

István Hargittai / Magdolna Hargittai

**Symmetry
through the Eyes
of a Chemist**

VCH Verlagsgesellschaft
Weinheim

И. Харгиттай / М. Харгиттай

**СИММЕТРИЯ
глазами
химика**

Перевод с английского
д-ра хим. наук В. С. Мاستрюкова



Москва «Мир» 1989

ББК 24.5
Х20
УДК 541

Харгиттаи И., Харгиттаи М.

Х20 Симметрия глазами химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 496 с., ил.

ISBN 5-03-000276-6

Книга известных венгерских ученых написана в необычном ключе и находится на грани между популярным и строго научным рассмотрением проблемы. В форме, доступной химикам всех специальностей, рассматриваются представления о симметрии для различных химических проблем, начиная с простейших молекул и кончая химическими реакциями и кристаллами.

Для химиков – научных работников, инженеров, преподавателей и студентов.

1703000000–384
Х $\frac{1703000000-384}{041(01)-89}$ 63–89

ББК 24.5

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-000276-6 (русск.)
ISBN 3-527-26409-4 (англ.)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940
Weinheim (Federal Republic of Germany),
1986

© перевод на русский язык, Матрюков
В.С., 1989 г.

Для человеческого разума симметрия обладает, по-видимому, совершенно особой притягательной силой. Нам нравится смотреть на проявление симметрии в природе, на идеально симметричные сферы планет или Солнца, на симметричные кристаллы, на снежинки, наконец, на цветы, которые почти симметричны.

Р. Фейнман

От переводчика

Настоящая книга принадлежит перу супругов Харгиттаи – известных венгерских ученых, специализирующихся в области изучения строения молекул методом газовой электронографии. Их научные интересы достаточно полно иллюстрируются двумя предыдущими книгами [1, 2], переведенными на русский язык. Однако теперь эти авторы предстают перед нами в новом свете. У данной книги уже была одноименная предшественница, написанная на венгерском языке [3]. Кроме того, И. Харгиттаи, выступая в роли редактора, недавно выпустил уникальный сборник объемом 1045 страниц под названием «Симметрия: Единое представление» [4]. Для участия в этом сборнике было привлечено более 70 авторов – представителей естественных и гуманитарных наук. Как отмечается в рецензии [5], диапазон тем, развиваемых авторами, чрезвычайно широк и простирается от вопросов симметрии в физике элементарных частиц до описания народных танцев. Некоторые из этих материалов используются в данной книге.

Выход в свет английского варианта книги был отмечен появлением ряда положительных отзывов в журналах Nature, Science, New Scientist, J. Chem. Education, Scientific American (см. [5]). В чем секрет такого успеха? Может быть, о симметрии написано мало книг? Просмотр прилагаемой обширной библиографии, а также приводимая дополнительная литература [6–13] убеждают нас в обратном. Ответ на поставленный вопрос можно попытаться дать, сравнив данное произведение с книгой Джаффе и Орчина «Симметрия в химии» [6]. Параллельное сопоставление текстов позволяет выделить по крайней мере три особенности, свидетельствующие в пользу данной книги.

1. За время, прошедшее с выхода в свет книги Джаффе и Орчина (1965 г.), в химии появилось много новых данных, которые не излагались на научно-популярном уровне. Важным примером может служить принцип сохранения орбитальной симметрии Вудворда – Хоффмана, сыгравший в химии поистине революционную роль.

2. Книгу супругов Харгиттаи отличает оригинальное оформление. Книга изобилует интересным иллюстративным материалом. Примеры применения симметричных представлений в химии переплетаются с примерами, взятыми из природы, из области искусства, архитектуры,

музыки и литературы; это скульптуры, вышивки, резьба по дереву и камню, цветы, снежинки, сосновые шишки, галактики, музыка Баха и Бартока. Все это свидетельствует о том, что авторы рассматривают симметрию в более широком аспекте, чем это принято в геометрии, и стремятся найти соответствующие художественные образы для объяснения научных явлений: рисунки Дега иллюстрируют конформации, а картина Матисса – псевдотвращение в молекуле циклопентана.

3. Выбранный авторами стиль изложения, который мало приемлем (или просто неприемлем) в специализированной литературе, оказывается эффективным для быстрого знакомства с широким кругом явлений на современном уровне. Благодаря этому удалось затронуть или даже подробно обсудить следующие темы (выбранные произвольно, чтобы продемонстрировать их разнообразие): колебательные спектры молекул, строение полиэдрических и полициклических молекул, концепцию отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО), эффект Яна–Теллера, координату реакции, теорию плотнейшей упаковки, квазикристаллы с некоторыми признаками симметрии пятого порядка. Чаще всего используется такая схема: при введении новых понятий даются самые общие и элементарные сведения с ссылками на литературу обзорного характера, далее уровень изложения быстро повышается, становясь более специализированным, и авторы уже ссылаются на узкоспециальные журнальные статьи, преимущественно вышедшие за последние 10–15 лет. Особенно это заметно на примере гл. 3, материал которой наиболее близок к научным интересам авторов.

Поскольку краткое содержание книги достаточно хорошо отражено в предисловии авторов, нам хотелось бы отметить лишь следующее. Как ни широк диапазон обсуждаемых тем, вне рассмотрения остались явления, которые исследуются резонансными методами – ЯМР, ЭПР и ЯКР; в теории и практике этих методов весьма часто применяется концепция симметрии [14, 15]. Превосходной иллюстрацией этого может служить название одного из разделов («Исследование молекулярной симметрии методом спектроскопии ЯМР») книги Ногради [16] (кстати, в ней приводится довольно подробный список дополнительной литературы по симметрии, составленный переводчиком). В качестве конкретного примера можно указать, что конфигурации молекул полиэдрических карборанов, о которых речь идет в гл. 3, были правильно установлены с помощью спектров ЯМР [17].

Гл. 5, посвященная колебаниям молекул, созвучна названию «Колебания в химических реакциях» первой части книги [18], в которой обсуждаются результаты по колебательным реакциям Белоусова–Жаботинского. Обращает на себя внимание тот факт, что многие из приводимых в ней иллюстраций имеют сходство с теми, которые можно найти в книге супругов Харгиттай.

После прочтения данной книги становится понятно, что действительно в некоторых областях химии просто невозможно работать без представлений о симметрии. Поэтому книгу можно было бы с равным

правом назвать «Химия глазами специалиста по симметрии». Отметим, что в целом авторам удалось убедительно доказать, что симметрия – это не только одна из фундаментальных концепций в науке, но и одна из немногих идей, которая объединяет разнообразные области науки, искусства и других видов человеческой деятельности, что подтверждается многочисленными примерами. Эта увлекательная и доступно написанная книга рассчитана на самую широкую аудиторию читателей, интересующихся химией и ее приложениями в физике и биологии.

Я весьма признателен одному из авторов, И. Харгиттай, а также канд. хим. наук Я. М. Нестеровой и И. С. Христенко за помощь, оказанную мне в процессе перевода книги.

Дополнительная литература

1. Харгиттай М., Харгиттай И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976.
2. Харгиттай И. Структурная химия соединений серы. Пер. с англ. – М.: Наука, 1986.
3. Hargittai I., Szimmetria-egy kémikus szemével, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1983.
4. Hargittai I. (Ed.), Symmetry, Unifying Human Understanding, Pergamon Press, New York, Oxford, 1986.
5. Моррисон Ф., В мире науки, 1987, № 6, с. 112.
6. Джаффе Г., Орчи М. Симметрия в химии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1967.
7. Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
8. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. – М.: Наука, 1969.
9. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.
10. Тарасов Л. В. Этот удивительно симметричный мир. – М.: Просвещение, 1982.
11. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: Изд-во МГУ, 1986.
12. Сонин А. С. Постигание совершенства (симметрия, асимметрия, диссимметрия, антисимметрия). – М.: Знание, 1987.
13. Принципы симметрии и системности в химии/Под ред. Н. Ф. Степанова. – М.: Изд-во МГУ, 1987.
14. Драго Р. Физические методы в химии. В 2-х томах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.
15. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР. – М.: Изд-во МГУ, 1981.
16. Ногради М. Стереохимия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
17. Граймс Р. Карбораны. Пер. с англ. – М.: Мир, 1974.
18. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986.

Предисловие авторов к русскому изданию

Мы были очень рады узнать, что наша книга будет издана в Советском Союзе и станет доступной советскому читателю.

Мы хорошо знакомы с обширной литературой по симметрии на русском языке и с большими достижениями советских ученых в этой области. Упомянем лишь три имени: Е. С. Федорова — за открытие 230 трехмерных пространственных групп, А. В. Шубникова — за его фундаментальные труды по симметрии, включая антисимметрию, и А. И. Китайгородского — за его учение об упаковке молекул.

Научная популяризация является уже традицией в советской литературе, и это тоже послужило нам примером. Мы считаем, что популяризация нужна как для наших коллег химиков, так и для читателей, не являющихся специалистами в области химии. В то же время у нас, как и у многих других ученых, есть желание выразить себя за пределами обычных сухих научных сообщений. Книги Шубникова и Китайгородского — лучшее тому подтверждение.

Важной задачей научной популяризации, выражаясь словами английского писателя и физика Ч. Сноу, является сближение двух культур. Своей книгой нам хотелось бы также внести посильный вклад в сближение естественных и технических наук с гуманитарными науками и искусством.

Мы благодарны издательству «Мир», а также всем, кто принимал участие в выпуске нашей книги на русском языке. Надеемся, что советский читатель примет нашу книгу с той же любовью и теплотой, с которой мы предлагаем ее.

Будапешт,
осень 1988 г.

*Иштван Харгиттай
Магдольна Харгиттай*

Предисловие

Эта относительно небольшая по объему книга посвящена рассмотрению химии с точки зрения симметрии. Мы предлагаем читателю много примеров из химии, равно как и из других областей, чтобы подчеркнуть всеобъемлющий характер концепции симметрии.

Мы надеемся, что проделанная нами работа принесет пользу тем химикам, которые, занимаясь как фундаментальными, так и прикладными исследованиями, интересуются не только своей узкой специальностью.

Хотя никто не заставлял нас написать эту книгу, мы не могли не сделать этого. Хочется верить, что читатели разделят с нами то удовольствие, эстетическое наслаждение и радость в познании нового, которые мы испытывали в процессе ее написания. В ходе работы мы смогли полнее осознать различные проявления симметрии в химии, а также в окружающем нас мире. Вероятно, такое же чувство должно появиться и у читателя.

Несмотря на широкий диапазон обсуждаемых проблем, книга не претендует на полноту рассмотрения и не является специализированным руководством в какой-либо конкретной области. В идеале предполагается, что заинтересованный читатель, ознакомившись с общей идеей в целом, сможет обратиться к тем превосходным монографиям, в которых эти проблемы подробно рассмотрены. Мы сами в значительной степени опирались на эти монографии; они приводятся в списке литературы к каждой главе.

Однако нам особенно хотелось отметить две классические книги*, относящиеся к симметрии, которые оказали сильное влияние на формирование наших интересов, связанных с концепцией симметрии.

