

## ПРИМЕР. МОЛЕКУЛА $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

### Определение формы и симметрии молекулы.

Прежде всего, необходимо определить симметрию молекулы, т. е. найти все элементы симметрии, характерные для нее, и определить группу симметрии, к которой она принадлежит. Для молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , находим следующие элементы симметрии:  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ , которые определяют группу симметрии  $C_{2v}$ .

### Определение количества механических степеней свободы.

Определим число механических степеней свободы:  $N=5$  – число атомов, общее число степеней свободы  $3N=15$ ; молекула нелинейна, поэтому число имеет 3 поступательных, 3 вращательных и  $3N-6=9$  колебательных степеней свободы.

### Определение структуры приводимого координатного представления в декартовых координатах

Пользуясь табл. 1 определим величину  $\chi^*$ . Для этого определяем число атомов, не изменяющих свое положение при действии данной операции симметрии, и умножаем его на число  $\chi_R$ , взятое из табл. 1 и соответствующее вкладу в характер для атома, инвариантного к данной операции симметрии. Для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\chi^* = [15 \ -1 \ 3 \ 3]$ .

Запишем таблицу характеров для группы  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

По формуле (1) для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  находим структуру представления размерности  $3N$ :

$$\Gamma_{3N} = 5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2.$$

Непосредственный подсчет показывает, что это представление, действительно, содержит 15 координат ( $3N$  также равно 15).

### Определение структуры координатного представления для трансляционного, вращательного и колебательного движений

Найдем структуру представления для трансляционных движений, используя симметрию трансляций, которая обычно приводится в таблице характеров. Для точечной группы  $C_{2v}$ , получаем  $\Gamma_T = A_1 + B_1 + B_2$ .

Структуру представления для вращательных движений  $\Gamma_R$  находим, используя симметрию вращений, также приводимую обычно в таблицах характеров: для группы  $C_{2v}$   $\Gamma_R = A_2 + B_1 + B_2$ .

Зная  $\Gamma_T$  и  $\Gamma_R$ , нетрудно найти структуру представления размерности  $3N - 6$ , т. е. найти симметрию нормальных координат, связанных с колебаниями:

$$\Gamma_{3N} = 5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$$

$$\Gamma_T = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_R = A_2 + 2B_1 + B_2$$

---


$$\Gamma_O = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

Это представление содержит 9 колебательных координат, как и должно быть для молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3N-6=9$ ).

### **Определение симметрии компонент дипольного момента и компонент тензора поляризуемости.**

Симметрия компонентов дипольного момента совпадает с симметрией соответствующих трансляций. Их таблицы характеров находим  $\Gamma_\mu = A_1 + B_1 + B_2$ .

Для определения симметрии компонент тензора поляризуемости из табл. 2 найдем значения  $\chi_\alpha(R)$  для операций симметрии  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ , и, используя выражение (3), найдем

$$\Gamma_\alpha = 3A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

Из шести компонент тензора поляризуемости три имеют симметрию  $A_1$  остальные три — симметрию  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ .

### **Определение активности колебаний в ИК- и КР-спектрах**

Зная симметрию компонент дипольного момента и помня, что в инфракрасных спектрах активны колебания, при которых изменяется какая-либо компонента дипольного момента, нетрудно показать, какие именно из фундаментальных колебаний будут проявляться в инфракрасных спектрах. Поскольку компоненты дипольного момента для группы  $C_{2v}$  имеют симметрию  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$ , то в инфракрасных спектрах будут активны все колебания имеющие такую симметрию, т. е.  $4A_1$ ,  $2B_1$ , и  $2B_2$  – восемь колебаний из девяти фундаментальных. Единственное колебание, неактивное в инфракрасных спектрах, это колебание симметрий  $A_2$ .

В спектре комбинационного рассеяния проявляется те колебания, симметрия которых совпадает с симметрией компонент тензора поляризуемости. В спектрах комбинационного рассеяния будут активны все девять фундаментальных колебаний:  $4A_1$ ,  $A_2$ ,  $2B_1$ ,  $2B_2$ .

### **Предсказание вида вращательного контура колебательных полос**

Поскольку молекула имеет ось симметрии второго порядка, она принадлежит к типу асимметричного волчка. Это строгий вывод и чтобы его сделать, не нужно знать точные величины вращательных постоянных. Однако действительные значения вращательных постоянных  $B$  и  $C$  различаются незначительно ( $A=1,068 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=0,111 \text{ см}^{-1}$ ,  $C=0,104 \text{ см}^{-1}$ ,  $\chi=0,983$  для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{35}$ ), и молекулу приближенно можно считать вытянутым симметричным волчком, что дает возможность предсказать вид вращательного контура колебательных полос в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния.

Таблица 4 для симметричного волчка приводит к выводу, что

молекула  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  должна иметь полосы «параллельного»  $[(4A_1), \mu_z]$  и «перпендикулярного»  $[(2B_1+2B_2), (\mu_z+\mu_y)]$  типа довольно сложной структуры. Такой вид будут иметь ИК-полосы молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при низком разрешении. При высоком разрешении все полосы должны иметь вращательную структуру асимметричного волчка, т. е. в ИК-спектре должны наблюдаться полосы А, В и С-типа.

В спектре комбинационного рассеяния при низком разрешении вид полос будет (согласно табл. 5) следующим: четыре полосы должны быть поляризованными, они принадлежат к полносимметричному типу  $A_1$  и пять полос деполаризованными (одна принадлежит колебанию типа  $A_2$  и четыре полосы — к типам  $B_1$  и  $B_2$ ). Поляризованные полосы должны иметь сильную Q-ветвь, согласно табл. 15. деполаризованные полосы — довольно широкие, без резкого максимума в центре.

### **Качественная оценка интенсивности полос в ИК- и КР-спектрах**

В равновесной конфигурации дипольный момент молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  расположен по оси  $C_2$  (ось  $z$ ,  $\mu_z$ ), компоненты  $\mu_x$  и  $\mu_y$  равны нулю. Колебания типа  $B_1$  и  $B_2$  антисимметричны по отношению к оси  $C_2$ . Это означает, что либо  $\mu_x$ , либо  $\mu_y$  обязательно отличны от нуля, следовательно, соответствующие производные  $d\mu/dx$  или  $d\mu/dy$  будут иметь значительную величину. Поэтому в инфракрасном спектре молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  колебания типа  $B_1$  и  $B_2$  должны быть значительными по интенсивности.

Интенсивность других колебаний, разрешенных в инфракрасных спектрах, а именно колебаний типа  $A_1$  также должна быть сравнительно высокой, так как при колебаниях этой симметрии изменяется компонента дипольного момента  $m_z$ . В равновесной конфигурации величина дипольного момента молекулы велика — 1,62 D.

Таким образом, фундаментальные колебания молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  проявляющиеся в инфракрасной области, все должны быть интенсивны; слабые полосы, наблюдающиеся в инфракрасном спектре, должны быть отнесены к составным частотам и обертонам.

В спектре комбинационного рассеяния молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  должны быть интенсивны полносимметричные колебания типа  $A_1$ , которые поляризованы. Относительно деполаризованных колебаний (типы симметрии  $A_2$ ,  $B_1$ , и  $B_2$ ) можно лишь утверждать следующее: все эти колебания соответствуют широким (без Q-ветви) сравнительно мало интенсивным полосам. Вращательный контур этих полос был описан выше.