

## Тестовый вариант контрольной работы #1.

1. Определите тип молекулярного волчка и оцените соотношение главных моментов инерции следующих частиц:  $\text{CClH}_3$  и  $\text{CClD}_3$ . Укажите на рисунке молекулярной структуры расположение осей молекулярной системы координат, прокомментировав их положение по отношению к определенным структурным фрагментам и/или элементам симметрии частицы.
2. Определите точечную группу симметрии, постройте колебательное представление и укажите, сколько колебаний какой симметрии есть у молекулы  $\text{PF}_5$ .
3. Для молекулы хлорметилтиоцианата ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ) выберите угол, описывающий внутреннее вращение и изобразите на рисунке, нарисуйте сечение ППЭ по выбранной Вами координате, указав (возможно, приблизительно) положения максимумов и минимумов (в градусах). Нарисуйте Ньюмановские проекции для точек экстремума на данной ППЭ. Определите параметры  $k$  и  $\varphi_0$  для аппроксимации вида:

$$V(x) = V_0 + \sum_k \frac{V_n}{2} (1 - \cos(k \cdot n(\varphi - \varphi_0)))$$

этой ППЭ.

### Пример решения.

**Внимание!** объяснения в данном решении – избыточные, в контрольной надо отвечать только на то, что спрашивается. То, что является ответом, выделено зелёным цветом.

1. В принципе возможно 3.5 типов волчков, в зависимости от того, как относятся вращательные постоянные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  между собой:

- сферический волчок ( $A = B = C$ ),
- симметричный волчок:
  - вытянутый симметричный волчок ( $A > B = C$ ),
  - сплюснутый симметричный волчок ( $A = B > C$ ),
- асимметричный волчок ( $A > B > C$ ).

Вспомним, что вращательные постоянные – это величины, связанные с тензором инерции

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^K m_k (y_k^2 + z_k^2) & -\sum_{k=1}^K m_k x_k y_k & -\sum_{k=1}^K m_k x_k z_k \\ -\sum_{k=1}^K m_k x_k y_k & \sum_{k=1}^K m_k (x_k^2 + z_k^2) & -\sum_{k=1}^K m_k y_k z_k \\ -\sum_{k=1}^K m_k x_k z_k & -\sum_{k=1}^K m_k y_k z_k & \sum_{k=1}^K m_k (x_k^2 + y_k^2) \end{pmatrix},$$

который входит в выражение для вращательной энергии  $\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{J}}^\dagger (\mathbb{I})^{-1} \hat{\mathbf{J}}$ ,  $K$  – число атомов в молекуле. Этот тензор инерции **всегда** можно диагонализировать, сориентировав удачным образом молекулярную систему координат (МСК), по т.н. главным осям молекулы, в результате чего он принимает вид

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} \overbrace{\sum_{k=1}^K m_k (y_k^2 + z_k^2)}^{I_{aa}} & 0 & 0 \\ 0 & \overbrace{\sum_{k=1}^K m_k (x_k^2 + z_k^2)}^{I_{bb}} & 0 \\ 0 & 0 & \underbrace{\sum_{k=1}^K m_k (x_k^2 + y_k^2)}_{I_{cc}} \end{pmatrix},$$