Структура нашей книги проста. За небольшим по объему введением (гл. 1) следует глава, в которой рассматриваются простейшие типы симметрии на примерах, взятых из химии и других областей. Затем на качественном уровне обсуждается геометрическое строение молекул (гл. 3). Положения теории групп (гл. 4) сформулированы так, чтобы стал понятен материал по колебаниям молекул (гл. 5), электронному строению (гл. 6) и химическим реакциям (гл. 7). Пространственным группам симметрии и симметрии кристаллов посвящены соответственно гл. 8 и 9.

Обычных знаний о симметрии, которыми располагает большинство людей, вполне достаточно для чтения гл. 1–3, 8 и 9. Однако для

* Вейль Г. Симметрия. Пер. с англ. — М.: Наука, 1968; Шубников А. В., Котчик В. А. Симметрия в науке и искусстве. — М.: Наука, 1972.

понимания гл. 5–7 необходима та краткая информация о теории групп, которая приводится в гл. 4; здесь же рассматривается антисимметрия.

Предшественница данной книги была опубликована двумя годами раньше на венгерском языке издательством Венгерской академии наук в Будапеште. Мы благодарны издателям, друзьям и коллегам за разрешение использовать некоторые материалы в теперешнем варианте.

Мы глубоко признательны тем коллегам, которые прочли одну или несколько глав и помогли нам своими критическими замечаниями и предложениями. К ним относятся Дж. Боббит (Университет шт. Коннектикут), Р. Бонэм (Университет шт. Индиана), А. Гринберг (Технологический институт в Нью-Джерси), Д. Либман (Университет шт. Мэриленд), А. Маккей (Лондонский университет), А. Марчанд (Университет шт. Северный Техас), К. Мислоу (Принстонский университет), И. Пол (Университет шт. Иллинойс), П. Пулаи (Университет шт. Арканзас), Р. Шор (Университет шт. Коннектикут) и Д. Варшани (Будапештский технический университет). Разумеется, мы несем ответственность за оставшиеся недочеты и были бы признательны читателям, если бы они обратили на них наше внимание.

Проф. Клаус Блиферт (Мюнстер) в начале нашей работы выступал посредником между нами и издательством. Рудольф Муттер (Университет г. Ульм) оказал существенную помощь в подборе литературы. Мы высоко ценим поддержку, энтузиазм и усилия всего штата издательства в Вайнхайме, включая приват-доцента Х. Эбея и технического редактора Р. Биля.

Мы благодарим авторов и тех, кто охраняет авторские права, за разрешение использовать их иллюстрации в нашей книге. Мы постарались точно указать источники всех иллюстративных материалов и заранее приносим извинения, если неумышленно что-то пропустили.

Большая часть окончательной работы была проделана во время нашего пребывания в Университете шт. Коннектикут в 1983–1985 гг. в творческой атмосфере, царящей на факультете. Мы выражаем свою благодарность декану Дж. Элиасу, нашим коллегам на химическом и физическом факультетах, а также Л. Азарову – директору Института материаловедения.

Мы посвящаем эту книгу памяти Йожефа Поллака (1901–1973), отчима одного из авторов (И. Харгиттай). Он оказывал решающее влияние на формирование наших интересов, что в конце концов привело к написанию данной книги.

Сторс, шт. Коннектикут (март 1985 г.)
и Будапешт (май 1986 г.)

И. Харгиттай
*М. Харгиттай**

* Постоянный адрес: Венгерская академия наук, Будапешт, почтовый ящик 117, Н-1431 ВНР.

1

Введение

Основополагающие явления и законы природы теснейшим образом связаны с симметрией, которая по этой причине является одной из основных научных концепций. Симметрия очень часто встречается в окружающем нас мире, поэтому, может быть, она так важна в творческой деятельности человека. Симметрия прекрасна, но ее одной явно недостаточно для красоты, а абсолютная правильность даже может раздражать. Полезность и функциональность, а также эстетическая привлекательность – вот основания для применения представлений о симметрии в технике и искусстве.

Многое написано о симметрии, например, в музыке Белы Бартока [1]. Однако пока неизвестно и, возможно, мы не узнаем об этом никогда, сознательно ли он применял требования симметрии, или же он чисто интуитивно приходил к числам Фибоначчи и золотому сечению, которые так часто встречаются в его музыке. Другой вопрос, остающийся без ответа, состоит в том, как эта симметричность способствует привлекательности музыки Бартока и насколько большая часть этой привлекательности обязана нашему врожденному стремлению к симметрии. Сам Барток всегда отказывался обсуждать техническую сторону процесса сочинения музыки и лишь любил повторять: «В нашем творчестве мы следуем за природой».

Вышеприведенный пример показывает, что мы стремимся трактовать симметрию в более широком смысле, чем это следует из чистой геометрии. Концепция симметрии предоставляет нам хорошую возможность расширить горизонты нашего познания и приблизить химию к другим областям человеческой деятельности. Интересная особенность во взаимоотношениях химии с другими областями была отмечена в Нобелевской лекции Владимира Прелога [2]: «Химия занимает уникальное место среди естественных наук, так как она имеет дело не только с веществами естественного происхождения, а создает самостоятельно большую часть своих объектов путем синтеза. В этом отношении, как справедливо заметил много лет тому назад Марселин Бергто, химия сродни искусству; возможности ее творческой деятельности просто ошеломляют».

Конечно, как искусство не существует ради искусства, так и химия не

существует только ради химии. Кроме создания лечебных препаратов, жаропрочных материалов, пестицидов и взрывчатых веществ, химия также является своеобразным полигоном для химика-органика, синтезирующего экзотические вещества типа пропеллана и кубана, для химика-неорганика, готовящего соединения с кратными связями металл-металл, для стереохимика, моделирующего химические реакции в согласии с салонным фокусом, популярным во Франции (см. разд. 2.7), и для химика-вычислителя, «создающего» с помощью ЭВМ невообразимые молекулы и дающего удивительно подробное описание протекания еще не известных реакций. Представления о симметрии играют совсем не малую роль в подобного рода деятельности. Краткая формулировка Артура Кестлера [3] подчеркивает важность в сочетании фактического материала и фантазии: «Деятели искусства нуждаются в фактическом материале, так как это стимулирует их воображение, а ученые используют свое воображение, чтобы скоординировать известные факты». Одну из наиболее ранних иллюстраций образного использования представления о форме приводит Коулсон [4], цитируя Лукреция, который в первом веке до нашей эры писал, что «атомы с гладкими поверхностями приятны на вкус, подобно меду, а атомы с шероховатой поверхностью неприятны».

Проявления симметрии в химии отмечались и изучались в течение целых столетий на примере кристаллографии — области науки, которая находится на границе между химией и физикой. В ней, может быть, больше физики, если речь идет о морфологии кристалла и других его свойствах, но становится больше химии тогда, когда мы касаемся внутреннего строения кристалла и взаимодействия между его строительными единицами. В дальнейшем рассмотрение колебаний молекул, правил отбора и других фундаментальных принципов всех спектральных методов также привело к тому, что концепция симметрии заняла в химии уникальное место; также важны и ее практические применения.

Открытие зеркальной симметрии или хиральности у кристаллов, а позднее и у молекул приблизило концепцию симметрии к реальной химической лаборатории. Однако пока не химик вообще (в классическом понимании этого термина), а только стереохимик, химик-структурщик, кристаллограф и спектроскопист имели отношение к этой концепции. Еще не прошло и 20 лет с того времени, когда обсуждение важности симметрии для химии приходилось сопровождать извинениями за возможно излишнее внимание к этой концепции. В то время еще считалось, что соображения симметрии теряют свою значимость, как только молекула — главный химический объект — вступает в химическую реакцию, т. е. испытывает обычное химическое превращение. Теория молекулярных орбиталей и открытие принципа сохранения орбитальной симметрии устранили это последнее заблуждение. Нобелевская премия по химии за 1981 г., присужденная Фукуи [5] и Хоффману [6], знаменует эти достижения.

Иногда задают такой вопрос: отличается ли «химическая симметрия»

от других типов симметрии? Возможно ли также, что различные типы симметрии в отдельных областях науки имеют характеристические отличия и существует ли между ними иерархическая связь? Разумеется, симметрия в знаменитых физических законах сохранения (см., например, [7]) существует и для любой химической системы. Симметрия молекул и химических реакций — это и неотъемлемая часть биологической структуры. Симметрия типа «лево-правая» настолько важна для живой материи, что она по своей значимости может состязаться только с аналогичной симметрией в мире элементарных частиц; таким образом, круг как бы замкнулся, но такая аналогия, конечно, является очень большим упрощением. Однако можно с уверенностью утверждать, что концепция симметрии перекидывает мост и объединяет не только, скажем, науку и искусство, но и различные области самих наук.

Да, но что же такое симметрия? Возможно, мы не сможем ответить на этот вопрос удовлетворительно, по крайней мере с учетом всех сторон этого емкого понятия. Согласно русскому кристаллографу Е. С. Федорову, который также занимался вопросами симметрии, «симметрия есть свойство геометрических фигур повторять свои части, или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». Приведем второе определение, принадлежащее геометру Х. Кокстеру [8]: «Когда мы говорим, что некоторая фигура симметрична, мы подразумеваем, что для нее имеется конгруэнтное (совместимое) преобразование, которое оставляет фигуру неизменной, переставляя лишь ее отдельные части». Федоровское определение симметрии приводится здесь по А. В. Шубникову [9], который также был авторитетом в области симметрии и занимался кристаллографией; от себя он добавляет, что, хотя симметрия есть свойство геометрических фигур, очевидно, и «материальные тела» тоже могут обладать симметрией. Шубников далее пишет, что только те части, которые в некотором смысле равны друг другу, могут повторяться, и отмечает наличие двух видов равенства — совместимого и зеркального. Эти два вида равенства являются подтипами концепции метрического равенства, развитой Мёбиусом, согласно которой «фигуры равны, если расстояния между любыми заданными точками одной фигуры равны расстояниям между соответствующими точками в другой фигуре» [9].

Термин «симметрия» имеет дополнительный смысл, означающий пропорций, что, однако, как отмечает Вейль [10], придает этому понятию некоторую расплывчатость. Но именно эта расплывчатость и может пригодиться, когда приходится увязывать симметрию с химией или вообще всякий раз, когда концепция симметрии применяется к реальным системам. Мислоу и Бикарт [11] опубликовали в форме письма заметку о хиральности, в которой многое из того, что они могут сказать об этой концепции, применяемой вместо реальных молекул, растворителей и кристаллов к геометрическим фигурам, можно с одинаковым успехом отнести и к представлению о симметрии. Мислоу и Бикарт утверждают, что «неразумно проводить строгое разделение

между хиральными и ахиральными скоплениями молекул; в отличие от четкой классификации геометрических фигур здесь приходится иметь дело со смутными пограничными отличиями, поэтому весьма желательно в неявной или явной форме всякий раз давать «операционные» пояснения к терминам «ахиральный» или «рацемический», когда они относятся к наблюдаемым свойствам макроскопического образца». Далее Мислоу и Бикарт отмечают, что, «обращаясь к явлениям природы, оказываешься в такой области логики, в которой есть польза от некоторой расплывчатости» [12]. Способность человека геометризировать негеометрические образы и явления очень помогает распознавать симметрию даже тогда, когда она представлена «расплывчато» и «смутно». В согласии с этим Вейль [10] писал о Дюрере, что он «рассматривал свой канон человеческого тела скорее как стандарт, от которого необходимо отклоняться, чем как образец, к которому следует стремиться».

