы приобретают квантованный характер, если ее движение является периодическим и ограниченным в пространстве. Количество целочисленных параметров (квантовых чисел), определяющих энергии таких состояний, равно числу измерений такого ограниченного пространства (в одномерном пространстве - одно квантовое число, в двухмерном - два, в трехмерном - три).

Вращательное движение в одной плоскости

Займемся теперь вращательным движением частицы. Представим себе упрощенную модель, когда частица массы m вращается вокруг некоторой неподвижной точки, находясь на постоянном расстоянии r от этой точки. Такую модель принято называть «жесткий ротор». Вначале ограничим движение частицы только одной плоскостью, например xy (Рис. 2а)

Рис. 2. (а) «Жесткий ротатор». При постоянном угле $\theta = 90^\circ$ «ротатор» называется плоским, а если изменяются оба угла, т.е. φ и θ , то «ротатор» называют сферическим. (б) Уровни энергии сферического жесткого ротатора.

В этом случае мы снова имеем дело со «потенциальным ящиком», но уже не прямоугольной, а круговой формы. Действительно, движение частицы *ограничено* окружностью радиуса r . Очевидно, что движение по окружности является *периодическим*, так что мы снова должны ожидать квантования вращательных энергетических уровней. Не будем рассматривать природу сил, заставляющих частицу двигаться по окружности, приравняв потенциальную энергию частицы нулю, как и в случае прямоугольного «потенциального ящика». При вращении частицы имеет место изменение со временем угла φ со временем t (угловая скорость $\omega = d\varphi / dt$). Функция Φ , описывающая вращение частицы, будет зависеть от этой единственной переменной, а уравнение Шредингера для такой системы, по аналогии с описанным выше случаем прямоугольного «потенциального ящика» (3), будет выглядеть так:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2mr^2} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = E \Phi(\varphi) \quad (8)$$

или, после преобразования, аналогично уравнению (4)

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -\frac{8\pi^2mr^2E}{\hbar^2} \Phi(\varphi) \quad (9)$$

Решение этого уравнения вполне может быть аналогичным предложенному в задаче о прямоугольном «потенциальном ящике». Однако в данном случае функция $\Phi(\varphi)$ не обращается в ноль нигде, поэтому в качестве решения пригодны как $A \sin K\varphi$, так и $B \cos K\varphi$, где A , B и K постоянные величины. В самом общем случае пользуются сочетанием этих двух функций, т.е. $\Phi(\varphi) = A \sin K\varphi + B \cos K\varphi$. Дважды продифференцировав функцию $\Phi(\varphi)$ по переменной φ , нетрудно показать, что она удовлетворяет уравнению (9), и при этом $K = (8\pi^2mr^2E/\hbar^2)^{1/2}$ (т.е. энергия плоского ротатора $E = K^2\hbar^2/8\pi^2mr^2$ пропорциональна K^2 , аналогично тому как энергия частицы в прямоугольном «ящике» пропорциональна n^2).

Движение частицы является периодическим, иначе говоря, после того как частица совершит полный оборот (угол φ увеличится на 2π), значение функции должно вернуться к тому, которое оно имело в исходной точке, т.е. $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$. Отсюда следует, что константа K должна быть целым числом $K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, иначе это условие не будет соблюдено. Таким образом, мы получили квантовое число, характеризующее вращательное движение в одной плоскости.

Трактовка трехмерной системы значительно сложнее, однако можно качественно предсказать ее результат. Если рассматривать вращательное движение частицы по поверхности сферы постоянного радиуса r (т.н. «трехмерный жесткий ротатор»), то, вдобавок к числу K , появится еще одно квантовое число, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, потому что добавится еще одна координата: угол θ между осью z декартовой системы координат и плоскостью xy , вращение в которой мы рассматривали выше (Рис. 2а). Именно от этого квантового числа будет зависеть энергия такого трехмерного жесткого ротатора [1]:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2mr^2} J(J+1) \quad (10)$$

$$8 \pi^2 m r^2$$

Поскольку h , m и r - величины постоянные для данной системы, то энергия трехмерного жесткого ротатора будет зависеть только от квантового числа J , образуя систему расходящихся энергетических уровней, наподобие той, которая получалась в случае частицы в прямоугольном «потенциальном ящике» (ср. Рис. 1 б и 2 б). Это подобие результатов очевидно связано с тем, что в обоих случаях потенциальная энергия внутри «ящиков» принималась равной нулю.

Величину $m r^2$ называют *моментом инерции* и обозначают буквой I . Для вращательного движения момент инерции играет ту же роль, какую масса играет в поступательном движении (например, кинетическая энергия поступательного движения $E = m v^2/2$, где m - масса, а v - линейная скорость, а кинетическая энергия вращательного движения $E = I \omega^2/2$, где I - момент инерции, а ω угловая скорость. Таких примеров можно привести много). Простое выражение $I = m r^2$ описывает момент инерции материальной точки массы m , находящейся на расстоянии r от неподвижного центра, вокруг которого она вращается. Момент инерции реальной вращающейся молекулы описывается гораздо более сложными математическими формулами, и является важной величиной, зависящей от природы и структуры молекулы: от масс входящих в ее состав атомов, а также их взаимного расположения в пространстве, т.е. от межатомных расстояний и углов между химическими связями. ***Следовательно, если определить разность в энергиях между вращательными энергетическими уровнями, то можно получить информацию об этих важных структурных параметрах.*** Действительно, с помощью *вращательной спектроскопии*, т.е. изучая переходы между вращательными энергетическими состояниями некоторых молекул, происходящие под действием микроволнового электромагнитного излучения, можно очень точно определить межатомные расстояния и углы между химическими связями.

Гармоническое колебательное движение

Еще одним видом периодического движения, ограниченного в пространстве, является колебание частицы вдоль одной из осей координат, например x , относительно неподвижной точки равновесия с координатой x_0 . (Рис. 3).

Рис. 3. Простейший гармонический осциллятор.