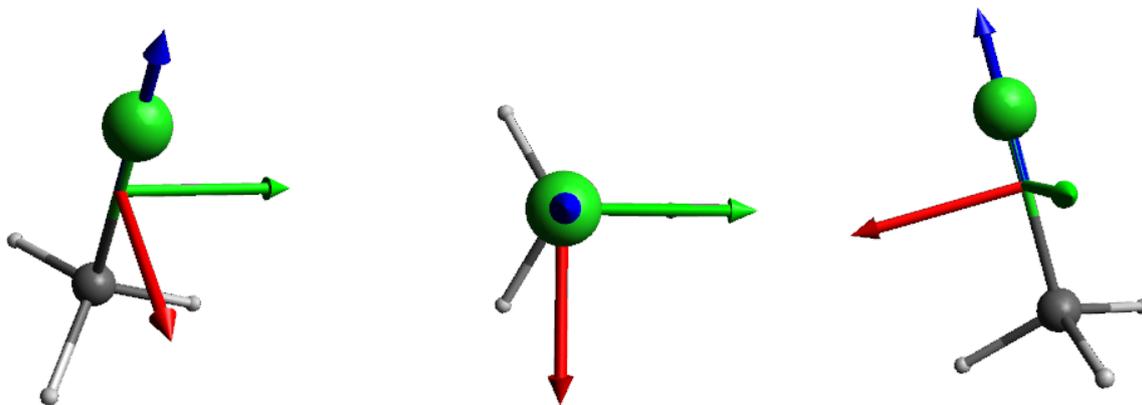
а вращательный гамильтониан существенно упрощается  $\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{j_a^2}{2I_{aa}} + \frac{j_b^2}{2I_{bb}} + \frac{j_c^2}{2I_{cc}}$  и при определённом выборе системы единиц энергий (в  $\text{м}^{-1}$ ) его оказывается возможно записать как  $\hat{H}_{\text{rot}} = A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2$ , где  $A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{aa}}$ ,  $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{bb}}$ ,  $C = \frac{h}{8\pi^2 c I_{cc}}$ .

Определить тип волчка чаще всего можно не проводя никаких вычислений по следующему **достаточному** условию, которое, впрочем, ооооочень редко нарушается, и в обыденной жизни его можно использовать как необходимое и достаточное.

- Если группа симметрии молекулы относится к группам высшей категории, то эта молекула – сферический волчок. Группы высшей категории должны иметь среди элементов более одной оси порядка  $\geq 3$ , и этих групп всего 7 штук:

- тетраэдрические ( $T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ ), пример с симметрией  $T_d$  – это молекула метана,
  - октаэдрические ( $O$  и  $O_h$ ), пример молекулы с симметрией  $O_h$  – это гексафторид серы,
  - икосаэдрические ( $I$ ,  $I_h$ ), представитель симметрии  $I_h$  – это фуллерен  $C_{60}$ .
- Если группа симметрии молекулы относится к группам средней категории, то эта молекула как минимум – симметричный волчок (какой именно – это вопрос). Конечно, существует вероятность, что такая молекула случайно может оказаться и сферическим волчком, но на практике такой возможностью можно пренебречь. Группы высшей категории должны иметь среди элементов более ровно одну ось порядка  $\geq 3$ .
  - Если группа симметрии молекулы относится к группам низшей категории, то формально сказать ничего нельзя, но на практике можно считать, что данная молекула – асимметричный волчок. Группы низшей категории не имеют осей (в т.ч. зеркально-поворотных) порядка выше 2-го, и таких групп тоже всего несколько:  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $D_{2h}$ .

Если посмотреть на молекулы, данные в задании, т.е.  $CClH_3$  и  $CClD_3$ , то мы поймем, что они имеют симметрию  $C_{3v}$ .



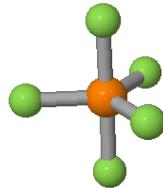
Главная ось, поворотная ось 3-го порядка ( $C_3$ ) проходит по связи C–Cl, а три плоскости симметрии  $\sigma_v$  проходят через все 3 тройки атомов Cl–C–H(D). Таким образом, мы приходим к выводу, что обе молекулы  $CClH_3$  и  $CClD_3$  относятся к симметричным волчкам.