Симметрия в строгом смысле слова помогает нам решать задачи быстро и на качественном уровне. Однако полученным ответам недостает детализации [13]. С другой стороны, расплывчатость и смутность в более широком толковании симметрии дают нам возможность говорить о степени симметричности, т. е. что-то может быть более симметрично, чем нечто другое. Абсолютный геометрический подход позволил бы нам отличать только симметрию от асимметрии и, возможно, от диссимметрии. Таким образом, должен существовать набор критериев, согласно которым можно решать, что является симметричным и до какой степени. Эти критерии могут заметно меняться с течением времени. Примером может служить вопрос: сохраняют ли молекулы свою симметрию в результате кристаллизации или в процессе фазовых превращений кристалла? Наши представления о структурах и симметрии могут развиваться по мере того, как становятся доступными все более точные данные (хотя, разумеется, сами структуры и их симметрия остаются неизменными).

Лёб [14] отметил поразительное явление статистической симметрии. Существует ряд, по-видимому, полностью асимметрических структур, в которых характеристические параметры проявляют вполне определенное закономерное поведение, если они усреднены по некоторой системе. Поиск как структурных, так и других закономерностей всегда в химии считался достойным делом.

История появления периодических систем, последовавших за открытием Д. И. Менделеева, также демонстрирует со стороны химиков нескончаемый поиск красоты и гармонии [15]. Приблизительно 700 вариантов периодической системы было предложено за сто лет, истекшие со времени первоначальной публикации в 1869 г. Мазурс [15] собрал, систематизировал и проанализировал их в своей уникальной работе. Классификация всех вариантов свела их число к 146 различным видам и подвидам, для описания которых используются такие термины, как «спирали в пространстве, пространственные лемнискаты, концентри-

ческие круги в пространстве, квадраты в пространстве, спирали на плоскости, таблицы в виде рядов, зигзаги, параллельные линии, ступенчатые таблицы, таблицы, симметричные относительно вертикальной линии, таблицы зеркального отражения, таблицы в один оборот и в один ряд, таблицы плоскостей, оборотов, циклов, право- и левосторонние таблицы электронных конфигураций, таблицы в виде концентрических кругов и параллельных линий, право- и левосторонние таблицы электронных оболочек и подоболочек». Рис. 1-1 и 1-2 воспроизводят два варианта таблиц, предложенных Мазурсом: первый вариант основан на

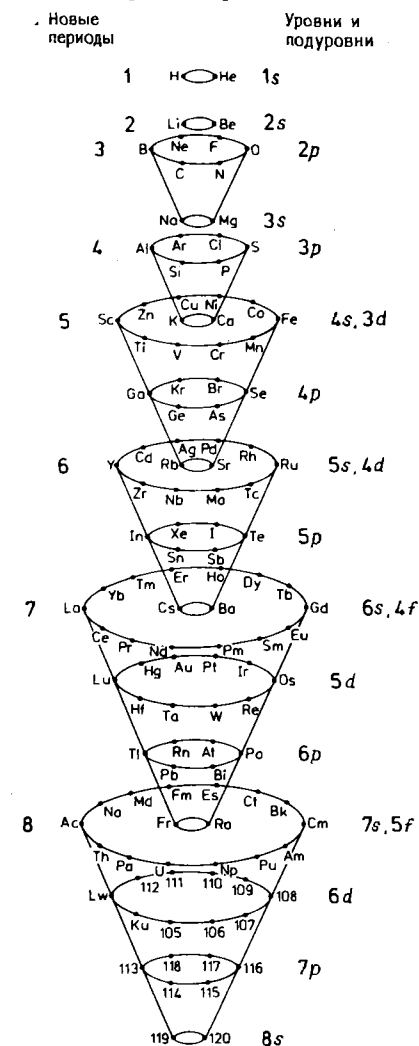


Рис. 1-1.
Вариант периодической системы, предложенный Мазурсом [15].
Концентрические круги в пространстве представляют подуровни, на которых располагаются по 2, 6, 10 и 14 элементов. Периодам соответствуют конусы, расположенные вертикально друг над другом. Воспроизводится с разрешения. © 1974 by The University of Alabama Press.

Новые периоды		Уровни и подуровни
1	H He	1s
2	Li Be	2s
3	B C N O F Ne	2p
4	Na Mg	3s
	Al Si P S Cl Ar	3p
5	K Ca	4s
	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	3d
	Ga Ge As Se Br Kr	4p
6		5s
	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	4d
	In Sn Sb Te I Xe	5p
	Cs Ba	6s
7	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb	4f
	Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg	5d
	Tl Pb Bi Po At Rn	6p
	Fr Ra	7s
8	Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No	5f
	Lw Ku 105 106 107 108 109 110 111 112	6d
	113 114 115 116 117 118	7p
	119 120	8s

Рис. 1-2.

Разновидность периодической системы с параллельными линиями и зеркальной симметрией (по Мазурсу [15]).

Линии, соответствующие подуровням, расположены в порядке заполнения их электронами и соединены друг с другом так, чтобы образовались перевернутые трапеции. Воспроизводится с разрешения. © 1974 by The University of Alabama Press.

концентрических кругах в пространстве, которые представляют подуровни, а конусы периодов вытянуты в вертикальном направлении; второй вариант состоит из параллельных линий в плоскости с зеркальной симметрией.

Поиск симметрии и гармонии, завершившийся установлением периодической системы, был не только вкладом в эстетику рассматриваемой проблемы. Красота и функциональность сочетаются в ней самым естественным образом. Ч. Коулсон, химик-теоретик и профессор математики, закончил свою Фарадеевскую лекцию о симметрии следующими словами [4]: «Представление человека о форме, его чувство фигуры и

тот факт, что он существует в трехмерном мире, – все это заставило его мозг думать о структуре и мечтать о ней. Я припоминаю, что еще сам Кекуле однажды сказал: «Джентльмены, давайте научимся грезить, и затем мы сможем познать истину». Однако при этом мы не должны заходить слишком далеко. Нет сомнений, что симметрия важна, но она не исчерпывает всего. Приведем слова Майкла Фарадея, который пишет о своем детстве: «Не думайте, что я был очень глубоким мыслителем и носил печать личности, развитой не по годам. Я был ребенком с живым воображением и мог верить в сказки «Тысяча и одной ночи» так же легко, как и тому, что написано в энциклопедии. Однако факты для меня были важнее, и это спасло меня». Именно тогда, когда симметрия интерпретирует факты, она выполняет свое предназначение; и только в этом случае она доставляет нам истинное удовольствие, так как соединяет наше изучение химии с другим миром человеческого духа – миром порядка, закономерности, красоты и удовлетворения. Однако факты идут впереди. Симметрия содержит в себе очень много, но все-таки не все!».

Литература

1. Lendvai E., In: Module, Proportion, Symmetry, Rhythm, Kepes G., Ed., George Braziller, New York, 1966.
2. Prelog V., Science, **193**, 17 (1976).
3. Koestler A., Insight and Outlook, Macmillan, London and New York, 1949.
4. Coulson C. A., Chem. Br., **4**, 113 (1968).
5. Fukui K., Science, **218**, 747 (1982).
6. Hoffmann R., Science, **211**, 995 (1981).
7. Фейнман Р. Характер физических законов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
8. Coxeter H. S. M., Regular Polytopes, Third Edition, Dover Publications, New York, 1973.
9. Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. – М.: Изд. АН СССР, 1951; Shubnikov A. V., Belov N. V., and others, Colored Symmetry. A Series of Publications from the Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, 1951–1958, Holser W. T., Ed., Pergamon Press, New York, 1964.
10. Вейль Г. Симметрия. Пер. с англ. – М.: Наука, 1968.
11. Mislow K., Bickart P., Israel J. Chem., **15**, 1 (1976/77).
12. Scriven M., J. Philos., **56**, 857 (1959).
13. Пирсон П. Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1979.
14. Loebl A. L., Space Structures. Their Harmony and Counterpoint, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, MA, 1976.
15. Mazurs E. G., Graphic Representations of the Periodic System During One Hundred Years, The University of Alabama Press, University, AL, 1974.

2

Простые и комбинированные типы симметрии

2.1. Зеркальная симметрия

Простейший и часто встречающийся тип симметрии – это зеркальная симметрия*. На первый взгляд она не кажется исключительно важной в химии по сравнению с повседневной жизнью. Тело человека обладает зеркальной симметрией, за исключением асимметричного расположения некоторых внутренних органов. Уникальное описание симметрии человеческого тела дано Томасом Манном в его книге «Волшебная гора» [1а], когда Ганс Касторп говорит о своей любви к Клавдии Шоша: «О, завораживающая красота органической плоти, созданная не с помощью масляной краски и камня, а из живой и тленной материи, насыщенная тайной жизни и распада! Посмотри на восхитительную симметрию, с какой построено здание человеческого тела, на эти плечи, ноги и цветущие соски по обе стороны груди, на ребра, идущие попарно, на пупок посреди мягкой округлости живота и на тайну пола между бедер! Посмотри, как движутся лопатки на спине под шелковистой кожей, как опускается позвоночник к пышным и свежим ягодицам, на главные пучки сосудов и нервов, которые, идя от торса, разветвляются под мышками, и на то, как строение рук соответствует строению ног».

Зеркальная симметрия человеческого тела подчеркивается статическим характером многих египетских скульптур (рис. 2-1). Однако изображение фигур в движении не уменьшает впечатления, производимого симметричностью человеческого тела (рис. 2-2).

Уже Кеплер [2], говоря о форме животных, отметил, что «верхняя и нижняя части тела обусловлены их местом жизни, т.е. поверхностью земли... Второе различие – между передней и задней частью животных – вводится для того, чтобы обозначить прямолинейные движения по поверхности земли из одного места в другое... Телесный облик влечет за собой введение третьего диаметра – правой и левой сторон, после чего животное оказывается как бы удвоенным». Кеплеровские «три диаметра» наводят на мысль о трехмерной системе (декартовых) координат [3].

* Термин «bilateral symmetry» (буквально «двусторонняя симметрия») переведен как «зеркальная симметрия» в соответствии с терминологией, принятой в математике, физике и химии. В качестве эквивалента в биологии используется термин «билатеральная симметрия». – *Прим. перев.*



Рис. 2-1.

Египетская скульптура подчеркивает зеркальную симметрию человеческого тела (2720 г. до н.э.). Воспроизводится с разрешения. Lehnert and Landrock Art Publishers, Cairo.



Рис. 2-2.