В простейшем случае полагают, что колебания осуществляются под действием возвращающей силы, которая пропорциональна смещению частицы относительно точки равновесия, в которой эта сила равна нулю, т.е. $F = -k (x - x_0) = -kq$, где $q = x - x_0$ - это смещение, или колебательная координата, а k - силовая постоянная, или константа упругости. Такие колебания называют гармоническими, а изменение потенциальной энергии частицы с изменением колебательной координаты в этом случае выражается формулой $V(q) = kq^2/2$, которая графически может быть представлена в виде параболы (Рис. 4а). Во всех предшествующих случаях мы полагали потенциальную энергию равной нулю. В данном случае это уже не так, и именно вид потенциальной кривой определяет форму того «ящика», который ограничивает движение рассматриваемой частицы и делает его периодическим.

Математическая трактовка данной задачи достаточно сложна, поэтому ограничимся обсуждением ее результата. Главное - это появление колебательного квантового числа $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, чего и следовало ожидать ввиду периодичности и ограниченности колебательного движения. Энергия такого «гармонического осциллятора» квантуется, и описывается формулой:

$$E = h\nu (v + 1/2) \quad (11)$$

где ν - это частота колебания, зависящая от массы частицы m и силовой постоянной k :

$$\nu = 1/2\pi (k/m)^{1/2} \quad (12)$$

Из этой формулы видно, что энергетические состояния гармонического осциллятора квантованы и расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, т.е. являются *эквидистантными* (Рис. 4б), в отличие от уровней жесткого ротатора, которые являются расходящимися. Причиной этого является наличие не равной нулю потенциальной энергии, $V(q) = kq^2/2$, которая определяет параболическую форму «ящика», ограничивающего движение частицы. Важно отметить, что колебательная энергия никогда не равна нулю: даже при $v = 0$ $E_0 = 1/2 h\nu$ (т.н. нулевая энергия).

Рис. 4. (а) Кривая, описывающая зависимость потенциальной энергии классического гармонического осциллятора от смещения q ; (б) Энергетические состояния квантового гармонического осциллятора.

Молекула представляет собой несколько материальных точек разной массы, которые осуществляют колебания относительно неподвижного центра тяжести молекулы. В случае двухатомной молекулы колебание атомов можно представить себе как периодическое удлинение или укорочение межатомного расстояния на переменную величину (\pm) q , зависящую от времени. Колебания атомов в реальной молекуле можно приближенно считать гармоническими только при небольших смещениях атомов, т.е. при малых значениях q . Очевидно, что, например в двухатомной молекуле, при увеличении q химическая связь будет ослабевать, и наконец, разорвется, вследствие чего энергия перестанет зависеть от смещения атомов. Кривая, описывающая изменение потенциальной энергии реальной молекулы в зависимости от расстояния между атомами, должна выглядеть так (Рис. 5а):

Рис. 5 (а) Изменение потенциальной энергии реальной двухатомной молекулы с изменением межатомного расстояния при рассмотрении в рамках классической механики; (б) колебательные энергетические состояния двухатомной молекулы, полученные при квантово-механическом решении задачи о ангармоническом осцилляторе.

Это так называемая кривая Морзе, и она определяет форму «потенциального ящика» для реальной двухатомной молекулы. Для небольших амплитуд колебаний она довольно похожа на параболу, однако с увеличением амплитуды она начинает резко от нее отличаться, и это естественно, отражается на относительном расположении квантованных колебательных уровней: они становятся *сходящимися* к некоторому пределу (рис. 5б), за которым квантование исчезает и наступает *континуум*, т.е. энергия может уже быть любой. Оно и понятно - молекула перестала существовать как целое, а энергия колебания превратилась в энергию поступательного движения атомов, которая не квантуется. Разница в энергиях между самым низким, нулевым уровнем колебательной энергии молекулы, и уровнем, с которого начинается континуум, называется *энергией диссоциации* молекулы.

Поскольку частота колебаний атомов в молекуле, как было сказано выше, должна зависеть от масс атомов и силовых постоянных химических связей, то из колебательных спектров молекул, в которых изучаются переходы между колебательными энергетическими состояниями под действием электромагнитного излучения инфракрасной области спектра, можно получить важные сведения о структуре молекул и природе присутствующих в ней химических связей.

Энергетические состояния электрона в атоме

Атом, а также любая молекула, представляют собой своеобразные «потенциальные ящики» различной, часто очень сложной формы, в которых движутся электроны. Электроны в атомах и молекулах удерживаются в пределах таких ящиков за счет

кулоновских сил притяжения к положительно заряженным ядрам. Простейший вариант такой системы - это атом водорода, у которого имеется только один электрон, который находится под действием сил кулоновского притяжения к одному ядру. Энергия кулоновского взаимодействия электрон-ядро в атоме водорода описывается формулой

$$V = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{в системе СИ}) \quad (13)$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл - элементарный электрический заряд, $\epsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11}$ Ф/м - электрическая постоянная, а r - расстояние электрон-ядро, которое является *переменной* величиной.

Эта формула задает нам форму «потенциального ящика», в котором вынужден двигаться электрон в этой системе (рис. 6а).

Рис. 6 (а) Изменение потенциальной энергии электрона в атоме водорода с расстоянием от ядра. (б) Квантованные энергетические состояния электрона в атоме водорода, описываемые формулой (14).

Еще до появления квантовой механики, в 1913 году Нильс Бор предложил концепцию строения атома водорода, предполагавшую наличие в нем «стационарных орбит», описывающих движение электрона, что обуславливало наличие дискретных энергетических уровней, зависевших от целочисленного параметра $n = 1, 2, 3, \dots$, который мы теперь называем главным квантовым числом. Эти уровни энергии описываются формулой, справедливость которой была впоследствии подтверждена на основании положений квантовой механики:

$$E_n = - (1/n^2)(1/4\pi\epsilon_0)^2(2\pi^2me^4/h^2), \quad (14)$$

где $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг - масса электрона, а $n = 1, 2, 3, \dots$ - квантовое число.

Согласно этой формуле, энергетические состояния атома водорода образуют сходящуюся систему уровней (Рис. 7б), которая определяется формой «потенциального ящика». В основном состоянии электрон находится на нижнем уровне с энергией $E_{n=1} = -13,56$ электрон-вольт (эВ), и это можно подтвердить несложным расчетом по приведенной выше формуле.

Когда электрон приобретает энергию, позволяющую ему достичь континуума, т.е. точки, где $E = 0$, то он покидает атом, превращая его в положительный ион H^+ . Энергия, необходима для удаления электрона из атома, называется *потенциалом ионизации*, и может быть измерена экспериментально. В случае атома водорода она составляет + 13.56 эВ, что в точности подтверждает правильность теоретических расчетов.