Для выполнения дальнейших заданий лучше сначала понять, как проходят оси МСК (они же главные оси) в данной молекуле. Оси **всегда** расположены вдоль элементов симметрии в молекуле. Одна из осей МСК будет проходить по связи C–Cl (т.к. это главная ось, она всегда совпадает с одной из осей), назовём её (1), вторая будет проходить в одной из плоскостей симметрии  $\sigma_v$  (2), последняя же (3) будет как-то расположена между плоскостями  $\sigma_v$  (см. рисунок выше). Момент инерции вращения по главной оси в случае симметричных волчков будет отличаться от моментов инерции вращения вокруг осей, перпендикулярных ей. Т.е.  $I_{(1)} \neq I_{(2)} = I_{(3)}$ , поэтому необходимо найти соотношение между  $I_{(1)}$  и  $I_{(2)}$ , чтобы понять, сплюснутый или вытянутый это волчок. В выражение

для  $I_{(1)} = \sum_k m_k (r_{k,(2)}^2 + r_{k,(3)}^2)$  не входят слагаемые с массами атомов С и Cl (из-за того, что те лежат в начале отсчёта осей (2) и (3)), в то время как в  $I_{(2)} = I_{(3)}$  – входят. Значения этих координат для данной молекулы не будут превышать 2-3 Å, т.е. множитель с координатами имеет меньшее значение, чем множитель с массами атомов, значит  $I_{(2)} = I_{(3)} > I_{(1)}$ , следовательно, вращательная постоянная по оси (1) будет больше вращательных постоянных для осей (2) и (3), т.е. ось (1) – это ось *a* МСК, а оси (2) и (3) – оси *b* и *c*. **green!40!black**Т.о. для  $\text{CClH}_3$  и  $\text{CClD}_3$   $A > B = C$ , т.е. эти молекулы – это вытянутые волчки.

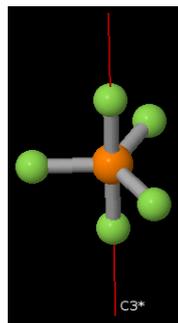
Осталось оценить соотношения вращательных постоянных между этими молекулами. Равновесная геометрия не зависит от масс атомов (т.к. они не входят в выражение для электронного гамильтониана), следовательно, множители  $(r_{k,(i)}^2 + r_{k,(i)}^2)$  останутся прежними, а вся разница будет из-за множителя  $m_k$ . Поскольку масса дейтерия больше массы протона, моменты инерции молекулы  $\text{CClD}_3$  будут больше, чем для молекулы  $\text{CClH}_3$ , а т.к. вращательные постоянные  $\propto I^{-1}$ , то  $A(\text{CClD}_3) < A(\text{CClH}_3)$ ,  $B(\text{CClD}_3) = C(\text{CClD}_3) < B(\text{CClH}_3) = C(\text{CClH}_3)$ .

2. В молекуле  $\text{PF}_5$ :



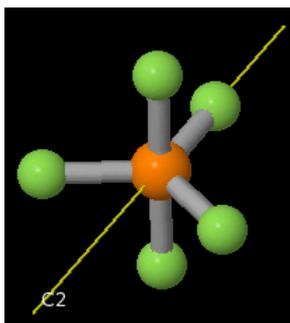
можно выделить следующие элементы симметрии.

- Поворотная ось 3-го порядка ( $C_3$ ), которая проходит по двум связям С–F:

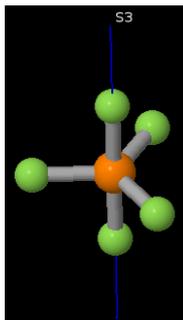


Поскольку данная поворотная ось единственная для данной системы имеет порядок выше 2-х, то она и является главной осью молекулы.