Движение, отраженное в скульптуре, не уменьшает восприятия симметрии человеческого тела. Фото авторов в Сан-Суси, Потсдам.

Зеркальная симметрия действительно очень распространена в животном мире. Она появляется всегда, когда отличаются понятия верх и низ, вперед и назад, а движения налево и направо имеют одинаковую вероятность. Поскольку перемещение по прямой линии наиболее характерно для подавляющего большинства животных, обитающих на Земле, их зеркальная симметрия выглядит достаточно тривиальной. Этот тип симметрии характеризуется наличием плоскости зеркального отражения, которая обозначается буквой *m**. Взаимосвязь между поступательным движением и плоскостью симметрии особенно хорошо выражена на рисунке М. Эшера «Кувырок» (рис. 2-3).

В отличие от широко распространенной в мире животных зеркальной симметрии для дерева такое явление может быть или случайным (рис. 2-4), или искусственным (рис. 2-5). Обычно же деревья, как и другие растения, обладают радиальной, цилиндрической либо конической симметрией по отношению к стволу или стеблю. Хотя эти типы симметрии в действительности реализуются лишь очень приближенно, они отчетливо просматриваются на предлагаемых примерах (рис. 2-6).

Зеркальную симметрию и симметрию вообще связывали с самым сотворением мира (см., например, рис. 2-7), поэтому она столь часто присутствует в искусстве религиозного характера (см., например, рис. 2-8).

Наличие плоскости симметрии в человеческом лице иногда специально выделяется художниками. Некоторые примеры этого можно видеть на рис. 2-9. Разумеется, иногда имеются небольшие, а иногда даже существенные различия между левой и правой половинами человеческого лица, как это показано, например, на рис. 2-10. Однако лица часто идеализируют, создавая абсолютное подобие левой и правой сторон, как это показано на примере скульптуры с Карлова моста в Праге (рис. 2-11).

До сих пор активно исследуется вопрос о происхождении зеркальной симметрии человеческого лица и о смысле отклонений от нее. На рис. 2-12 показано лицо с гримасой отвращения. Эта фотография сопровождается двумя монтажными композициями согласно Сакейму и др. [4]. Монтажные фотографии усиливают различия между двумя сторонами одного лица. Ранее высказывались соображения о том, что правая сторона человеческого лица отражает «общественные» взгляды хозяина, в то время как левая имеет более «личный» характер. Утверждалось также, что правая сторона лица более характерна для всего лица, чем левая. В течение определенного времени шла дискуссия между этими точками зрения. Недавно, по-видимому, было достигнуто согласие. Принятая точка зрения подтверждает, что две стороны лица действительно отличаются друг от друга по степени выражения чувств. Вероятно, левая сторона выражает их сильнее, чем правая (см. работу

* Такое обозначение оправдано тем, что это есть первая буква слова «mitto» (зеркало). — Прим. перев.



Рис. 2-3.

М. Эшер: «Кувырок». Воспроизводится с разрешения. М.С. Escher Heirs c/o Cordon Art – Baarn – Holland.



Рис. 2-4.

Случайная зеркальная симметрия у деревьев.

а — «Дерево близ Авели, Эссекс»; фотография воспроизводится с разрешения С. Т. Ballard; б — фото авторов.



Рис. 2-5.
Искусственная зеркальная симметрия у деревьев. Фото авторов.



Рис. 2-6.
Приближенно-радиальная и коническая симметрия деревьев. Фото авторов.



а



б

Рис. 2-7.

а – Уильям Блейк: «Далекое прошлое», 1794. Воспроизводится с разрешения Syndics of the Fitzwilliam Museum, Cambridge, England; б – «И так Бог сотворил Небо, Землю, Солнце и все элементы». Воспроизводится с разрешения Austrian National Library, Vienna.



а



б

Рис. 2-8.

а – Загорск. Фото авторов; б – Троица Рублева.



а



б



в

Рис. 2-9.

Зеркальная симметрия человеческого лица в восприятии художника.

а – Анри Матисс: «Портрет женщины». Воспроизводится с разрешения Эрмитажа, Ленинград; б – Георг Будаи: «Миклош Радноти», резьба по дереву, 1969. Воспроизводится с разрешения автора; в – Енё Барцаи: «Голова женщины», 1961. Воспроизводится с разрешения.



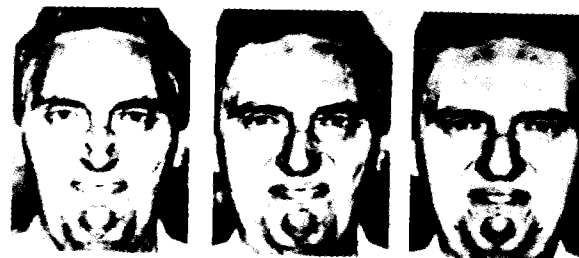
Рис. 2-10.

Эстер Харгиттай рядом с окном магазина. Фото авторов.



Рис. 2-11.

Скульптура с Карлова моста в Праге.
Фото авторов.



а

б

в

Рис. 2-12.

Гримаса отвращения [4].

а – композиция из левой половины лица; б – подлинное лицо; в – композиция из правой половины лица. Воспроизводится с разрешения. © 1978 by the American Association for the Advancement of Science.

[4] и приведённые в ней библиографические ссылки). Более ранней иллюстрацией различий между двумя сторонами одного лица является тройной портрет английского короля Карла I, принадлежащий кисти Ван Дейка и датируемый приблизительно 1637 г. (рис. 2-13). Интересное рассуждение о различиях между левым и правым полушариями мозга приводят в своей работе Шпрингер и Дойтч [5].

Зеркальная симметрия исключительно важна в творениях человека. Там она, конечно, имеет функциональное предназначение. Например, зеркальная симметрия различных видов транспорта обусловлена их поступательным движением. С другой стороны, осевая симметрия лунного модуля согласуется с его функцией вертикального взлета по отношению к поверхности Луны. Шубников и Копчик [6] предполагают, что мотоцикл с коляской может в будущем исчезнуть, так как по своей форме он соответствует круговому, а не прямолинейному движению.

Быстро летящие облака стремятся приобрести форму, обладающую зеркальной симметрией, когда они движутся параллельно земной поверхности. Если же они движутся в основном вертикально, то их



Рис. 2-13.

А. Ван Дейк: «Карл I в трех положениях». Воспроизводится с разрешения The Queen's Gallery, London.

симметрия будет осевой, как у грибов или вулканов (по схожим причинам).

Другими примерами осевой симметрии, обязанной предпочтительности вертикального движения, являются солевые столбы в Мертвом море (рис. 2-14, *а*) и сталактиты со сталагмитами, образовавшиеся в пещерах из карбоната кальция (рис. 2-14, *б*).

Появление радиальной симметрии связано с наличием пространственной свободы во всех необходимых направлениях, чего нет в других, более ограниченных типах симметрии. Так, например, на рис. 2-15, *а* показаны кристаллы меди, которые имеют тенденцию приобретать симметричную цилиндрическую форму. С другой стороны, закристаллизованные дендриты железа, полученные из железомедных сплавов с последующим растворением меди, проявляют зеркальную симметрию (рис. 2-15, *б*).

Как народная музыка, так и творения крупных композиторов богаты проявлениями различных типов симметрии. На рис. 2-16 показаны два примера зеркальной симметрии. Первый пример (рис. 2-16, *а*) относится к венгерской народной песне под названием «Созрела сочная черешня». Эта музыкальная фраза описывается так: $A, A^5/A_v^5, A$, где верхний индекс 5 означает сдвиг звука выше, а нижний индекс v указывает на небольшие изменения. Другой пример взят из музыкальной серии Бартока *Microcosmos*, написанной специально для детей. На рис. 2-16, *б* показан отрывок из *Unisono No. 6*, в котором нотная запись имеет плоскость симметрии.

Вводная часть *Microcosmos* показана на рис. 2-17, *а*. Она только приближенно имеет зеркальную симметрию, хотя обе половинки явно существуют. Распределение звука в каждой из половинок соответствует

*а**б*

Рис. 2-14.

а — солевой столб в Мертвом море. Рисунок Ференца Лантоша с цветного диапозитива Palphot, Ltd., Herzlia, Israel; *б* — известковые сталактиты и сталагмиты в пещере. Фото авторов.

*а**б*

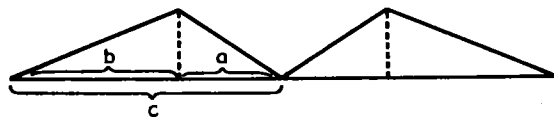
Рис. 2-15.

а — медь, осажденная электролитически (увеличение в 1000 раз). С разрешения Dr. Maria Kazinets, University of Beersheva, 1983; *б* — дендриты железа, выросшие в железомедном сплаве после растворения меди (увеличение в 2600 раз). С разрешения Dr. J. Morral, The University of Connecticut, 1984.



Рис. 2-16.
а – венгерская народная песня «Созрела сочная черешня»; б – Барток: *Microcosmos*, Unisono No. 6.

золотому сечению, так как расположение по времени наиболее высокой ноты делит оба периода на две неравные части. Отношение длительностей a/b равно отношению большей части ко второму периоду, b/c . Это как раз и есть определение золотого сечения. Когда школьников



13–14 лет попросили выразить рисунком свое впечатление от первого прослушивания этой музыки, их результаты неизменно характеризовались наличием зеркальной симметрии [7]. Два из этих рисунков воспроизведены на рис. 2-17, б, а еще один – на рис. 2-17, в, на котором звуки изображены в виде раскрашенных областей с хорошими пропорциями.

Переходя теперь от микрокосмоса к макрокосмосу, можно отметить, что типичная галактика, если смотреть на нее в профиль, выглядит зеркально-симметричной (рис. 2-18). Если же поменять угол наблюдения, то проявляется ее спиралевидная структура [8, 9].

Вейль [10] называет зеркальную симметрию также геральдической, т. е. гербовой, так как она типична для гербов. Характерно, что на гербах Габсбургов и Романовых орлы были двуглавыми (рис. 2-19), а албанский орел остается таким до сих пор.



а



б



в

Рис. 2-17.

а – Барток: *Microcosmos*, Unisono No. 1; б – рисунок ребенка, навеянный прослушиванием музыки Бартока Unisono No. 1, музыкальная школа Комло. С разрешения Марии Ападьи, 1983; в – рисунок подростка (12 лет), навеянный прослушиванием музыки Бартока Unisono No. 1, музыкальная школа Комло. С разрешения Марии Ападьи, 1983.

