

ЛЕКЦІЯ №2 Симетрія молекул

В курсі ФМД значну увагу приділяють вивченню симетрії молекул. Зумовлено це, насамперед, значним її впливом на властивості речовини та характер взаємодії з випромінюванням чи полем. Під *симетрією* ми розуміємо правильність геометричної форми тіла чи упорядковане розташування його складових частин. Можна дати таке визначення симетрії:

Симетрія – це здатність системи існувати у двох чи більше орієнтаціях в просторі, що не відрізняються між собою (вони – еквівалентні).

Операція симетрії – це операція, під дією якої одна орієнтація системи змінюється на іншу, що еквівалентна початковій.

Кожній операції симетрії відповідає геометричний елемент (точка, пряма чи площина) – *елемент симетрії*. Симетрія об'єкта зумовлена наявністю у ньому елементів симетрії.

Розроблено дві системи для опису симетрії:

– система *Германа-Могена*, яка здебільшого використовується для вивчення просторової симетрії елементарних ґраток у кристалохімії;

– система *Шенфліса* – для опису точкової симетрії. Це симетрія об'єктів, при виконанні операцій симетрії над якими, принаймні одна точка (центр мас) залишається незміщеною. Саме цією системою ми скористаємось при вивченні симетрії молекул.

Елементи симетрії

Розглянемо п'ять типів елементів точкової симетрії та операції, що їм відповідають (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Елементи та операції симетрії

Елемент симетрії	Операція симетрії	Деякі властивості ОС
тотожність (<i>E</i>)	тотожне перетворення (<i>E</i>)	$E^k = E$
центр симетрії, центр інверсії (<i>i</i>)	інверсія (<i>i</i>)	$i^k = i$ (k – непарне) $i^k = E$ (k – парне)
вісь власного обертання, вісь обертання (C_n)	власне обертання на кут $2\pi/n$ (C_n)	$C_n^n = E$ ($C_2^2 = E$ і т.д.) $C_n^{n/2} = C_2^1 = C_2$
площина симетрії, дзеркальна площина, площина відбиття (σ)	відбиття в площині (σ)	$\sigma^k = \sigma$ (k – непарне) $\sigma^k = E$ (k – парне)
дзеркально-поворотна вісь вісь невластного обертання, альтернативна вісь (S_n)	невласне обертання на кут $2\pi/n$ (S_n)	$S_n = \sigma \cdot C_n$

Примітка. Операції симетрії позначають тими ж символами, що й елементи симетрії, але у верхньому регістрі числом зазначають кількість операцій: C_6^2 – двічі повернути на кут 60° навколо осі C_6 . Однак, якщо вона виконується лише один раз, то число "1" здебільшого не ставлять. Тому, запис C_6 може означати як вісь 6-го порядку, так і операцію повороту навколо такої осі.

1. Тотожність E (операція – *тотожне перетворення*). При операції тотожного перетворення жодних змін з молекулою не відбувається. Це ніби "нульова" операція. Дія цієї операції приводить не просто до *еквівалентної*, а до повністю *ідентичної* (щодо початкової) орієнтації, оскільки жодна точка системи не змінила своїх координат. Елемент симетрії E є у всіх молекул.

2. Центр симетрії (центр інверсії) i (операція – *інверсія*). Молекула має центр симетрії, якщо кожен її атом при русі по прямій лінії, що проходить через цей центр, зустрічає на протилежному боці (на такій же відстані від центру) такий самий атом (рис. 2.1).

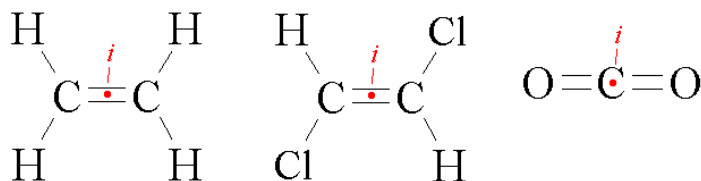


Рис. 2.1. Центр симетрії молекул C_2H_6 , *транс*- $C_2H_2Cl_2$ та CO_2

В самому центрі симетрії може перебувати не більше одного атома. Символом i позначають як елемент симетрії так і операцію симетрії. Запис i^k означає послідовне виконання інверсії k разів. Цілком очевидними є такі рівності:

$$\begin{aligned} i^k &= i & (\text{якщо } k - \text{непарне}) \\ i^k &= E & (\text{якщо } k - \text{парне}) \end{aligned}$$

3. Вісь власного обертання C_n (операція – *власне обертання*). Це вісь, обертання навколо якої на кут $2\pi/n$ (у градусах – $360^\circ/n$), приводить до еквівалентної орієнтації. Число n – це *порядок* осі. Приклади молекул, які мають вісь власного обертання, приведено на рис. 2.2.