Еще более наглядным свидетельством квантования энергетических уровней в атоме водорода может служить линейчатая природа спектра этого атома (Рис. 7 а).

Рис. 7 (а) Полный спектр атома водорода и входящие в него спектральные серии.

(б) Диаграмма энергетических уровней атома водорода, иллюстрирующая происхождение спектральных серий.

При пропускании электрического разряда через трубку, заполненную водородом, молекулы водорода распадаются с образованием двух атомов, один из которых находится в возбужденном состоянии. Такое состояние может быть любым, т.е. электрон в возбужденном атоме может находиться на уровне E_n с любым $n > 1$. Атом возвращается из возбужденного состояния E_n в основное E_1 , а высвобождающаяся при этом энергия $\Delta E = E_n - E_1$ высвечивается в виде кванта, согласно соотношению Планка $\Delta E = h\nu$. Такая

серия переходов, называемая серией Лаймана, наблюдается в ультрафиолетовой области, и может быть зарегистрирована с помощью фотопластины. Визуально можно наблюдать т.н. серию Бальмера, соответствующую набору промежуточных переходов - из возбужденного E_n в ближайшее к основному, E_2 , с $n = 2$.

В инфракрасной области с помощью соответствующих приборов можно зарегистрировать аналогичные серии Пашена ($E_n - E_3$), Бреккета ($E_n - E_4$) и Пфунда ($E_n - E_5$). Длины волн λ , при которых наблюдаются линии всех этих спектральных серий, могут быть описаны одним простым соотношением:

$$1/\lambda = R_H (1/n_i^2 - 1/n_j^2), \quad (15)$$

где n_j - квантовое число уровня, с которого осуществился переход, n_i квантовое число уровня, на который осуществился переход, а $R_H = 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ - константа Ридберга, которая является одной из основных физических постоянных, которые приводятся в справочниках.

Если учесть, что $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, где $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ - скорость света, то станет очевидной эквивалентность теоретически полученной формулы для разности в энергиях между любыми двумя уровнями энергии в атоме водорода:

$$\Delta E_{ij} = (1/n_i^2 - 1/n_j^2)(1/4\pi\epsilon_0)^2(2\pi^2me^4/h^2) \quad (16)$$

и экспериментально полученной формулой для положения любой линии в спектре этого атома (15):

$$\Delta E_{ij} = hc \cdot 1/\lambda = hc \cdot R_H (1/n_i^2 - 1/n_j^2), \quad (17)$$

при константе Ридберга равной $R_H = (1/4\pi\epsilon_0)^2(2\pi^2me^4/h^3c)$, рассчитанная величина которой точно совпадает с экспериментальным значением.

Изложенные выше примеры наглядно показывают, что дискретность в численных значениях компонентов энергии, входящих в полную энергию изолированной молекулы, характеризуемая соответствующими квантовыми числами, проявляется только тогда, когда в молекуле присутствуют силовые поля, ограничивающие периодические движения самой молекулы или входящих в нее частиц (атомов, электронов) в достаточно узком интервале пространства. **Относительное расположение таких дискретных уровней энергии зависит от ряда факторов, которые определяются структурой молекулы.** Это прежде всего природа атомов, входящих в ее состав, их относительное расположение в пространстве, а также типы химических связей, удерживающих атомы в молекуле. **Таким образом, изучая переходы между такими дискретными состояниями, которые осуществляются под воздействием внешних факторов (электромагнитного излучения), можно получить достоверные сведения о природе и строении молекулы.**

Трактовку задачи о частице в ящике, о гармоническом осцилляторе, жестком ротаторе и водородоподобном атоме можно найти, в полной, не адаптированной форме, в соответствующих главах учебников для высшей школы, например:

1. Р. Заградник, Р. Полак. Основы квантовой химии. М. Мир, 1979.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Свойства симметрии различных физических объектов и математических понятий в строгой форме описываются в *теории групп*, которая является одним из разделов математики. Многие понятия и формулы из этой теории широко применяются химиками в таких областях как кристаллохимия, квантовая химия, органическая химия, химия комплексных соединений и молекулярная спектроскопия. Главы, посвященные симметрии, содержатся во многих учебниках по физической, неорганической и квантовой химии, предназначенных для студентов высших учебных заведений химического профиля [1-5]. Есть и специальная литература, посвященная этому вопросу [6,8], однако ее объем и, как правило, довольно высокий математический уровень изложения материала делает ее трудно доступной для читателя, не имеющего специальной подготовки.

Существуют два способа описания симметрии различных систем. Для кристаллов, в которых присутствуют повторяющиеся элементарные ячейки, содержащие одинаково расположенные наборы атомов, применяют понятия и приемы *трансляционной симметрии*. Изолированные молекулы и соответствующие молекулярные орбитали рассматриваются в рамках *точечной симметрии*.

Определения для основных терминов точечной симметрии

1. Если у молекулы имеется более чем одна ориентация в пространстве, которая неотличима от исходной, то молекула обладает *симметрией*.
2. Перевод молекулы из исходной ориентации в другую, неотличимую от первоначальной, называется *операцией симметрии*. Операция симметрии должна выполняться таким образом, чтобы одна точка в пространстве оставалась неподвижной (отсюда название «точечная симметрия»). Такой точкой является центр тяжести молекулы.
3. Ось точка или плоскость, относительно которых осуществляется операция симметрии, называются *элементами симметрии*.