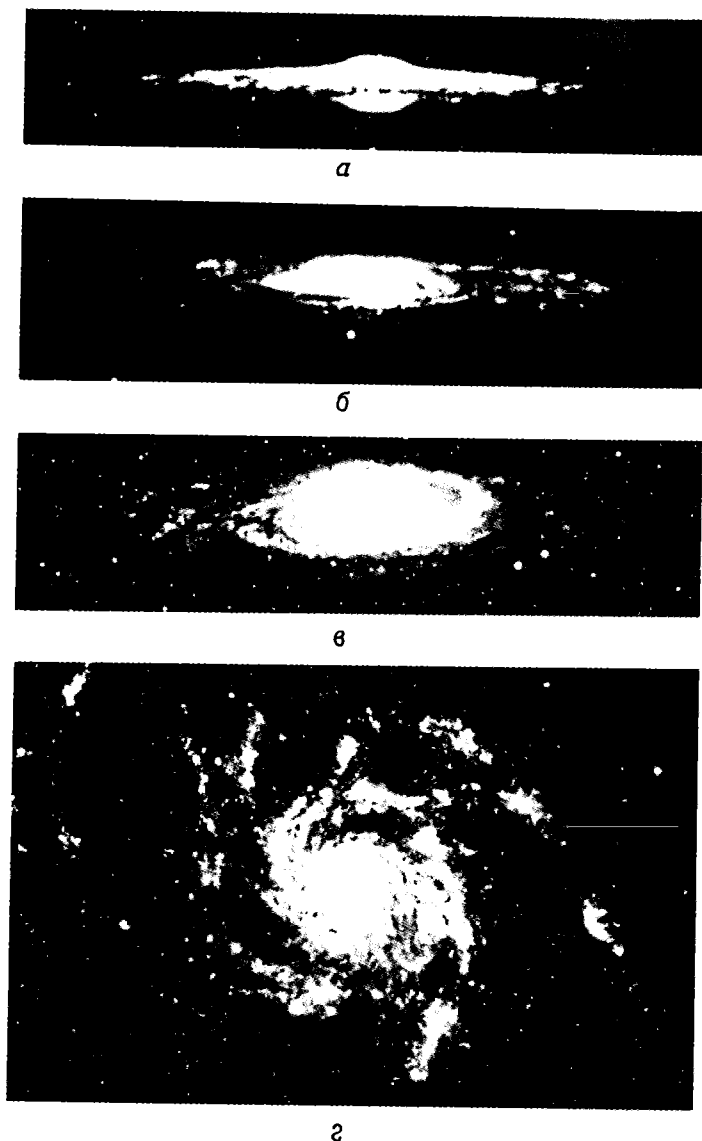


Рис. 2-18.

Типичная галактика (*а* - вид сбоку), а также другие галактики, повернутые на различные углы (*б* - на 15° ; *в* - на 30° ; *г* - вид сверху). Воспроизводится с любезного разрешения Р. Ястроу.

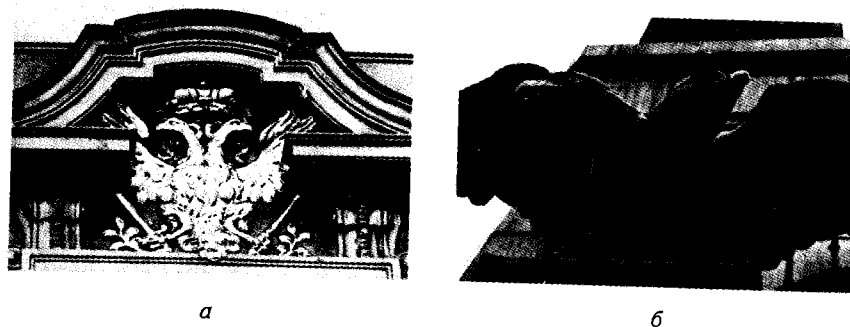


Рис. 2-19.
Двуглавые орлы. Фото авторов.

а - орел на гербе Габсбургов (Прага); *б* - орел на гербе Романовых (Иркутск).

2.2. Поворотная симметрия

Оставаясь еще в области геральдики, отметим, что контур простого и могущественного знака Йинь-Янь* присутствует на гербе Южной Кореи (рис. 2-20, *а*). Этот знак имеет поворотную симметрию второго порядка, которая состоит в том, что поворот на 180° вокруг оси, проходящей через центр рисунка перпендикулярно ему, возвращает фигуру в первоначальное положение. Эта ось вращения называется осью симметрии. Геометрический мотив торговой эмблемы, показанной на рис. 2-20, *б*, также имеет поворотную симметрию второго порядка, которая слегка нарушена волнообразной линией в центре. Тайваньская почтовая марка, изображенная на рис. 2-20, *в*, иллюстрирует тот же тип симметрии на примере двух рыбок, расположение которых напоминает знак Йинь-Янь.

Порядок поворотной оси указывает на то, сколько раз фигура самосовмещается при полном обороте**. *Элементарный угол* - наимень-

* Этот знак использовался в классической китайской философии для обозначения понятий тьмы и света (солнца). Более полно он изображается следующим образом: волнистая линия разделяет два одинаковых по площади поля черного и белого цвета, на каждом поле имеется небольшой кружок, окраска которого контрастирует с окраской поля, т. е. круг белого цвета на черном поле и наоборот. Более широкое толкование этого символа, необходимое для правильного понимания цитаты, приводимой в подразд. 2.3.3.1, соответствует диалектической борьбе противоположностей. - *Прим. перев.*

* В соответствии с системой, принятой в кристаллохимии, при переводе мы будем обозначать поворотную ось *n*-го порядка просто символом *n*, т. е. выражение «ось 2» надо понимать как поворотную ось 2-го порядка. - *Прим. перев.*

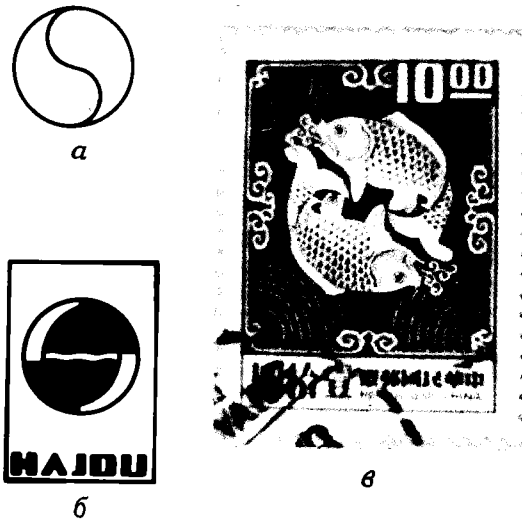


Рис. 2-20.

a – контур знака Инь–Янь, лежащий в основе гербов Южной Кореи; *б* – эмблема венгерской компании по производству стиральных машин HAJDUSÁGI IPARMŰVEK; *в* – тайваньская почтовая марка.

ший угол поворота, необходимый для того, чтобы фигура совместилась сама с собой. Так, для оси 2 порядок равен 2, а элементарный угол – 180° . Соответствующие характеристики оси 3 таковы: порядок равен 3, а элементарный угол – 120° . Рис. 2-21 демонстрирует оси 2 и 3 на примере скульптур переплетающихся рыб. Скульптурная группа из трех рыб в Праге подобна скульптуре из двух рыб в Вашингтоне.

На рис. 2-22 показаны два дополнительных примера с осями 3. Вертушка, известная детская игрушка (рис. 2-23, *a*), обладает осью 4. Та же самая симметрия и у свастики – знака, который использовался в орнаментах с доисторических времен, но у нас ассоциируется с позорным периодом нацизма и третьего рейха в Германии. Антинацистский плакат Джона Хартфилда (1934 г.) [11] иллюстрирует этот тип симметрии (рис. 2-23, *б*). Розетка на регалиях первого венгерского короля (рис. 2-23, *в*) и украшение американских индейцев (рис. 2-23, *г*) также иллюстрируют ось 4. Американские вышивки дают обильный материал по всем типам симметрии. Отдельно представленные разновидности поворотной симметрии обычно редки, но они часто встречаются в вышивках так называемых символов дружбы, которые служили для обмена в кругу друзей. На рис. 2-23, *д* показан вышитый венок из листьев дуба, имеющий ось 4; он служил главным образом для украшения жилища мужчины, поскольку считался символом силы, благородства и вместе с тем простоты [13]. Медуза и цветок, показанные на рис. 2-24, – примеры наличия оси 4 в живом мире.



Рис. 2-21.

a – поворотная ось симметрии второго порядка в скульптуре двух переплетающихся рыб (Вашингтон). Фото авторов; *б* – поворотная ось симметрии третьего порядка в скульптуре трех переплетающихся рыб (Прага). Фото авторов.

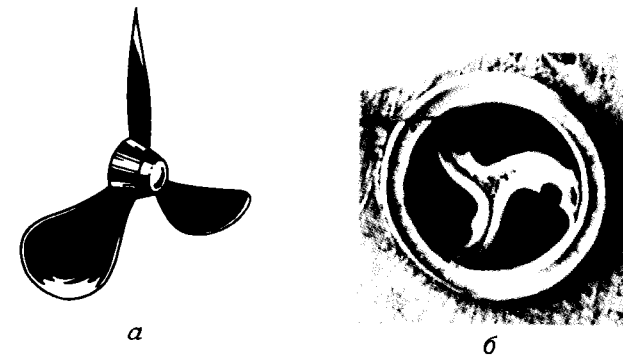


Рис. 2-22.

a – трехлопастный пропеллер; *б* – оконное украшение с осью симметрии третьего порядка в античном итальянском городе. Фото авторов.

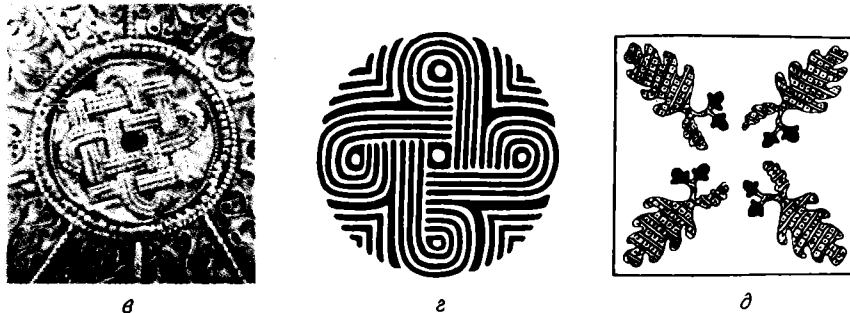
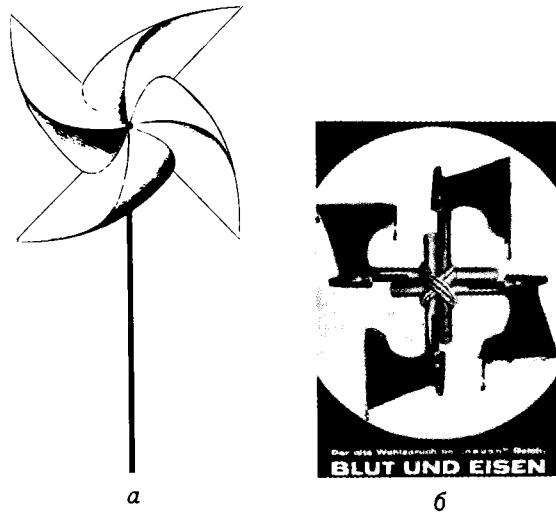


Рис. 2-23.