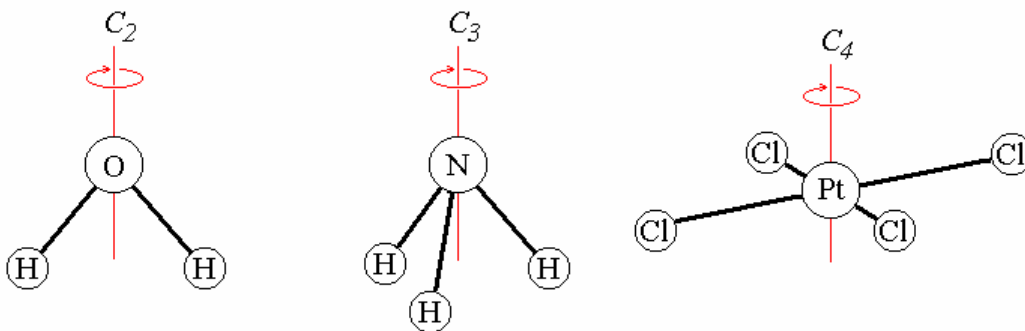


Рис. 2.2. Осі власного обертання молекул води, аміака та іона $PtCl_4^{2-}$

Якщо молекула має декілька осей обертання, то *головною віссю* є та, яка має найвищий порядок (максимальне n). Наприклад у молекули бензолу, головною є вісь C_6 (рис. 2.3). Наявність відповідної операції симетрії – C_6 (поворот навколо осі C_6 на кут 60°) передбачає наявність операцій симетрії одночасно C_3 і C_2 , які пов'язані такими рівностями:

$$C_6^2 = C_3, \quad C_6^3 = C_2$$

Це є зрозумілим, якщо врахувати, що двічі повернути на кут 60° – це те ж саме, що раз повернути на 120° ($C_6^2 = C_3$), а потрійний поворот на 60° відповідає одному на 180° ($C_6^3 = C_2$). В загальному можна записати так:

$C_n^k = C_{n/k}$, за умови, що n, k і n/k – цілі числа.

Якщо $k = n$, то $C_n^k = C_n^n = E$ (поворот на 360°).

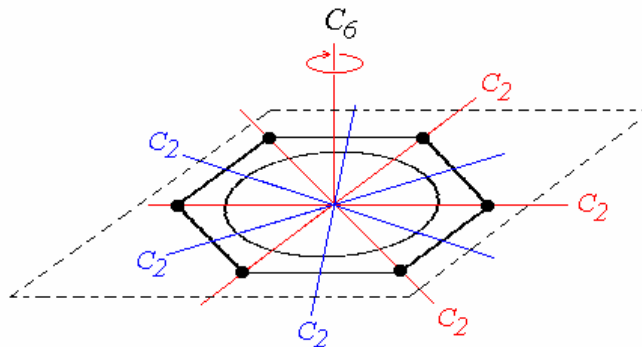


Рис. 2.3. Осі власного обертання молекули бензолу

Якщо молекула має більш, ніж одну вісь найвищого порядку, то за головну вважають ту, яка проходить через більшу кількість атомів.

Лінійні молекули (їх атоми лежать на одній прямій: H_2 , HCl , CO_2 і ін.) мають вісь безмежного порядку C_∞ , яка проходить через усі атоми та зв'язки між ними. Справді, поворот молекули навколо цієї осі на будь-який кут приводить до ідентичної орієнтації (рис. 2.4).



Рис. 2.4. Вісь безмежного порядку молекул H_2 , HCl , CO_2

Крім цього, лінійні молекули, які ще й мають центр симетрії (H_2 , O_2 , CO_2 і ін.), містять також безмежну кількість осей другого порядку, які проходять через i і водночас перпендикулярні до осі C_∞ (рис. 2.5).