Элементы симметрии

В точечной симметрии выделяют пять элементов:

1. **Ось симметрии n -ого порядка.** Если через центр тяжести молекулы можно провести ось, при повороте вокруг которой на угол $\alpha = 2\pi/n$ молекула принимает ориентацию, неотличимую от исходной, то у этой молекулы имеется ось симметрии n -ого порядка, S_n . Можно убедиться (Рис.1), что у молекулы воды есть ось симметрии 2-го порядка, у молекулы аммиака - ось 3-го порядка, а у молекулы бензола, кроме оси 6-го порядка, есть еще несколько осей 2-го порядка. Ось наивысшего порядка называется *главной осью*. Молекулу всегда располагают в пространстве таким образом, чтобы ось z декартовой системы координат совпадала с главной осью симметрии молекулы.
2. **Плоскость симметрии.** Если через центр тяжести молекулы можно провести плоскость, которая делит ее на две половины, каждая из которых является зеркальным отражением другой, то такая плоскость является плоскостью симметрии, σ (Рис.2). Плоскость, проходящая через главную ось симметрии, называется *вертикальной*, σ_v (Рис. 1а,б), а плоскость, перпендикулярная главной оси симметрии, называется *горизонтальной*, σ_h (Рис.1в). Если же плоскость делит пополам угол, образуемый осями симметрии, то ее называют *диэдрической*, σ_d (Рис.1в,2).
3. **Зеркально-поворотная ось n -ого порядка.** Если через центр тяжести молекулы можно провести ось, при повороте вокруг которой на угол $\alpha = 2\pi/n$ и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси, молекула принимает ориентацию, неотличимую от исходной, то у этой молекулы имеется зеркально-поворотная ось симметрии n -ого порядка, S_n . Хорошим примером является молекула метана, у которой имеется три оси S_4 , каждая из которых совпадает с одной из осей координат (Рис.2).
4. **Центр инверсии.** Если через центр тяжести молекулы и любой из атомов можно провести прямую линию, и с противоположной стороны от центра тяжести на таком же

расстоянии окажется такой же атом, то у молекулы имеется центр инверсии, i (Рис.1в, Рис.3 б, в).

5. **Идентичность.** Если с молекулой не проводить никаких операций, то есть лишь констатировать, что данная молекула просто есть в наличии, то это называется идентичностью, E . Это тривиальная операция, но она необходима в теории групп.

Точечные группы

Каждая молекула может быть отнесена к определенной точечной группе симметрии. Понятие точечной группы подразумевает совокупность всех операций симметрии, которые можно провести с данной молекулой. Однако эти операции должны удовлетворять следующим четырем условиям:

1. Последовательное выполнение двух любых операций симметрии, входящих в определенную точечную группу, должно давать такой же результат, как и выполнение третьей операции, которая тоже входит в эту точечную группу. Это положение принято кратко записывать так: $A \times B = C$, где A , B и C - операции симметрии некоторой точечной группы, а знак умножения обозначает их последовательное применение (первой выполняется операция, стоящая справа). Таким образом, число операций симметрии конечно, и все они связаны друг с другом «таблицей умножения».
2. При последовательном применении операций симметрии соблюдается «ассоциативный закон умножения», то есть $(A \times B) \times D = A \times (B \times D)$. Иными словами, можно выполнить операцию C , затем отдельно выполнить $A \times B$ (а это эквивалентно выполнению некоторой третьей операции), а затем применить результат выполнения $A \times B$ к результату выполнения C . Или же можно отдельно выполнить $B \times D$ и A , а затем применить A к результату применения $B \times D$.
3. Каждой операции симметрии A должна соответствовать обратная операция A^{-1} , которая тоже должна входить в данную точечную группу. Обратная операция симметрии возвращает молекулу к исходной ориентации в пространстве: $A \times A^{-1} = E$. Например, операцией, обратной операции отражения в плоскости, является повторное отражение в этой же плоскости. Операцией, обратной операции поворота вокруг оси симметрии на некоторый угол, является операция поворота вокруг той же оси на тот же угол, но в противоположном направлении.
4. Идентичность, E , должна обязательно входить в любую точечную группу.

Точечные группы обозначаются в соответствии с определенными правилами. Если у молекулы есть только одна ось симметрии, то точечная группа обозначается буквой C , а порядок этой оси указывается индексом. Например, совершенно асимметричная молекула, не имеющая никаких элементов симметрии, кроме идентичности, относится к точечной группе C_1 . Плоская асимметричная молекула относится к точечной группе C_s . Наличие вертикальных плоскостей указывается в индексе буквой v , горизонтальной плоскости - буквой h , а диэдрической плоскости - буквой d . Например, молекула воды относится к точечной группе C_{2v} , а молекула аммиака - к C_{3v} , а молекула транс-дихлорэтилена - к C_{2h} . Если у молекулы имеется несколько осей симметрии, то для обозначения точечной группы используется буква D с индексом, указывающим порядок главной оси и наличие соответствующих плоскостей симметрии. Например, молекула этилена относится к точечной группе D_{2h} , молекула трифторида бора (плоская) - к D_{3h} , а молекула бензола - к D_{6h} .

Три точечные группы обозначаются особым образом: это группа правильного тетраэдра - T_d , правильного октаэдра - O_h , и правильного икосаэдра - I_h (Рис.3).

Линейные молекулы имеют ось симметрии бесконечного порядка, и их точечные группы обозначаются соответственно $C_{\infty v}$ (например HCl , $H-C \equiv N$) или $D_{\infty h}$ (например H_2 , O_2 , $H-C \equiv C-H$).

Математическое оформление операций симметрии

Операции симметрии, выполняемые с молекулами, могут быть представлены в математической форме с помощью матриц. Матрицей называется таблица чисел или численных выражений физических величин, представляемая в следующей форме:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \dots & a_{nm} \end{vmatrix}$$

Элементы матрицы $a_{11} a_{12} a_{13} \dots a_{1m}$ образуют *строку*, а элементы $a_{11} a_{21} a_{31} \dots a_{n1}$ - *столбец* матрицы. Элементы $a_{11} a_{22} a_{33} \dots a_{nn}$ называются *диагональными* элементами, а их сумма называется *следом* (англ. trace = Tr), или *шпуром* (нем. Spur = Sp) матрицы. Если в матрице все элементы, кроме диагональных, равны нулю, то такая матрица называется *диагональной*.

Матрицы одинаковых размеров можно складывать и вычитать. В результате получится матрица того же размера, каждый элемент которой будет суммой или разностью соответствующих элементов исходных матриц.

Матрицы можно умножать друг на друга. Умножение выполняется следующим образом: элементы первой строки матрицы, стоящей слева, умножаются на соответствующие элементы первого столбца матрицы, стоящей справа. Результат суммируется и записывается как первый элемент новой матрицы-произведения. Следующий элемент первой строки новой матрицы получится суммированием результатов умножения все той же первой строки левой матрицы на второй столбец правой матрицы. Так, перебрав все столбцы правой матрицы, получается первая строка матрицы-произведения. Следующая ее строка получается повторением всех этих действий со второй строкой левой матрицы, а перебрав все строки, можно полностью построить матрицу-произведение (Рис.4).