а - детская вертушка; б - плакат Джона Хартфилда «Кровь и железо», 1934 [11]. Воспроизводится с разрешения Verlag der Kunst, Dresden; в - розетка на регалиях первого венгерского короля; г - украшение американских индейцев (Южные Аппалачи) [12]; д - символ дружбы - вышитый венок из листьев дуба [13].

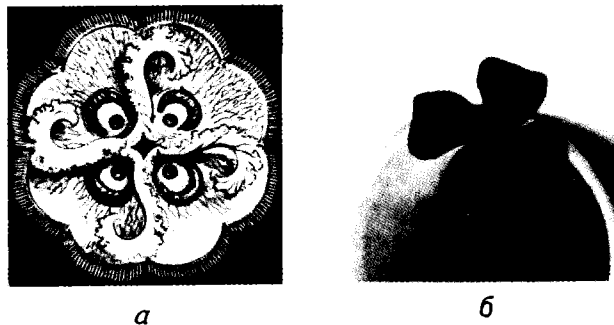


Рис. 2-24.

а - медуза (*Aurelia insulinda*), имеющая ось симметрии четвертого порядка [6]; б - цветок (*Vinca minor*) с осью симметрии четвертого порядка. Фото авторов.

В живом мире крайне редки случаи проявления *только* поворотной симметрии [6]. Примером может служить вышеупомянутая медуза. Ее исключительно поворотная симметрия может быть следствием предпочтительности вращательного движения в процессе захвата пищи. Лепестки цветов наподобие лопастей вентилятора обуславливают наличие поворотной симметрии; это явление - не редкость в мире цветов. Правда, происхождение некоторых из таких разновидностей может быть связано с генетическими мутациями цветов с более высокой симметрией.

На рис. 2-25 показаны фотографии каменных обломков, найденных на древней Аппиевой дороге в Риме, с изображением двух цветков: один из них имеет только поворотную симметрию, а другой - более высокую симметрию.

Поворотная симметрия с осью 5 видна на цветах, показанных на рис. 2-26, а ось 6 характерна для звезды царя Давида и шестилепестного колеса ветряной мельницы (рис. 2-27).

Порядок оси вращения (n) может быть любым целым числом от единицы до бесконечности, 1, 2, 3, ..., ∞ . Порядок 1 означает, что необходимо сделать полный оборот для самосовмещения фигуры: таким образом, симметрия полностью отсутствует, т.е. имеет место асимметрия. Ось 1 является оператором идентичности, оставляющим фигуру на месте. Противоположная крайность - это ось симметрии бесконечного порядка. Наличие ее означает, что любое, даже бесконечно малое вращение приводит к совмещению. Круглая пластинка не может быть полностью удовлетворительным примером, так как она дополнительно к оси вращения бесконечного порядка имеет плоскости симметрии. Если же ее привести во вращение (рис. 2-28), то она теряет плоскости симметрии, а остается только ось симметрии бесконечного порядка*.

Серия розеток, имеющих только поворотную симметрию, показана на рис. 2-29. Поворотная симметрия в чистом виде часто встречается в декоративном народном искусстве. Наличия многих плоскостей симметрии удастся избежать путем переплетения мотивов. Опубликован [14] подробный анализ симметрии для орнаментов, выполненных на гончарных изделиях индейских племен Пуэбло (шт. Нью-Мексико и Аризона, США). Отмечено обилие рисунков, содержащих только поворотную симметрию (рис. 2-30).

* Для покоящейся круглой пластинки любая перпендикулярная плоскость, содержащая поворотную ось, будет одновременно и плоскостью симметрии. Если же пластинка вращается, то отражение в такой плоскости должно изменить *направление* вращения на противоположное, т.е. вращающаяся пластинка лишается плоскостей симметрии. Таким образом, появление у предмета новых физических качеств (в данном случае это движение) способно повлиять на его симметрию. - *Прим. перев.*

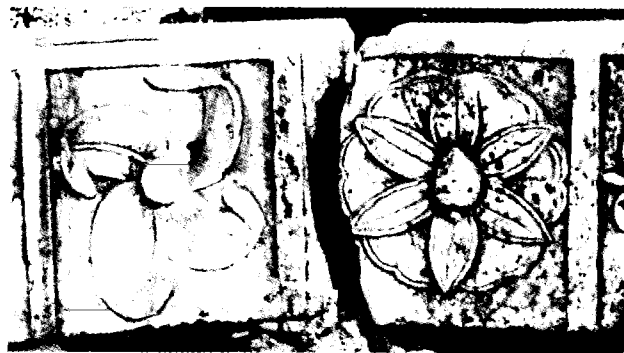


Рис. 2-25.

Цветы (резьба по камню) на каменных обломках, найденных вдоль древней Аппиевой дороги в Риме.

Левый цветок имеет только поворотную ось четвертого порядка, а правый — сочетание поворотной оси с проходящими через нее плоскостями симметрии. Фото авторов.



a

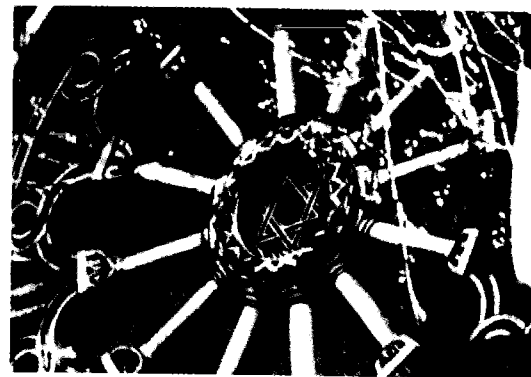


б

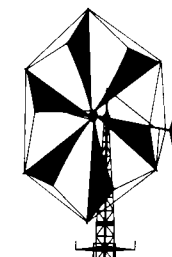
Рис. 2-26.

Цветы, обладающие только осью симметрии пятого порядка.

a — *Vinca minor* (Венгрия). Фото авторов; *б* — *Frangipani* (*Plumeria apocynacea*) (Гавайи). С разрешения John Tucker, Willimantic Photo Club, 1984.



a



б

Рис. 2-27.

a — звезда царя Давида (New York, 5 Avenue and W 65 Street). Фото авторов; *б* — шестилопастное колесо ветряной мельницы.

Рис. 2-28.

Вращающаяся круглая пластинка обладает поворотной осью бесконечного порядка. Если остановить вращение, то бесконечное число плоскостей симметрии, проходящих через ось вращения, становится очевидным.

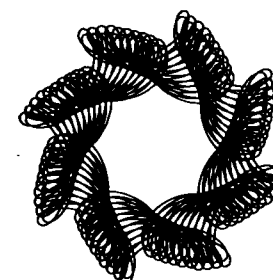
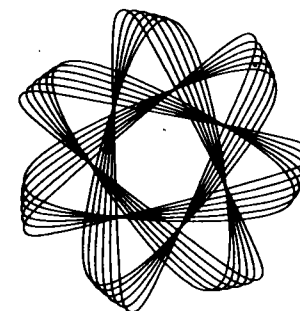
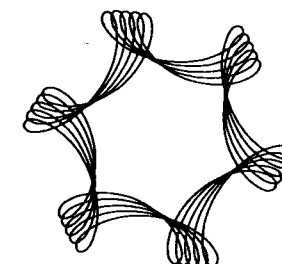
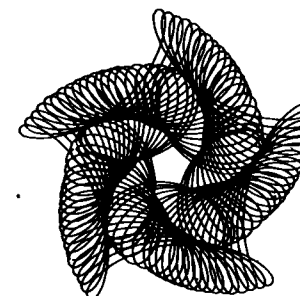


Рис. 2-29.

Розетки с поворотными осями симметрии. Они нарисованы Балажем Харгиттай (1980 г.) с помощью детской игрушки — спирографа.



Рис. 2-30.
Орнаменты на гончарных изделиях индейских племен Пуэбло, обладающие только поворотной симметрией [14]. Воспроизводится с разрешения. © 1977 by the President and Fellows of Harvard College.

2.3. Комбинированные типы симметрии

Плоскость симметрии и поворотная ось являются элементами симметрии. Если фигура имеет элемент симметрии, то она симметрична. Если же в ней нет элементов симметрии, то она асимметрична. Но даже асимметричная фигура обладает осью симметрии 1-го порядка или, точнее, имеет бесконечное число таких осей.

Применение того или иного элемента симметрии есть операция симметрии. В соответствии с этим элементы симметрии также называют операторами симметрии. Результатом операции симметрии является симметрическое преобразование. Строгие определения относятся к геометрической симметрии, но они нам понадобятся только в качестве путеводной нити. В нашем рассмотрении главным образом негеометрических видов симметрии мы будем следовать этим определениям на качественном уровне, т.е. в духе тех идей, которые упоминались во «Введении».

До сих пор нами рассматривались типы симметрии, в которых были или плоскость симметрии, или поворотная ось. Однако эти элементы симметрии могут комбинироваться. Простейший случай — плоскость симметрии, включающая поворотную ось.

2.3.1. Поворотная ось с пересекающимися плоскостями симметрии

Точка между n и m в символе $n \cdot m$ обозначает, что ось лежит в плоскости. Такая комбинация поворотной оси и плоскости симметрии порождает дополнительные плоскости симметрии. Их полное число будет равно n вследствие применения поворотной оси n -го порядка по отношению к плоскости симметрии.

Полный набор операций симметрии для данной фигуры называется группой симметрии. На рис. 2-31 показан пример с поворотной осью 3, лежащей в плоскости симметрии. Поворотная ось, разумеется, поворачивает не только цветок, но и любой другой элемент симметрии; в данном случае это плоскость симметрии. Повороты на 120° дадут в целом три плоскости симметрии, расположенные по отношению друг к другу под углом 60° . Именно такой тип симметрии имеется у цветка, высеченного на камне и показанного в правой части рис. 2-25. Некоторые простейшие организмы, заимствованные из книги Геккеля [15], приведены на рис. 2-32. Все они имеют оси 5, а некоторые из них обладают также пересекающимися (вертикальными) плоскостями симметрии. Морская звезда, находящаяся в центре, принадлежит, например, классу симметрии $5 \cdot m$. Эта морская звезда состоит из десяти совмещаемых частей, каждая пара которых связана плоскостью симметрии. В целом морская звезда остается неизменной либо при повороте вокруг оси на угол $360^\circ/5 = 72^\circ$, либо при отражении в плоскостях симметрии, которые пересекаются под углом 36° . Ось 5, совпадающая с плоскостями

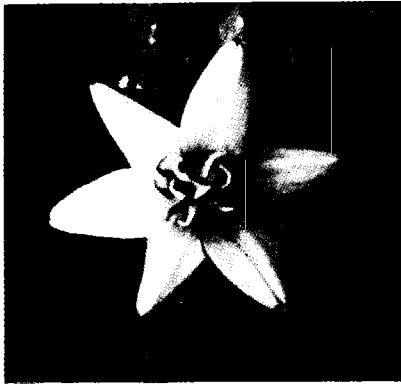


Рис. 2-31.
Норвежский тюльпан – пример поворотной оси третьего порядка в месте пересечения плоскостей симметрии. Отметим сходство с цветком, изображенным справа на рис. 2-25 (обломки с Аппиевой дороги). Фото авторов.