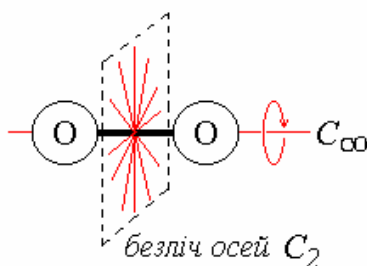


Рис. 2.5. Осі власного обертання молекули O_2

4. Площина симетрії σ (операція – відбиття в площині). Часто використовують синоніми – *площина відбиття* чи *дзеркальна площина*. Це площина, що ділить молекулу на дві половинки, які є дзеркальним відображенням одна другої.

Відбиття в площині є перенесенням кожного атома "по іншу сторону площини" на ту ж відстань від неї. Розрізняють вертикальні (σ_v) і горизонтальні (σ_h) площини відбиття. Площина відбиття, в якій лежить головна вісь молекули, називається *вертикальною площиною відбиття*. Площина симетрії, яка перпендикулярна до головної осі молекули називається *горизонтальною площиною відбиття*. Для прикладу, на рис. 2.6. зображено площини відбиття плоского іона $PtCl_4^{2-}$ – чотири вертикальних і одну горизонтальну.

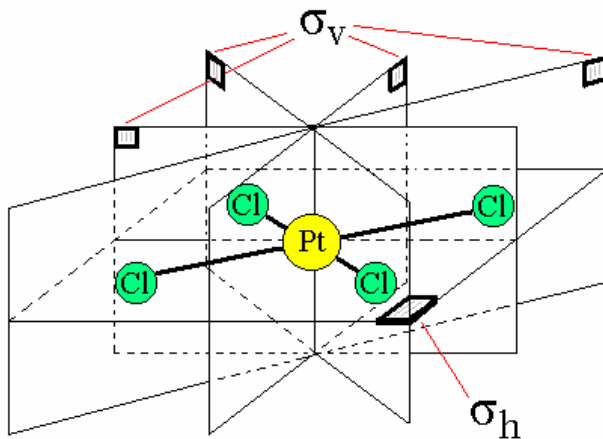


Рис. 2.6. Площини симетрії іона PtCl_4^{2-} (σ_h – горизонтальна, σ_v – вертикальні)

Виконання операції відбиття в площині парну кількість разів приводить до ідентичної орієнтації, а непарної – рівнозначне одній такій операції:

$$\begin{aligned}\sigma^k &= \sigma & (\text{якщо } k \text{ – непарне}) \\ \sigma^k &= E & (\text{якщо } k \text{ – парне})\end{aligned}$$

5. Дзеркально-поворотна вісь S_n (операція – невласне обертання). Синоніми – *вісь невластного обертання* чи *альтернативна вісь*. Це вісь, обертання навколо якої на кут $2\pi/n$ (у градусах – $360^\circ/n$) з наступним відбиттям у перпендикулярній площині, приводить до еквівалентної орієнтації. Число n – це *порядок осі*.

Якщо молекула має вісь C_n і перпендикулярну до неї площину σ , то зрозуміло, що вона має також і вісь S_n , яка співпадає з віссю C_n :

$$S_n = \sigma \cdot C_n = C_n \cdot \sigma.$$

Тут потрібно зробити невеличкий відступ. Добуток операцій симетрії $A \cdot B$ означає послідовне їх виконання, причому спершу B , а потім A . Загалом, результат операцій симетрії залежить від послідовності їх виконання. Якщо ж результат не залежить від послідовності виконання операцій ($A \cdot B = B \cdot A$), то кажуть, що ці операції *комутують*.

Водночас є багато молекул, які мають дзеркально-поворотну вісь, однак не містять відповідні C_n і σ (рис 2.7).