Применим вышеизложенные понятия к операциям симметрии, выполняемым, например, с молекулой аммиака. Эта молекула принадлежит к точечной группе C_{3v} , в которую, кроме идентичности, E, входят еще две операции поворота вокруг оси 3-го порядка $2C_3$ (поворот на 120° по часовой стрелке и обратная операция поворота на тот же угол против часовой стрелки), а также три вертикальные плоскости, σ_v , каждая из которых проходит через соответствующую связь N-H. (Рис.1б).

Примем за исходную ориентацию молекулы аммиака расположение ее атомов, изображенное на Рис.1б, и условно представим ее в виде столбцовой матрицы:

N
H_a
H_b
H_c

Поскольку идентичность не меняет ориентации молекулы, то выполнение этой тривиальной операции может быть представлено как умножение на исходную матрицу диагональной матрицы, которая и будет выражать собой операцию идентичности:

$$\begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & & N & & N \\ 0 & 1 & 0 & 0 & & H_a & & H_a \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \times & H_b & = & H_b \\ 0 & 0 & 0 & 1 & & H_c & & H_c \end{array}$$

След матрицы идентичности для данной молекулы равен 4.

Поворот вокруг оси 3-го порядка на угол $2\pi/3$ оставляет атом азота на месте, но меняет местами атомы водорода. Такую ориентацию молекулы можно получить путем умножения исходной столбцовой матрицы на матрицу преобразования симметрии C_3^1 :

$$\begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \times \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H}_a \\ \text{H}_b \\ \text{H}_c \end{array} = \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H}_c \\ \text{H}_a \\ \text{H}_b \end{array}$$

След матрицы C_3^1 равен 1.

Точно так же могут быть получены матрицы для операций C_3^{-1} , σ_v^a , σ_v^b , и σ_v^c .

$$\begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

C_3^{-1}

σ_v^a

σ_v^b

σ_v^c

Можно легко убедиться в том, что перемножение двух любых матриц преобразования симметрии приводит к получению матрицы другого преобразования симметрии, также входящего в данную группу. Следы матриц поворота C_3^1 и $C_3^2 = C_3^{-1}$ одинаковы и равны 1. Следы матриц отражения в плоскости - σ_v^a , σ_v^b , и σ_v^c также одинаковы и равны 2. Однотипные операции симметрии, характеризующиеся одинаковыми следами матриц преобразования, относятся к одному и тому же *классу*. Совокупность следов матриц преобразований симметрии для конкретной молекулы называется *полным представлением* (ПП) и обозначается буквой Γ .

Неприводимые представления

Все полученные нами матрицы преобразования симметрии, кроме идентичности, являются не-диагональными. Для каждой молекулы, принадлежащей к этой же точечной группе, могут быть построены свои матрицы преобразования, различного размера и вида. Однако, оказывается, с помощью математических преобразований можно добиться того, что матрицы, характеризующие операции симметрии для любой молекулы, могут быть построены из *конечного числа элементарных под-матриц*, расположенных на *диагонали* полной матрицы, характеризующей данную операцию. Математическая операция, которая превращает не-диагональную матрицу в *блочно-диагональную*, называется *преобразованием подобия*. Математически отыскивают некоторую матрицу Q , а также обратную ей матрицу Q^{-1} , такую, что $Q \times Q^{-1} = E$ (идентичность). Матрицы Q и Q^{-1} должны обеспечить приведение исходной не-диагональной матрицы операции симметрии A к блочно-диагональному виду (A') путем выполнения следующих действий: $Q \times A \times Q^{-1} = A'$. Вдаваться в подробности отыскания матрицы Q нет необходимости. Можно представить себе, что имеется программа, в которую загружаются данные не-диагональной матрицы, а в результате получается матрица того же размера, но блочно-диагональная, то есть состоящая из под-матриц меньшего размера, стоящих на диагонали полной матрицы. Многократным выполнением этой процедуры с под-матрицами, получаемыми в каждом цикле преобразования подобия, можно добиться получения под-матриц минимального размера, вплоть до 1×1 . Сумма диагональных элементов каждой из таких под-матриц для каждой операции симметрии называется *характером*, а совокупность характеров называется *неприводимым представлением* (НП). Иногда получают матрицы размерами 2×2 или 3×3 , которые далее уменьшить не удастся. В таких случаях неприводимые представления называются дважды или, соответственно

трижды вырожденными (в отличие от невырожденных, у которых все характеры равны либо 1, либо -1).

Преобразование подобия не изменяет ни размера, ни следа матрицы, и она по-прежнему характеризует соответствующую операцию симметрии. В сущности преобразование подобия - это не что иное как преобразование координат одного и того же объекта. Можно показать это на примере отражения некоторой точки в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, Сначала расположим систему координат, к примеру, под углом 45° к плоскости отражения (Рис.5а). Новые координаты точки запишутся как $x' = 0 \times x + 1 \times y$ и $y' = 1 \times x + 0 \times y$, то есть в матричной форме

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$$

Матрица этого преобразования не-диагональная, и ее след равен 0.

Повернем теперь систему координат на 45° , так, чтобы плоскость отражения проходила через ось y (Рис.5б). Теперь $x' = (-1) \times x + 0 \times y$ и $y' = 0 \times x + 1 \times y$, то есть в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$$

Матрица стала диагональной, но ее след не изменился - он по-прежнему равен 0. Важно отметить, что *ни положение точки, ни положение плоскости отражения при этом не менялось - изменялась лишь система координат.*

Поскольку все операции симметрии, входящие в данную точечную группу, связаны между собой «таблицей умножения», то есть $A \times B = C$, то можно доказать, что выполнение преобразования подобия со всеми указанными матрицами не изменяет этого положения. Действительно, если $Q \times B \times Q^{-1} = B'$, то $A' \times B' = Q \times A \times Q^{-1} \times Q \times B \times Q^{-1} = Q \times A \times B \times Q^{-1}$, так как $Q \times Q^{-1} = E$. Но $A \times B = C$, а значит $Q \times C \times Q^{-1} = C'$, что и требовалось доказать. Оказывается, что «таблица умножения» может быть применена и к минимальным под-матрицам, стоящим на диагонали блочно-диагональных матриц операций симметрии, входящих в данную точечную группу:

$$\begin{pmatrix} A_1' \\ A_2' \\ A_3' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_1' \\ B_2' \\ B_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1' \\ C_2' \\ C_3' \end{pmatrix}$$

то есть, $A_1' \times B_1' = C_1'$, $A_2' \times B_2' = C_2'$ и $A_3' \times B_3' = C_3'$. Иначе говоря, под-матрицы продолжают характеризовать соответствующую операцию симметрии. Число таких под-матриц *конечно*, и из них могут быть построены полные матрицы операций симметрии для любой молекулы, относящейся к данной точечной группе.