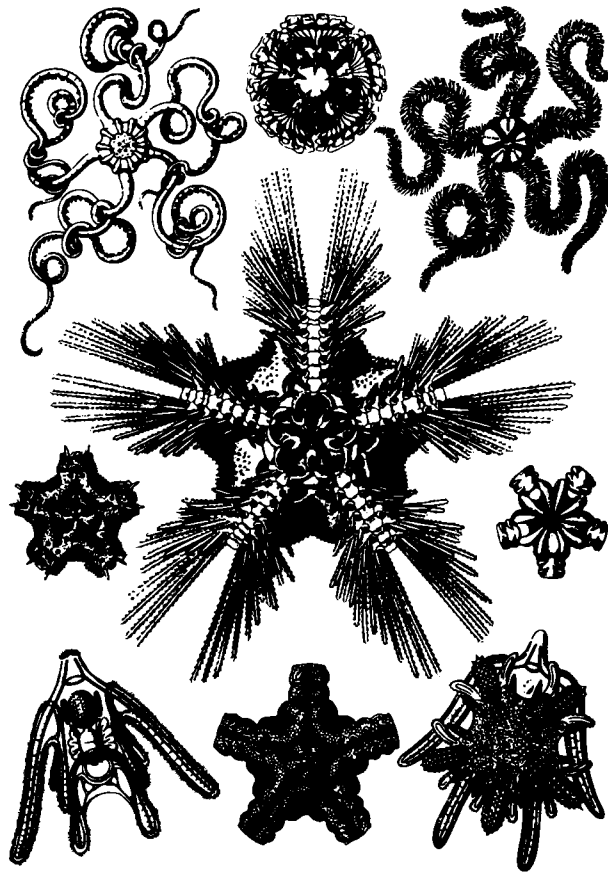


Рис. 2-32.
Морская звезда и другие простейшие организмы, обладающие осью симметрии пятого порядка. В некоторых случаях через ось симметрии проходят и плоскости симметрии [15].



Рис. 2-33.
Цветок, обладающий симметрией $5 \cdot m$. Фото авторов.

зеркального отражения, – довольно обычное явление для плодов и цветов. Один из примеров показан на рис. 2-33. Бросается в глаза тот факт, что такой тип симметрии совершенно не встречается в кристаллах*, о чем подробнее будет сказано ниже.

2.3.2. Поворотная ось с перпендикулярной плоскостью симметрии

Общее обозначение такого смешанного типа симметрии $n:m$, где двоеточие указывает на ортогональность поворотной оси n -го порядка к плоскости симметрии. Простейший случай с $n = 1$ соответствует зеркальной симметрии. Другой крайний случай – это $\infty:m$, т. е. плоскость симметрии перпендикулярна поворотной оси бесконечного порядка. Такова симметрия вращающегося биконуса и вращающегося цилиндра, показанных на рис. 2-34. Вращение уничтожает плоскости симметрии, совпадающие с поворотной осью. Такие плоскости не позволили бы биконусу и цилиндру иметь только поворотную симметрию.

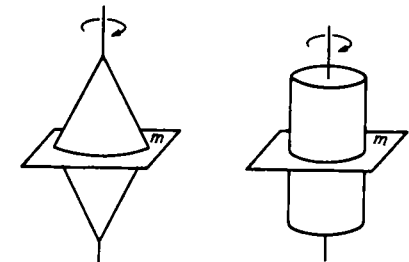


Рис. 2-34.
Вращающийся биконус и цилиндр обладают симметрией $\infty:m$.

* Это утверждение справедливо для кристалла в целом. Однако, как упоминается в гл. 9, отдельные участки некоторых кристаллических образцов могут обладать такой симметрией. – Прим. перев.

2.3.3. Поворотная ось с пересекающимися плоскостями симметрии и перпендикулярной плоскостью симметрии

Такая комбинация обозначается $m \cdot n : m$, и она характерна для высокосимметричных объектов. По этой причине их формы сравнительно просты. Как показано на рис. 2-35, некоторые из полиэдров имеют симметрию $m \cdot n : m$. К ним относятся квадратная призма ($m \cdot 4 : m$), пентагональная призма ($m \cdot 5 : m$), тригональная бипирамида ($m \cdot 3 : m$), квадратная бипирамида ($m \cdot 4 : m$), биконус, цилиндр и эллипсоид (три последние имеют симметрию $m \cdot \infty : m$). Один из наиболее красивых и простых примеров проявления этого типа симметрии – снежинки ($m \cdot 6 : m$).

2.3.3.1. Форма и симметрия снежинок. Великолепная гексагональная симметрия кристаллов снега, фактически бесконечное разнообразие их форм и естественная красота делают их превосходными примерами симметричных образований. Чарующее впечатление от формы и симметрии снежинок выходит далеко за пределы научного интереса к их образованию, разнообразию и свойствам. Морфология снежинок определяется их внутренней структурой и внешними условиями их образования. Однако вызывает удивление тот факт, как малы наши сведения о достоверном механизме образования снежинок. Безусловно, хорошо известно, что гексагональное размещение молекул воды, обусловленное водородными связями, ответственно за гексагональную симметрию снежинок. Но пока остается загадкой, почему имеется бесчисленное множество различных форм снежинок и почему даже ничтожные отклонения от основного мотива снежинки точно повторяются во всех шести направлениях.

Практически идеальная симметрия в построении снежинки иллюстрируется на рис. 2-36 микрофотографией и эскизом, сделанными Накайя

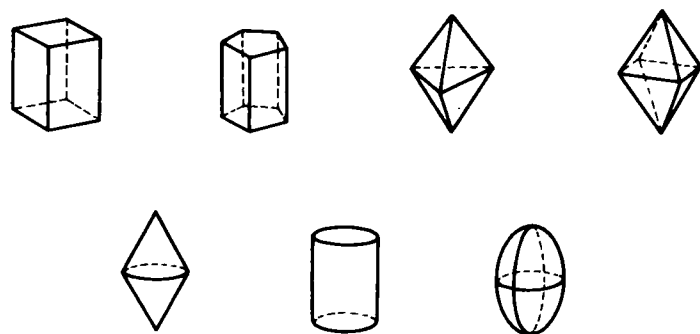


Рис. 2-35.
Примеры симметрии $m \cdot n : m$ (призмы, бипирамиды, биконус, цилиндр и эллипсоид).

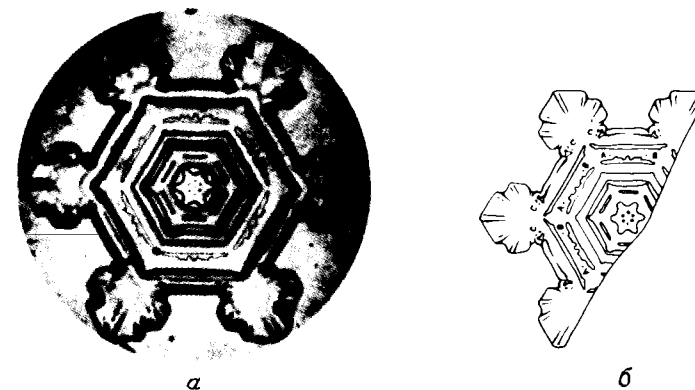


Рис. 2-36.
Снежинка с идеальной симметрией по Накайя [16]. а – микрофотография; б – эскиз части кристалла. Воспроизводится с разрешения.

[16]. Жан Эффель на рис. 2-37 показал, как художник объясняет происхождение большого разнообразия снежинок.

Поскольку действительно загадочные вопросы по поводу снежинок более связаны с их морфологией, чем с их внутренней структурой, мы

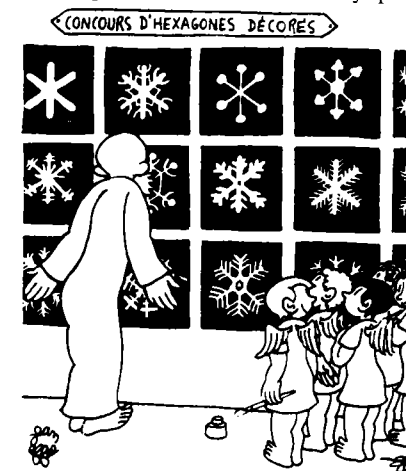


Рис. 2-37.
История возникновения большого разнообразия форм снежинок по Жану Эффелю («Создание мира»). Воспроизводится с разрешения. © Mme Jean Effel and Agence Hoffman, Paris. Надпись на рисунке гласит: конкурс снежинок (буквально: конкурс декорированных шестиугольников).

подробнее остановимся на ней в данном разделе. Недавно математическое моделирование было применено к процессу кристаллизации жидкости. Исследование относительной стабильности различных формообразований оказалось особенно плодотворным [17]. Моделирование показало, что кристаллы с острыми кончиками росли быстро и обладали большой устойчивостью в отличие от плоских образований, росших медленно и отличавшихся меньшей стабильностью. Однако, когда эти медленно растущие формы подвергались воздействию со стороны, они имели тенденцию распадаться на острые, быстро растущие осколки. Эти наблюдения привели к формулировке гипотезы о так называемых *точках слабой стабильности* (points of marginal stability).

Согласно этой модели, кристалл снега начинает расти с относительно стабильной формы. Однако кристалл может быть легко дестабилизирован небольшим посторонним воздействием. За этим следует быстрый процесс кристаллизации из окружающего водяного пара. Такой ускоренный рост кристалла постепенно видоизменяет его, переводя в квазистабильную форму. Затем происходит последующее возмущение, и это снова обуславливает новое направление роста с другой скоростью. Слабая стабильность снежинки делает растущий кристалл очень чувствительным даже к ничтожным изменениям в его микроокружении. Эта гипотеза была разработана физиком-теоретиком Лангером, как отмечается в недавней публикации [17].

Неповторимость формы снежинок удастся связать с представлениями о слабой стабильности. Образование кристаллов льда начинается с плоского гексагонального мотива кристалликов воды, растущих в шести эквивалентных направлениях. Поскольку вода быстро затвердевает, выделяется скрытая теплота кристаллизации, которая распределяется между шестью растущими выпуклостями. Эта выделяющаяся теплота замедляет рост на участках, находящихся между выпуклостями. Такая модель дает объяснение дендритной, или древовидной, форме кристалла. Как незначительные различия в условиях роста двух кристаллов, так и их слабая стабильность обуславливают их неповторимое развитие. «То, что находится на грани устойчивости, крайне чувствительно к небольшим изменениям и будет значительно реагировать на ничтожные усилия»* [17]. На каждой стадии такого роста реализуются слегка видоизмененные условия в микроокружении, что обуславливает новые изменения в развивающихся лучах (или ветвях). Однако приходится допускать, что для всех шести лучей условия микроокружения одинаковы, что определяет их почти полное тождество.

Модель слабой стабильности привлекательна с точки зрения объяснения большого разнообразия форм снежинок. Но эта модель несколько

* Эта мысль, выраженная в более общей форме, лежит в основе представлений о неравновесной термодинамике, развиваемых И. Пригожином. См., например, его недавно вышедшую книгу (Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой. Пер. с англ. — М.: Прогресс, 1986) и ссылки в ней на его более специальные работы. — Прим. перев.