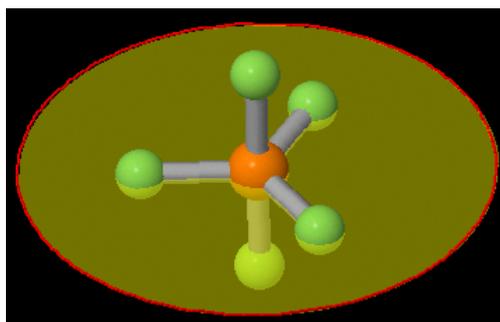
- 3 поворотной оси 2-го порядка ( $C_2$ ), которые лежат перпендикулярно к  $C_3$ . Каждая из этих осей проходит по связи одной из 3-х связей С–F:



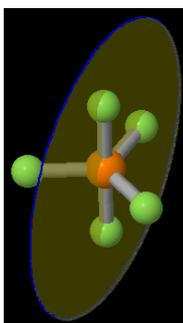
- Зеркально-поворотную ось 3-го порядка ( $S_3$ ), которая совпадает с  $C_3$ :



- Горизонтальную плоскость симметрии ( $\sigma_h$ ), перпендикулярную главной оси ( $C_3$ ):



- 3 вертикальные плоскости симметрии ( $\sigma_v$ ), которые содержат в себе одновременно главную ось  $C_3$  и одну из осей  $C_2$ :



Поскольку в указанных элементах симметрии имеется только одна ось порядка  $\geq 3$ , то эта точечная группа симметрии не относится к группам высшей категории (группам тетраэдра, октаэдра, икосаэдра), а значит её название имеет вид  $\Upsilon_{nh}$ , где

- $\Upsilon = C$  (если среди элементов симметрии есть только одна поворотная ось),  $\Upsilon = S$  (если элемент симметрии единственный, и это зеркально-поворотная ось  $S_n$ ),  $\Upsilon = D$  (если

помимо главной оси  $C_n$  также присутствуют оси 2-го порядка, их  $n$  штук, которые перпендикулярны  $C_n$ );

- $n = 1, 2, 3, \dots$  (порядок главной оси);
- $\eta = h, v, d$  (т.е. тип плоскостей симметрии, горизонтальные/вертикальные/диагональные), или же  $\eta$  вообще отсутствует (если плоскостей симметрии  $\sigma$  среди элементов симметрии нет).

Нарушения этих видов названий происходят только в случае 2-х групп симметрии.

- Если среди элементов симметрии есть только центр инверсии ( $i$ ), эта группа называется  $C_i$  (а не  $S_2$ , как должно быть по правилам).
- Если среди элементов симметрии есть только плоскость симметрии ( $\sigma$ ), то данная группа обозначается как  $C_s$  (а не  $S_1/C_{1v}/C_{1h}$ ).

Исходя из найденных элементов симметрии и приведённых выше правил принимается решение о названии группы.

- Т.к. главная ось  $C_3$ , то  $n = 3$ .
- Т.к. среди элементов симметрии присутствуют оси  $C_2$ , которые перпендикулярны к главной оси, то  $\Upsilon = D$ .
- Т.к. имеются оба типа плоскостей, и  $\sigma_v$ , и  $\sigma_h$ , то по дефолту побеждает  $\sigma_h \Rightarrow \eta = h$ .

Таким образом группа симметрии молекулы  $\text{PF}_5$  – это  $D_{3h}$ , но нарисовать бы все найденные элементы симметрии тоже стоит.

Теперь надо бы вспомнить, как построить колебательное представление  $\Gamma_{\text{vib}}$  (точнее, его характер). Для этого достаточно воспользоваться готовыми формулами:

	$E$	$i$	$C_n$	$\sigma$	$S_n$
$\Gamma_{\text{vib}}$	$3K - 6$	$-3N_i$	$(N_C - 2) \cdot (2 \cos(\frac{2\pi}{n}) + 1)$	$N_\sigma$	$N_S(2 \cos(\frac{2\pi}{n}) - 1)$

где  $K$  – число атомов в молекуле,  $N_i = 0, 1$  – число атомов, которые лежат в центре инверсии,  $N_C = 0, 1, 2, \dots$  – число атомов лежащих **на одной из** осей симметрии  $C_n$  данного вида,  $N_\sigma = 0, 1, 2, \dots$  – число атомов лежащих **на одной из** плоскостей данного вида,  $N_S = 0, 1, \dots$  – число атомов лежащих **на одной из** осей симметрии  $S_n$  данного вида (т.к. зеркально-поворотная ось составлена из поворотной оси и плоскости, то атом должен принадлежать одновременно им обоим, т.е. находиться на их пересечении, а это точка).