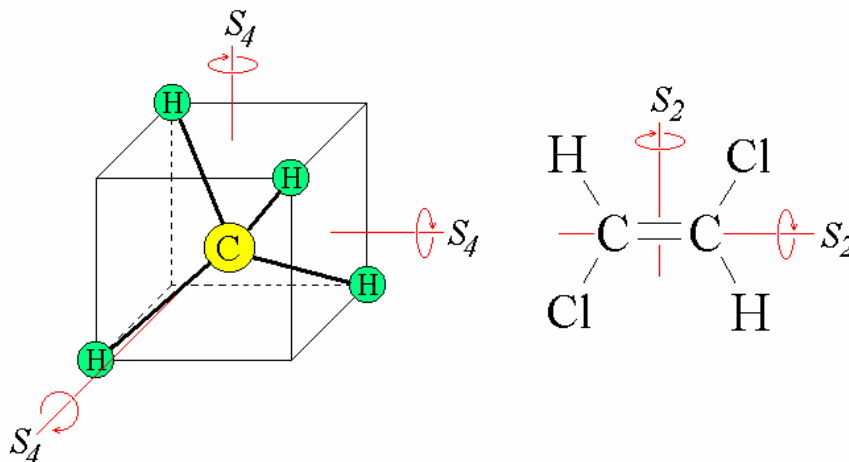


Рис. 2.7. Дзеркально-поворотні осі молекул метану і *транс*-дихлоретену

Є певна відмінність між дзеркально-поворотними осями парного та непарного порядку. Продемонструємо їх на прикладі S_3 і S_4 :

$S_3 \rightarrow \begin{aligned} S_3^2 &= \sigma^2 \cdot C_3^2 = C_3^2, \\ S_3^3 &= \sigma^3 \cdot C_3^3 = \sigma, \\ S_3^4 &= \sigma^4 \cdot C_3^4 = C_3, \\ S_3^5 &, \\ S_3^6 &= \sigma^6 \cdot C_3^6 = E. \end{aligned}$	$S_4 \rightarrow \begin{aligned} S_4^2 &= \sigma^2 \cdot C_4^2 = C_2, \\ S_4^3 &, \\ S_4^4 &= E. \end{aligned}$
---	---

Отже, якщо в молекулі є вісь S_n (де n – парне), то вона має також вісь $C_{n/2}$, яка співпадає (колінеарна) з S_n :

$$S_n^2 = \sigma^2 \cdot C_n^2 = C_n^2 = C_{n/2}.$$

Якщо в молекулі є вісь S_n (де n – непарне), то вона має весь набір із $2n$ операцій, в т.ч. C_n і перпендикулярну до відповідної осі площину симетрії:

$$S_n = \sigma \cdot C_n.$$

Точкові групи симетрії

Сполуки можна класифікувати за елементами симетрії, які притаманні їхнім молекулам.

Точкова група – це набір всіх елементів симетрії молекули, яка належить до цієї групи. Наприклад, молекули групи C_n мають лише один елемент симетрії – вісь C_n (крім, звичайно, E , який притаманний всім молекулам). До точкової групи C_{nh} належать молекули, які мають ще й горизонтальну площину відбиття. Молекули точкової групи C_{nv} мають n вертикальних площин відбиття, що містять C_n , але не мають горизонтальної площини.

Загалом розрізняють три типи точкових груп:

циліндричні (C_n , C_{nv} , C_{nh}),

дієдричні (D_n , D_{nh} , D_{nd})

спеціальні ($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, T_d , O_h).

Відомості про деякі групи наведено у таблиці 2.2.

На рисунку 2.8. приведено алгоритм, за допомогою якого можна встановити точкову групу молекули.