Преобразование подобия, выполненное с полученными нами ранее не-диагональными матрицами операций симметрии для молекулы аммиака, даст нам следующие блочно-диагональные матрицы:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & \pm\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & \pm\sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$$

$$0 \quad 0 \quad \pm\sqrt{3}/2 \quad -1/2 \quad 0 \quad 0 \quad \pm\sqrt{3}/2 \quad -1/2$$

C_3

σ_v

Суммы диагональных элементов преобразованных матриц остались прежними, то есть 1 и 2 для C_3 и σ_v , соответственно. С учетом известной нам матрицы идентичности, которая изначально была диагональной, под-матрицы, стоящие на диагонали полученных преобразованных матриц операций симметрии, образуют неприводимые представления вида:

1 (E) 1 (C_3) 1 (σ_v), еще одно такое же 1 (E) 1 (C_3) 1 (σ_v) (два невырожденные), и 2 (E) -1 (C_3) 0 (σ_v) (одно дважды вырожденное).

Таблицы характеров

Все операции симметрии, которые входят в точечную группу, а также все неприводимые представления, которые могут быть получены в соответствующей точечной группе, представлены в так называемых таблицах характеров, которые служат в качестве справочного материала при отнесении к различным типам симметрии молекулярных орбиталей, а также колебаний атомов и электронных состояний молекул. Например, таблица характеров рассматриваемой нами точечной группы C_{3v} выглядит так:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A1	1	1	1	z
A2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x,y) (R_x, R_y)

В верхней строке перечисляются операции симметрии, входящие в данную точечную группу, а далее, построчно, перечисляются все неприводимые представления, которые существуют в данной точечной группе. Каждое неприводимое представление (НП) обозначается буквой, которая несет в себе следующую информацию. Если НП невырожденное (в столбце идентичности стоит 1), то оно обозначается буквой A или B, в зависимости от того, характеризует оно симметричность или антисимметричность относительно главной оси симметрии (в столбце главной оси стоит 1 или -1, соответственно). Если НП дважды вырожденное, то его обозначают буквой E, в трижды вырожденное - буквой T. Цифровые индексы 1, 2, и т.д., стоящие при буквенных символах, выражают собой симметрию или антисимметрию относительно других элементов симметрии (сравните A1 и A2 в таблице характеров C_{3v}). Если у молекулы имеется центр инверсии, то НП снабжаются индексами g (нем. gerade= четный) или u (нем. ungerade = нечетный), в зависимости от знака характера НП для этой операции - положительного или отрицательного, соответственно. Если у молекулы имеется горизонтальная плоскость симметрии, σ_h , то символ НП снабжается одним штрихом или двумя штрихами, в зависимости от того, положительный или отрицательный знак стоит перед характером НП для этой операции.

В таблицах характеров имеется последняя колонка, которая заслуживает особого внимания. В ней приводятся компоненты пространственного перемещения материальной точки, которые характеризуются соответствующим неприводимым представлением. В механике известны два типа движения: поступательное и вращательное. Любое поступательное движение материальной точки в пространстве может быть разложено на компоненты перемещения вдоль осей x, y и z декартовой системы координат (Рис.6а). Вращательное движение материальной точки вокруг произвольно выбранной оси также может быть разложено на компоненты вращения - R_x , R_y и R_z - вокруг тех же осей (Рис.6а). Чтобы понять, какой смысл несет в себе понятие «неприводимое представление»,

проверим свойства симметрии компонент движения в точечной группе C_{3v} , взятой нами к качестве примера. Для начала проверим свойства перемещения вдоль оси z . Выполним с вектором, направленным вдоль этой оси, все операции симметрии названной точечной группы, записав результат преобразования под символом соответствующей операции. Поскольку ось z является осью C_3 , и через нее проходят обе плоскости симметрии, то очевидно, что выполнение всех этих операций оставит данный вектор неизменным:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Мы получаем *полносимметричное* неприводимое представление A_1 , и это отражено в таблице характеров.

Теперь обратимся к компоненте вращения R_z . В то время как операция C_3 , очевидно, оставит этот элемент неизменным, отражение в любой из трех плоскостей симметрии зеркально изменит направление стрелки на противоположное (Рис. 6б), и мы получим неприводимое представление типа A_2 :

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 1 & 1 & -1 \end{array}$$

Если же вы возьмем вектор x , направленный вдоль оси x , и выполним операцию C_3 , повернув его на 120° , то получим новый вектор x' , который может быть представлен как $x' = (-1/2)x \pm (\sqrt{3}/2)y$, в зависимости от направления поворота (Рис. 6в). Следовательно, векторы x и y не могут быть преобразованы этой операцией симметрии по отдельности, а только вместе. Поворачивая вектор y на тот же угол, получим $y' = (\pm\sqrt{3}/2)x - (1/2)y$. Коэффициенты при x и y в выражениях для x' и y' представляют собой не что иное как элементы матрицы операции симметрии C_3 . Этот результат можно обобщить для операции поворота векторов x и y на любой угол θ :

$$\begin{array}{ccc} \cos\theta & \pm\sin\theta & x & x' \\ & & = & \\ \pm\sin\theta & \cos\theta & y & y' \end{array}$$

Поскольку характер представления для операции симметрии есть сумма диагональных элементов соответствующей матрицы преобразования, то для векторов x и y мы получаем характер -1 .