Среди данных Вам таблиц характеров неприводимых представлений находим ту, что для  $D_{3h}$ .

Она имеет вид (см., например, <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>):

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1
$E'$	2	-1	0	2	-1	0
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1
$E''$	2	-1	0	-2	1	0

Исходя из этих знаний, строим характер колебательного представления ( $\chi$ ) для нашей молекулы  $\text{PF}_5$  (в качестве иллюстрации см. картинки с элементами симметрии выше).

- Число атомов, очевидно,  $K = 1 + 5 = 6 \Rightarrow \chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(E) = 3K - 6 = 3 \cdot 6 - 6 = 12$ . Поскольку значение характера представления для единичного элемента является размерностью представления, то мы понимаем, что в молекуле  $\text{PF}_5$  есть  $3K - 6 = 12$  колебаний.
- На оси симметрии  $C_3$  лежат одновременно 3 атома: Р и два F  $\Rightarrow$

$$\chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(C_3) = \underbrace{(N_C - 2)}_3^{-1} \cdot \underbrace{\left( 2 \cdot \cos \left( \frac{2\pi}{n} \right) + 1 \right)}_0^{-\frac{1}{2}} = 0 .$$

- Каждая ось  $C_2$  проходит через 2 атома: Р и F, поэтому

$$\chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(C_2) = \underbrace{(N_C - 2)}_2^0 \cdot \underbrace{\left( 2 \cdot \cos \left( \frac{2\pi}{n} \right) + 1 \right)}_{-1}^{-1} = 0 .$$

- В горизонтальной плоскости симметрии  $\sigma_h$  лежат 4 атома: Р и треугольник из F  $\Rightarrow \chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(\sigma_h) = N_\sigma = 4$ .
- На зеркально-поворотной оси  $S_3$  лежит только один элемент: на пресечении оси  $C_3$  и плоскости  $\sigma_h$  находится только Р, т.о.  $N_S = 1 \Rightarrow$

$$\chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(S_3) = \underbrace{N_S}_1 \cdot \underbrace{\left( 2 \cdot \cos \left( \frac{2\pi}{n} \right) - 1 \right)}_{-2}^{-\frac{1}{2}} = -2 .$$

- В каждой вертикальной плоскости симметрии  $\sigma_v$  тоже лежит по 4 атома: Р и три F, составленные в виде буквы “Г”  $\Rightarrow \chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(\sigma_v) = N_\sigma = 4$ .

Т.о. колебательное представление для  $\text{PF}_5$  выглядит как:

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5)$	12	0	0	4	-2	4

Последний вопрос задачи требует установить сколько из 9-ти колебаний в  $\text{PF}_5$  имеют какую симметрию. По-сути, это означает, что нам надо разделить общее колебательное (приводимое) представление  $\Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5)$  на его элементарные составные части, неприводимые представления. Приводимое представление (образно говоря) – это суперпозиция неприводимых представлений, а неприводимые представления – это базис, т.е.