Таблиця 2.2. Елементи симетрії та представники деяких точкових груп

Точкова група	Елементи симетрії (крім E)	Представники	
C_1	відсутні	CHClBrI	
C_i	лише i	мезовинна кислота HOOC(HO)CH- CH(OH)COOH	
C_s	лише σ	ClHC=CCl ₂ , SOCl ₂	
C_2	лише C_2	H ₂ O ₂	
C_{nv}	C_{2v}	C_n і $n \sigma_v$	H ₂ O, HCON
	C_{3v}		NH ₃ , CHCl ₃
C_{nh}	C_{2h}	C_n, S_n, σ_h	транс-CHCl=CHCl
	C_{3h}		H ₃ BO ₃ (плоска структура)
D_n	$C_n, n C_2$, що перпендикулярні до C_n	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	
D_{nh}	D_{2h}	$C_n, n C_2$, що перпендикулярні до C_n , $n \sigma_v, \sigma_h$, а також i (якщо n парне)	етен C ₂ H ₄
	D_{3h}		BF ₃
	D_{4h}		AuCl ₄ ⁻
	D_{6h}		бензен C ₆ H ₆
$C_{\infty v}$	C_{∞} , безліч σ_v	HCl, HF, HCN	
$D_{\infty h}$	C_{∞}, σ_h , безліч σ_v, i , безліч C_2 , що перпендикулярні до C_{∞}	H ₂ , O ₂ , CO ₂	
T_d	4 $C_3, 3 C_2, 3 S_4, 6 \sigma_d$	CH ₄ , CCl ₄ , SO ₄ ²⁻	
O_h	3 $C_4, 4 C_3, 6 C_2, 4 S_6, 3 S_4, 3 \sigma_h, 6 \sigma_d, i$	SF ₆ , [PtCl ₆] ²⁻	

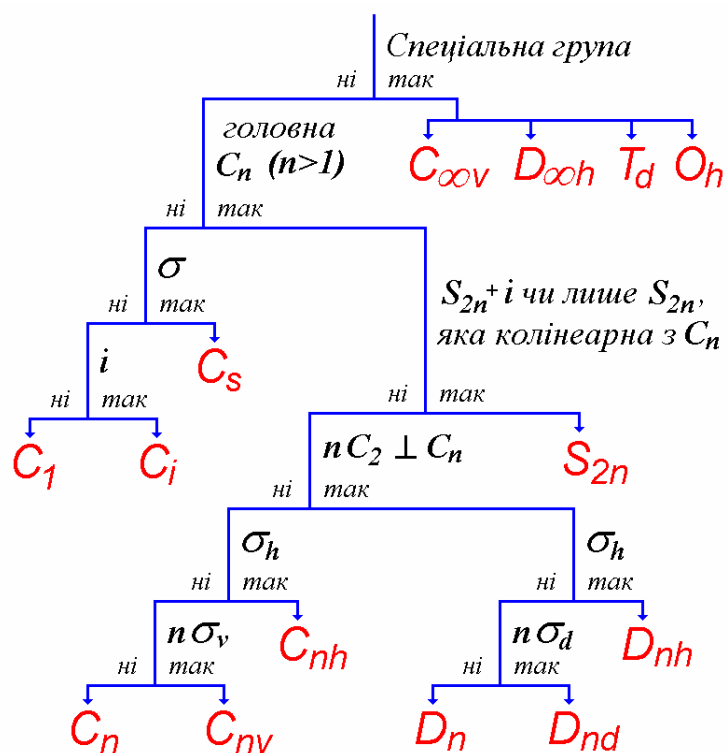


Рис. 2.8. Алгоритм визначення точкової групи молекули

Еквівалентні операції (елементи) симетрії і еквівалентні атоми

Якщо елемент симетрії А можна перевести в елемент симетрії В під дією операції, що відповідає елементу Х, тоді кажуть, що А і В *еквівалентні*.

Слід зазначити, що обернена операція X^{-1} переводить В знову в А.

Набір всіх операцій симетрії, які можна переводити один в другого під дією інших операцій називається *класом*. Для прикладу, на рис. 2.9 зображено плоский іон $PtCl_4^{2-}$ і показано чотири осі C_2 , які складають два класи: до одного з них належать C_2' і C_2'' , до іншого – C_2^* і C_2^{**} . Легко здогадатись, що в межах класу одну вісь можна перевести в іншу під дією операції, що відповідає елементу C_4 (поворот молекули по осі C_4 на 90°).

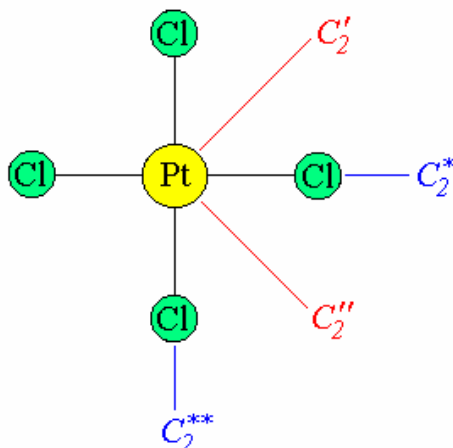


Рис. 2.9. Два класи еквівалентних осей C_2 іона $PtCl_4^{2-}$

Еквівалентні атоми – це атоми, які можна перевести один на другий під дією операцій симетрії молекули.