Аналогичным образом можно показать, что отражение названных векторов в любой из плоскостей симметрии точечной группы C_{3v} даст матрицу:

$$1/2 \quad \pm\sqrt{3}/2$$

$$\pm\sqrt{3}/2 \quad -1/2,$$

сумма диагональных элементов которой равна 0.

Таким образом, характеры дважды вырожденного НП, по которому преобразуются компоненты поступательного движения вдоль осей x и y , записываются как

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 2 & -1 & 0. \end{array}$$

Таким же образом преобразуются операциями симметрии и компоненты вращения вокруг осей x и y .

Из анализа преобразований симметрии, проведенного на примере точечной группы C_{3v} , можно сделать обобщающий вывод, что неприводимые представления характеризуют свойства симметрии некоторых пространственных элементов (а также их сочетаний) при выполнении с ними соответствующих операций симметрии. Поскольку сложный объект (молекула) может быть разложен на элементы (атомы как материальные точки), то и полное представление симметрии, характеризующее свойства молекулы в целом, может быть разложено на неприводимые представления. В теории групп выведена формула, позволяющая выполнить такое разложение:

$$n(\gamma) = (1/h) \sum_j g_j \chi_j(\gamma) \chi_j(\Gamma), \text{ где}$$

$n(\gamma)$ - число НП типа γ ,

h - общее число операций, входящих в данную точечную группу,

g_j - число операций в классе j ,

$\chi_j(\gamma)$ - характер НП типа γ для операций класса j ,

$\chi_j(\Gamma)$ - характер НП для операций класса j .

Суммирование ведется по всем классам операций симметрии.

С помощью таблицы характеров точечной группы C_{3v} , проверим эту формулу на примере рассмотренной молекулы аммиака, полное представление для которой мы определили как

$$\Gamma = 4 \begin{matrix} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 4 & 1 & 2 \end{matrix}$$

Из таблицы характеров следует, что $h = 6$, $j = 3$, $g_{j=E} = 1$, $g_{j=C_3} = 2$ и $g_{j=\sigma} = 3$. Таким образом:

$$n(A_1) = (1/6) [1 \times 1 \times 4 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 2] = 2$$

$$n(A_2) = (1/6) [1 \times 1 \times 4 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times (-1) \times 2] = 0$$

$$n(E) = (1/6) [1 \times 2 \times 4 + 2 \times (-1) \times 1 + 3 \times 0 \times 2] = 1.$$

Этот же результат был получен при рассмотрении блочно-диагональных матриц преобразования молекулы аммиака.

Приведенная формула универсальна: она применима ко всем точечным группам, кроме «бесконечных», то есть $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$.

Симметрия молекулы и дипольный момент

Электрический дипольный момент является важным свойством, характеризующим распределение электрического заряда в нейтральной молекуле [9, с.71]. Будучи реальным *физическим* свойством, характеризующимся векторной величиной, он не может изменяться под действием операций симметрии, которые являются *математическими* понятиями.

Отсюда следует, что

- 1) у молекул, имеющих одну ось симметрии или вертикальную плоскость, вектор дипольного момента направлен вдоль этой оси и лежит в названной плоскости. Если вертикальных плоскостей несколько, то вектор дипольного момента лежит на пересечении этих плоскостей.
- 2) у молекул, имеющих центр инверсии, горизонтальную плоскость симметрии, зеркально-поворотную ось, или более чем одну ось симметрии, дипольный момент отсутствует.

Симметрия молекулярных орбиталей

Молекулярные орбитали являются математическими функциями, характеризующими состояния электронов в молекулах, поэтому их можно рассматривать как своего рода элементы молекулярной структуры, а следовательно описывать их свойства симметрии с помощью неприводимых представлений. Для того, чтобы определить тип симметрии молекулярной орбитали (МО), необходимо установить, к какой точечной группе принадлежит рассматриваемая молекула. Кроме этого требуется условное графическое изображение МО, с учетом алгебраических знаков волновой функции. Получить такое графическое изображение можно на основании приближения МО ЛКАО (молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей) [9], зная условные графические изображения s , p и, если требуется, d атомных орбиталей (АО). Согласно концепции МО ЛКАО, каноническая (т.е. характеризующаяся определенной энергией) молекулярная орбиталь может быть получена только при комбинации АО, *принадлежащих к одному и тому же типу симметрии*. Следовательно, перед тем, как строить МО, необходимо классифицировать АО по симметрии той точечной группы, к которой принадлежит данная

молекула. В качестве наиболее простого примера возьмем молекулу воды, принадлежащую к точечной группе C_{2v} , таблица характеров которой приводится ниже.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Внешнюю оболочку молекулы кислорода составляют $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ - атомные орбитали. Любая s -АО изображается в виде сферы, поэтому очевидно будет полносимметричной, то есть, описываться НП типа A_1 . Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ вытянуты вдоль соответствующих осей координат и имеют такие же свойства симметрии, как и соответствующие оси, в чем можно легко убедиться (Рис.7а). Следовательно, их свойства симметрии описываются неприводимыми представлениями B_1 , B_2 и A_1 , соответственно. Взятые по отдельности АО двух атомов водорода симметрией не обладают, а вот их линейные комбинации, $\varphi_+ = (1/\sqrt{2})(1s_a + 1s_b)$ и $\varphi_- = (1/\sqrt{2})(1s_a - 1s_b)$, называемые *групповыми орбиталями*, обладают симметрией, которая может быть охарактеризована неприводимыми представлениями A_1 и B_2 , соответственно (Рис.7б). Поскольку $2s$ и $2p_z$ имеют одинаковый тип симметрии и принадлежат к одному и тому же атому, то при построении МО их можно комбинировать, получая гибридные орбитали той же симметрии. Одна из этих гибридных орбиталей будет направлена в сторону атомов водорода, и, комбинируя с φ_+ которая имеет ту же симметрию, даст пару МО (связывающую и разрыхляющую) снова-таки той же симметрии, т.е A_1 . Вторая гибридная АО кислорода будет направлена в противоположную сторону, поэтому останется АО (несвязывающая орбиталь). Вторая групповая орбиталь атомов водорода, φ_- имеет симметрию типа B_2 , такую же, как и $2p_y$ АО кислорода, поэтому будет с ней комбинировать, давая пару МО (связывающую и разрыхляющую) той же симметрии, то есть B_2 . Атомная орбиталь $2p_x$ имеет симметрию B_1 , поэтому останется несвязывающей. Таким образом, знание симметрии необходимо при построении молекулярных орбиталей в рамках метода МО ЛКАО.