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) = n_{A'_1} A'_1 \oplus n_{A'_2} A'_2 \oplus n_{E'} E' \oplus n_{A''_1} A''_1 \oplus n_{A''_2} A''_2 \oplus n_{E''} E''$$

Поэтому необходимо найти проекции  $n_X$  приводимого колебательного представления  $\Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5)$  на неприводимые представления  $X$ . По аналогии с векторами, проекция находится при помощи конструкции, называемой скалярным произведением:

$$\langle \Gamma_A \cdot \Gamma_B \rangle = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{g \in \mathbf{G}} \chi_{\Gamma_A}^*(g) \chi_{\Gamma_B}(g) ,$$

где  $\mathbf{G}$  – группа симметрии, суммирование производится по всем элементам симметрии в этой группе, коих  $|\mathbf{G}|$  штук ( $|\mathbf{G}|$  – т.н. порядок группы). Правда, поскольку представления – это не вектора, а линейные пространства, то взять “половиночку” ( $n_X = 0.5$ ), или  $n_X = -1.2$  пространства не получится, и **проекции  $n_X$  – это неотрицательные целые числа** ( $0, 1, 2, 3, \dots$ ). Полученные же проекции  $n_X$  и будут являться ответом на задачу, т.е.  $n_X$  показывает сколько колебаний типа  $X$  будет в молекуле  $\text{PF}_5$ .

На самом деле считать сумму из  $|\mathbf{G}|$  элементов совершенно не обязательно. Поскольку для классов сопряжённых элементов (столбцы в таблице характеров) совпадают значения характеров, то можно заменить суммирование по всем элементам ( $\sum_{g \in \mathbf{G}}$ ) на сумму по всем классам сопряжённых элементов (пусть их  $N_{\text{class}}$  штук), т.е. на суммирование по столбцам. В каждом классе  $M_k$  элементов (это число, которое стоит в таблице характеров в названии столбца перед названием элемента симметрии, если не стоит ничего, то  $M_k = 1$ ). Тогда скалярное произведение переписется как:

$$\langle \Gamma_A \cdot \Gamma_B \rangle = \sum_{k=1}^{N_{\text{class}}} M_k \cdot \chi_{\Gamma_A}^*(g_k) \cdot \chi_{\Gamma_B}(g_k) ,$$

где  $\chi_{\Gamma_X}(g_k)$  – характер представления  $X$  для  $k$ -го класса сопряжённых элементов. Схематически алгоритм вычисления данной суммы можно представить так:

<b>G</b>	...	$M_{g_1} \quad g_1$	...	$M_{g_2} \quad g_2$	...
$\vdots$					
$\Gamma_A$	...	$\chi_{\Gamma_A}(g_1)$	...	$\chi_{\Gamma_A}(g_2)$	...
$\vdots$					
$\Gamma_B$	...	$\chi_{\Gamma_B}(g_1)$	...	$\chi_{\Gamma_B}(g_2)$	...
$\vdots$					
$\langle \Gamma_A \cdot \Gamma_B \rangle \cdot  \mathbf{G}  =$	...	$M_{g_1} \cdot \chi_{\Gamma_A}^*(g_1) \cdot \chi_{\Gamma_B}(g_1)$	...	$M_{g_2} \cdot \chi_{\Gamma_A}^*(g_2) \cdot \chi_{\Gamma_B}(g_2)$	...

Заметим, что, поскольку характеры представлений у нас почти всегда действительные, на комплексное сопряжение обычно не надо обращать внимания, т.е.  $\chi_{\Gamma_A}^*(g_k) = \chi_{\Gamma_A}(g_k)$ .

Вооружившись этими воспоминаниями, можно разложить колебательное представление молекулы  $\text{PF}_5$  по неприводимым представлениям группы  $D_{3h}$ , не забывая, что в группе  $D_{3h}$  12 элементов  $\Rightarrow |D_{3h}| = 12$ .

$$n_{A'_1} = \langle A'_1 \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 4) = 2 .$$

$$n_{A'_2} = \langle A'_2 \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 4) = 0 .$$

$$n_{E'} = \langle E' \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 2 \cdot 12 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 4) = 3 .$$

$$n_{A''_1} = \langle A''_1 \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 4) = 0 .$$

$$n_{A''_2} = \langle A''_2 \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 4) = 2 .$$