Наприклад всі атоми водню метану є еквівалентними. В молекулі PF_5 (тригональна біпіраміда) атоми фтору складають два набори еквівалентних атомів: 3 екваторіальні і 2 аксіальні (рис. 2.10).

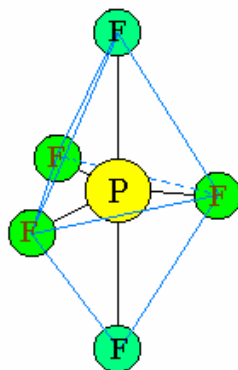


Рис. 2.10. Два набори еквівалентних атомів F молекули PF_5

Як вже зазначалось, властивості речовини в значній мірі залежать від симетрії її молекул. З одного боку це дозволяє, знаючи симетрію, прогнозувати властивості сполук, з іншого – вирішувати обернене завдання – за експериментально встановленими властивостями робити висновки щодо симетрії і, відповідно, будови молекули речовини. Проілюструємо це на двох простих прикладах.

Оптична активність

Якщо дзеркальне відображення молекули не можна накласти на оригінал, то молекула є *оптично активною* (дисиметричною). У випадку складних молекул наочність дисиметрії губиться. Але є простий критерій, що дозволяє передбачити оптичну активність молекули:

Оптично активна молекула не може мати дзеркально-поворотної осі ($S_n, n \geq 1$).

Тут варто зазначити, що треба уважно шукати осі S_n у молекулі, які не завжди явно зазначаються. Наприклад, всі молекули, які мають вісь C_n і горизонтальну площину σ_h , безумовно мають і вісь S_n (адже $S_n = \sigma_h C_n$), яка співпадає з C_n . Також, всі молекули, які мають центр симетрії (i), містять щонайменше вісь S_2 , адже інверсію (i) можна представити як поворот на 180° і наступне відбиття у σ_h . Молекули з площиною відбиття мають принаймні S_1 , адже $S_1 = \sigma$.

Є дуже багато молекул, які не мають елемента S_n , однак залишаються оптично неактивними. Справа в тому, що фрагменти молекули можуть відносно легко повертатись по одинарним зв'язкам і давати конформації, які містять S_n – цього достатньо для "втрати" оптичної активності.

Дипольний момент

Молекула має дипольний момент, якщо центр мас позитивного заряду, що зумовлений ядрами атомів, не співпадає з центром мас негативного заряду, носієм якого є електрони. Дипольний момент – векторна величина, тобто характеризується числовим значенням і напрямком.

Значення дипольного моменту (μ) дорівнює добутку заряду на відстань між їхніми центрами.

Внаслідок виконання операції симетрії над молекулою її параметри, в т.ч. і дипольний момент повинні залишитись незмінними. Для того, щоб це справджувалось, *вектор дипольного моменту повинен співпадати з кожним елементом симетрії молекули*. З цього можна зробити ряд висновків:

1. Молекула, яка має центр симетрії (i) не може мати дипольного моменту. Справді, центр симетрії – це точка. А точка не може співпадати з вектором.

Якби молекула з елементом i мала дипольний момент, то внаслідок операції інверсії він би змінював свій напрям. А це суперечить визначенню операції симетрії.

2. Молекула, яка має більш ніж одну вісь власного обертання (C_n), теж не може мати дипольного моменту. Адже вектор не може одночасно лежати на більш ніж одній осі.

3. Дипольний момент можуть мати лише:

- молекули з однією віссю C_n ($n > 1$);
- молекули з однією площиною σ і без осей C_n ;
- молекули з однією віссю C_n і площинами σ , які включають (містять) C_n ;
- молекули, які не мають жодного елемента симетрії (крім E , звичайно).

У будь-якому випадку, якщо молекула є симетричною (має елементи симетрії), то напрям вектора дипольного моменту є чітко визначеним: **він повинен лежати на всіх елементах симетрії**.