Спектроскопические правила отбора

Неприводимые представления используются также и при обозначении электронных состояний молекул с помощью так называемых «термов». Терм, характеризующий то или иное электронное состояние молекулы, можно получить, записав электронную конфигурацию молекулы в соответствующем состоянии, обозначая молекулярные орбитали символами их НП (обычно строчными буквами) и указывая число электронов на каждой орбитали. Затем возводят записанные НП в степень, равную числу электронов на соответствующей орбитали, и перемножают полученные результаты. Очевидно, что при полном заполнении всех орбиталей электронами попарно, при соблюдении принципа Паули, всегда будет получаться полносимметричное НП, и так получается для *основного* состояния подавляющего большинства молекул. Вследствие этого, при определении термина *возбужденного* состояния, достаточно перемножить НП орбиталей, на которых находится по одному электрону. Например, терм возбужденного состояния молекулы воды, полученного при переходе электрона с несвязывающей $2p_x$ (b_1) орбитали молекулы воды на пустую разрыхляющую, полученную при комбинации $2p_y$ с φ_- (b_2), будет A_2 :

$$B_1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1$$

$$B_2 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

$$A_2 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$$

Знание симметрии возбужденных состояний принципиально важно для определения того, насколько возможен переход в данное состояние при воздействии на молекулу электромагнитного излучения частоты ν , если выполняется условие Бора $\Delta E = h\nu$ [9, с. 35].

Вероятность такого перехода пропорциональна величине квадрата интеграла $\int \psi_m \mathbf{p} \psi_1 dt$, где ψ_1 и ψ_m - волновые функции основного и возбужденного состояний молекулы, соответственно. Вышеупомянутый интеграл не равен нулю только в том случае, если подынтегральное выражение оказывается полносимметричным, в противном случае он превращается в ноль. Поскольку дипольный момент является векторной величиной, то оператор дипольного момента \mathbf{p} , который характеризует это свойство, можно представить в виде трех векторов, - направленных вдоль трех осей декартовой системы координат \mathbf{p}_x , \mathbf{p}_y и \mathbf{p}_z , а интеграл, характеризующий вероятность перехода между состояниями, будет равен сумме трех аналогичных интегралов: $\int \psi_m \mathbf{p}_x \psi_1 dt$, $\int \psi_m \mathbf{p}_y \psi_1 dt$ и $\int \psi_m \mathbf{p}_z \psi_1 dt$. Свойства симметрии проекций дипольного момента молекулы будут те же, что и у соответствующих осей координат, и это всегда указывается в таблицах характеров. Поскольку волновая функция основного состояния большинства молекул, как было показано выше, полносимметрична, то достаточно сравнить типы НП каждой компоненты оператора дипольного момента и волновой функции возбужденного состояния, характеризуемого соответствующим термом. Если НП окажутся одинаковыми, то их перемножение даст полносимметричный результат, и интеграл не будет равен нулю. Если же терм возбужденного состояния будет иметь симметрию, не совпадающую с симметрией ни одной компоненты оператора дипольного момента, то перемножение соответствующих НП не даст полносимметричного результата ни в одном из трех случаев, и полный интеграл обратится в ноль, показывая, что переход в данное состояние запрещен по симметрии.

Обсуждавшееся выше правило отбора применимо и к другим видам молекулярной спектроскопии. Вместо волновых функций основного и возбужденного электронных состояний достаточно записать волновые функции соответствующих колебательных или вращательных состояний, а анализ интегралов, характеризующих вероятность перехода между состояниями, выполняется совершенно аналогичным образом, основываясь на соображениях симметрии.

Симметрия и протекание химических реакций

Существует ряд химических реакций, протекающих синхронно в одну стадию, в исходных молекулах и продуктах которых можно выделить один элемент симметрии, который сохраняется неизменным в течение всего периода трансформации. Относительно этого элемента можно классифицировать по симметрии молекулярные орбитали исходных веществ и продуктов. Поскольку упомянутый элемент симметрии сохраняется на протяжении всей реакции, то молекулярные орбитали продукта могут образоваться только из молекулярных орбиталей исходных веществ той же симметрии. Если при этом проследить за изменением энергий орбиталей определенной симметрии при переходе от исходных веществ к продуктам, с учетом числа электронов, находящихся на этих орбиталях, то можно сделать конкретные выводы относительно осуществимости такой реакции, а иногда и о стереохимии получаемых продуктов. Такой подход был развит в работах Вудворда и Хоффмана [10], и получил название «принцип сохранения орбитальной симметрии».

Симметрия является одним из фундаментальных свойств физических объектов. Знание свойств симметрии позволяет предсказывать многие свойства молекул и молекулярных систем. В частности, с ее помощью классифицируют колебания молекул и прогнозируют число полос, ожидаемое в колебательных спектрах молекул в целях подтверждения предполагаемой структуры. Без использования таблиц характеров и других понятий и обозначений, основанных на симметрии изучаемых объектов, невозможно себе представить современную теорию строения комплексных соединений.

Подписи к рисункам

1. **Рис.1.** Элементы симметрии молекул воды (а), аммиака (б) и бензола (в).
2. **Рис.2.** Элементы симметрии в молекуле метана (правильный тетраэдр).
3. **Рис.3.** Тетраэдр (T_d), октаэдр (O_h) и икосаэдр (I_h).
4. **Рис.4.** Пример умножения двух матриц.
5. **Рис.5.** Преобразование координат для отражения точки в плоскости.
6. **Рис.6.** (а) Элементы поступательного и вращательного перемещения объекта в пространстве.
(б) Результат отражения компоненты вращения вокруг оси (перпендикулярной плоскости рисунка) в плоскости, проходящей через эту ось (σ_v).
(в) Результат выполнения операции C_3 с векторами x и y .
7. **Рис.7.** Построение молекулярных орбиталей H_2O :
(а) атомные орбитали кислорода;
(б) sp -гибридные орбитали кислорода;
(в) групповые $1s$ -орбитали атомов водорода;
(г) связывающие и несвязывающие орбитали молекулы воды.