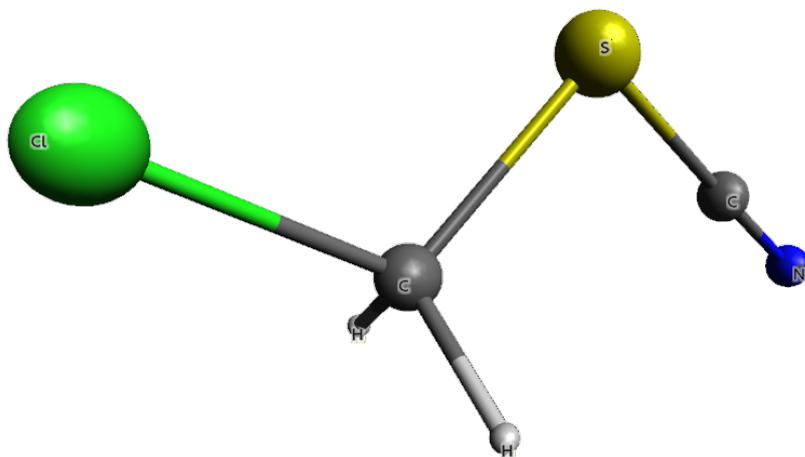
$$n_{E''} = \langle E'' \cdot \Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) \rangle = \frac{1}{12} (1 \cdot 2 \cdot 12 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 4) = 1 .$$

Иными словами,  $\Gamma_{\text{vib}}(\text{PF}_5) = 2A'_1 \oplus 3E' \oplus 2A''_2 \oplus E''$ , в молекуле  $\text{PF}_5$  имеется:

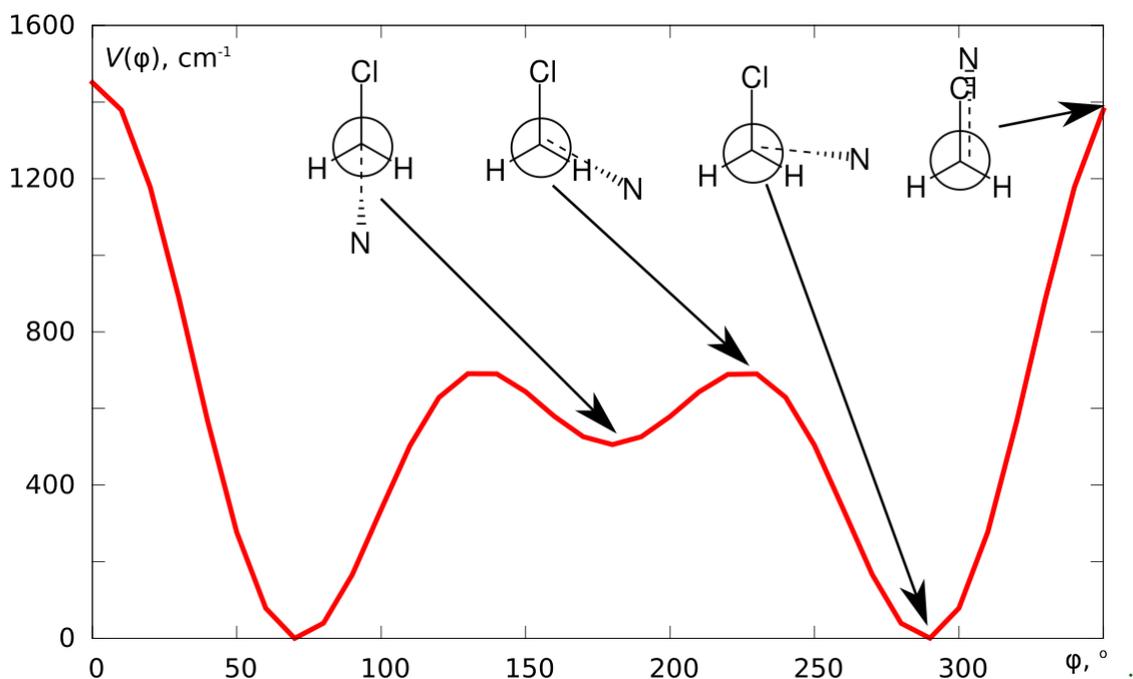
- 2 колебания симметрии  $A'_1$ ,
- 3 пары дважды вырожденных колебаний симметрии  $E'$ ,
- 2 колебания симметрии  $A''_1$ ,
- 1 пара дважды вырожденных колебаний симметрии  $E''$ .

Посмотреть на эти колебания можно на сайте <http://www.chemeddl.org/resources/models360/models.php>.

3. В молекуле хлорметилтиоцианата ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ) происходит вращение хлорметильной группы вокруг связи  $\text{C-S}$ , поэтому удобным кажется выбрать двугранный угол  $\text{Cl-C-S-C}$  (назовём его  $\varphi$ ):



Наибольшее отталкивание будет наблюдаться, когда  $\varphi = 0^\circ$ , т.к. хлор будет отталкиваться от группы  $\text{SCN}$ , в этой точке будет находиться максимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для внутреннего вращения. При угле  $\varphi = 180^\circ$  будет наблюдаться стабилизация, когда все водороды и  $\text{Cl}$  отстоят от группы  $\text{SCN}$ , поэтому в этой точке будет находиться локальный минимум ППЭ. Когда водороды окажутся совмещены с группы  $\text{SCN}$   $\varphi \approx 120^\circ$ , хлорметильная группа вновь будет более сильно отталкиваться от тиоцианатного фрагмента, поэтому в этой точке на ППЭ будет вновь максимум, но менее высокий, чем при  $\varphi = 0^\circ$ . Когда же фрагмент  $\text{SCN}$  разместится “между” атомами  $\text{Cl}$  и  $\text{H}$  на Ньюмановской проекции ( $\varphi \approx 60^\circ$ ), то получится наиболее выгодное положение в данной молекуле, и эта точка будет точкой глобального минимума на ППЭ. [1] Поскольку, при  $\varphi = 180^\circ$  дальнейшее вращение фрагмента в одну и в другую сторону будут давать эквивалентные конформации, то ППЭ будет симметрична относительно отражения в точке  $\varphi = 180^\circ$ . Рисунок ППЭ и Ньюмановские проекции описанных конформаций будут выглядеть следующим образом:



Для удобства расчёта, в формуле

$$V(x) = V_0 + \sum_k \frac{V_n}{2} (1 - \cos(k \cdot n(\varphi - \varphi_0)))$$

за точку отсчёта  $\varphi_0$  удобнее всего принять точку наиболее симметричного локального минимума, т.е.  $\varphi_0 = 180^\circ = \pi$ . Параметр  $k$  показывает, во сколько раз период функции ППЭ меньше, чем  $2\pi$ . Поскольку ППЭ для  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  имеет период  $2\pi$  (см. рисунок), то  $k = 1$ .

## Где что почитать?

Повторить симметрию можно в методичке Ю.В. Новаковской, часть 1-я [2], вращательную задачу, а также всё про колебательные представления, и немного про внутреннее вращение можно найти в методичке Ю.В. Новаковской, часть 2-я [3].

## Список литературы

- [1] BERRUETA MARTINEZ, Y., RODRIGUEZ PIRANI, L. S., ERBEN, M. F., REUTER, C. G., VISHNEVSKIY, Y. V., STAMMLER, H. G., MITZEL, N. W., AND DELLA VEDOVA, C. O. The structure of chloromethyl thiocyanate,  $\text{ch}_2\text{clscn}$ , in gas and crystalline phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), 15805–15812.
- [2] НОВАКОВСКАЯ, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии.* М.: Едиториал УРСС, 2004.

- [3] НОВАКОВСКАЯ, Ю. В. *Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул.* М.: Едиториал УРСС, 2004.