менее убедительна в попытке объяснить повторяемость ничтожных изменений во всех шести направлениях, поскольку изменение в микроокружении может существовать и в пределах самой снежинки, а не только в различных точках пространства, где растут разные снежинки.

Приблизительно 30 лет тому назад Маклаклан [18] для объяснения морфологической симметрии дендритных кристаллов снега предложил модель, которая пока не встретила серьезных возражений. Он задавал себе тот же вопрос, который упоминался раньше: «Как в ходе роста один луч кристалла может знать о судьбе остальных?» [18]. Маклаклан заметил, что вид регулярности, встречающийся у снежинок, — не редкость среди цветов у растений и деревьев, а также среди морских животных, у которых гормоны и нервы координируют развитие *живого* организма.

Маклаклан считает, что координирование роста шести лучей можно объяснить существованием термических и акустических стоячих волн в кристалле. По мере того как снежинка растет путем наслаивания молекул воды на первоначальный зародыш кристаллизации, она совершает тепловые колебания в температурном интервале 250–273 К. Движущиеся молекулы воды ударяют по зародышу, и некоторые отскакивают от него, а те, которые остаются, способствуют его росту. Разветвление происходит в местах с высокой концентрацией молекул воды. Если изначальный зародыш льда имеет гексагональную форму, показанную на рис. 2-38, а, и условия благоприятствуют росту дендритов, то шесть угловых позиций будут получать больше молекул воды и будут выделять больше скрытой теплоты кристаллизации, чем остальные участки. Развитие дендрита, вытекающее из подобных условий, показано на рис. 2-38, б. Следующая стадия развития снежинки — это образование нового набора дендритных ветвей (или лучей), которые определяются характером колебаний вдоль иглообразных лучей снежинки. Считается, что длинные иглы, показанные на рис. 2-38, в, состоят из совокупности молекул, которые соответствуют структуре льда. Молекулы совершают колебания, и распределение энергии между колебательными модами находится под влиянием граничных условий. Когда одна из игл становится «сильно перегруженной» в некотором месте, в ней индуцируются продольные колебания. В узловых точках таких колебаний будут выбрасываться дендритные ветви, которые оказываются равноудаленными, как показано на рис. 2-38, г–е. Как же стоячие волны в одной из ветвей взаимодействуют с себе подобными в других? Такое взаимодействие осуществляется через центральную часть снежинки, в которой сходятся все лучи и через которую проходит ось симметрии. Это место сочленения ретранслирует все частоты колебаний, индуцируя те же самые узлы во всех лучах. Таким образом, Маклаклан утверждает, что дендритное развитие идет идентично во всех ветвях и оно не зависит от какой-либо выбранной ветви, для которой произошло изменение условий.

Художественное описание красоты и симметрии снежинок дано в книге Т. Манна «Волшебная гора» [16]: «... И правда, маленькие,

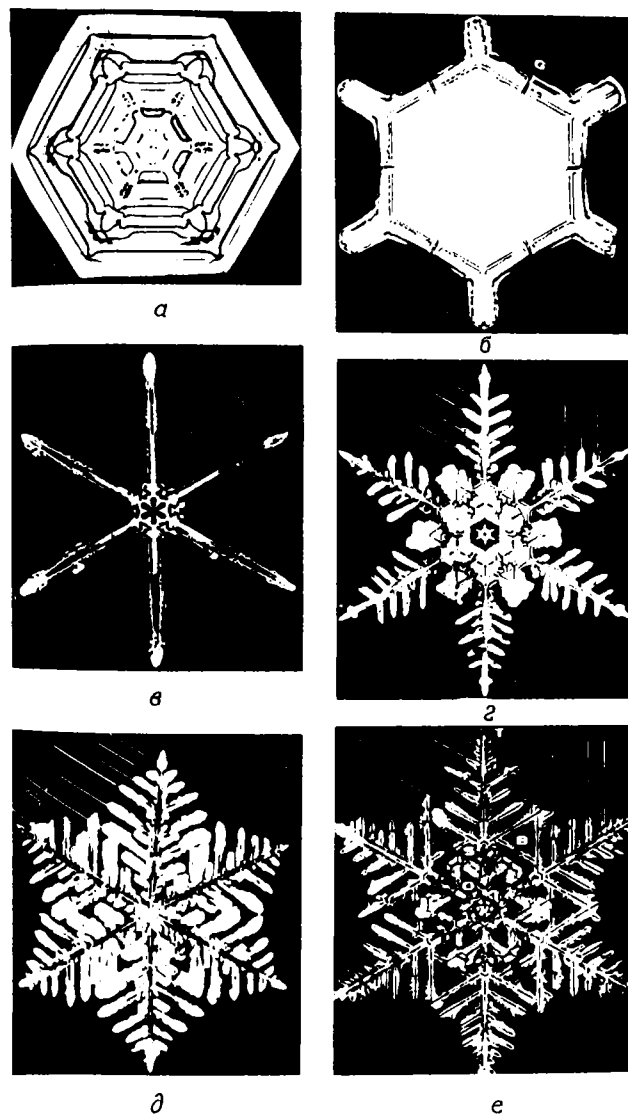


Рис. 2-38.

Иллюстрация согласованного роста (а–е) шести ветвей снежинки по Маклаклану [18], основанная на его теории стоячих волн. Фотографии снежинок взяты из коллекции Бентли [19].

беззвучные хлопья все гуще падали на горное плато. Ганс Касторп вышел из-под деревьев, протянул руку и глазами исследователя-дилетанта стал разглядывать хлопья, опустившиеся на его рукав. С виду это были бесформенные клочочки, но он уже не раз смотрел на им подобные через свое увеличительное стекло и отлично знал, из каких изящных, отчетливо сделанных крохотных драгоценностей они состояются – из подвесок, орденов звезд, бриллиантовых аграфов; роскошнее и тщательнее их не мог бы сработать самый искусный ювелир. Да, с этими пушинками, бременем ложившимися на деревья и устилавшими просторы, по которым он носился на лыжах, дело все-таки обстояло иначе, чем с детства ему привычным морским песком, который они напоминали: они, как известно, состояли не из мельчайших каменных крупинок, а из мириадов водяных частиц, в процессе замерзания откристаллизовавшихся в симметрическое многообразие, – частиц той неорганической субстанции, которая струится в жизненной плазме, в растениях, в человеческом теле, – и среди мириадов волшебных звездочек, с их недоступной зрению, не предназначенной для глаз человеческих, тайной микроскопией ни одна не была похожа на другую. Здесь наличествовала беспредельная изобретательность, нескончаемое рвение видоизменять, скрупулезно разрабатывать одну и ту же основную схему – равноостронний и равноугольный шестиугольник. Но каждое из этих студеной творений было в себе, безусловно, пропорционально, холодно симметрично, и в этом-то и заключалось нечто зловещее, антиорганическое, враждебное жизни; слишком они были симметричны, такую не могла быть предназначенная для жизни субстанция, ибо жизнь содрогается перед лицом этой точности, этой абсолютной правильности, воспринимает ее как смертоносное начало, как тайну самой смерти. И Гансу Касторпу показалось, что он понял, отчего древние зодчие, воздвигая храмы, сознательно, хотя и втихомолку, нарушали симметрию в распорядке колонн.

Холодность и безжизненность слишком высокой симметрии подобна красоте гексагональной симметрии кристалла снега, как это прекрасно выражено Т. Манном. М. Поляни [20] отмечал, что идеально упорядоченная окружающая среда не подходит для человеческого жилища, а кристаллографы Федоров и Бернал просто говорят, что «кристаллизация – это смерть» [21]*.

Интерес человека к снежинкам имеет долгую историю. Наиболее раннее зарегистрированное упоминание о формах снежинок восходит ко II в. до н. э. и относится к Китаю согласно Нидхему и Лю Чудьену [22].

* В этой связи уместно привести высказывание акад. Н. В. Белова, пытавшегося объяснить существование у некоторых живых организмов такого вида симметрии, который не встречается в мире кристаллов: «Можно думать, что пятимерная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы их «поймка» решеткой». – *Прим. перев.*

«Цветы растений и деревьев обычно имеют пять кончиков, а снежинки всегда шестиконечны...» — такое заявление было сделано еще в 135 г. до н. э. [23]. Число шесть во многих классических произведениях китайской литературы было символом воды [22]. Контраст между пятиконечностью форм растительного происхождения и шестиконечностью снежинок стал буквально общим местом в последующие столетия. Приведем еще одну из цитат, собранных Нидхемом и Лю Чудьеном [22] и имеющих отношение к нашей теме; она принадлежит врачу и относится к 1189 г.: «... причина вредности для людей персиков и абрикосов, зерна которых состоят из двух ядрышек, заключается в том, что, собственно говоря, цветы этих деревьев имеют пятиконечную форму, но если появляется симметрия шестого порядка, то в семенах возникает двойникование. Для растений и деревьев характерна симметрия пятого порядка, и только желтая ягода и снежинки отличаются гексагональностью. Это один из принципов Инь и Янь. Так, если двухъядерные персики и абрикосы с отклоняющейся от правила шестерной симметрией вредны, то это происходит из-за потери этими деревьями обычного признака».

Установление правильной симметрии снежинок и сравнение с другими формами было, безусловно, значительным достижением в Восточной Азии. Привлечение к рассуждению понятий Инь и Янь только показывает, какое важное значение придавалось подобным работам.

Следующий отрывок, датируемый XIII в. [22], может служить предвестником современных исследований по взаимосвязи форм снежинок с окружающей средой, т. е. с метеорологическими условиями: «Инь, включающий в себя Яня, порождает град, а Янь, включающий в себя Инья, порождает дождь со снегом. Когда снег становится шестиконечным, он превращается в кристаллы снега. Когда град становится трехконечным, он превращается в лед. Такая разница возникает из-за различий Инья и Яня».

Первые дошедшие до нас эскизы снежинок, сделанные в Европе, относятся к XVI в. и не отражают их гексагональной формы. Первым европейцем, отметившим гексагональную симметрию снежинок, стал Иоганн Кеплер. Он посвятил этому вопросу свой трактат на латинском языке под названием «О шестиугольных снежинках», опубликованный в 1611 г. [2]. К тому времени, когда Кеплер обратил внимание на снежинки, он уже открыл первые два закона движения планет и, следовательно, установил истинное строение солнечной системы. Кеплер исследовал идеальную форму снежинок, их симметрию и впервые поставил вопрос, не отражает ли она их внутреннее строение. Современные представления о существовании связи между внешним видом кристалла и его внутренней структурой излагаются в главе о кристаллах (гл. 9).

Декарт также занимался наблюдением кристаллов снега и увековечил их формы. Некоторые из его эскизов, выполненные в 1635 г., воспроизведены на рис. 2-39 [16]. Поскольку это были действительно первые рисунки снежинок, их следует считать настоящим достижением из-за

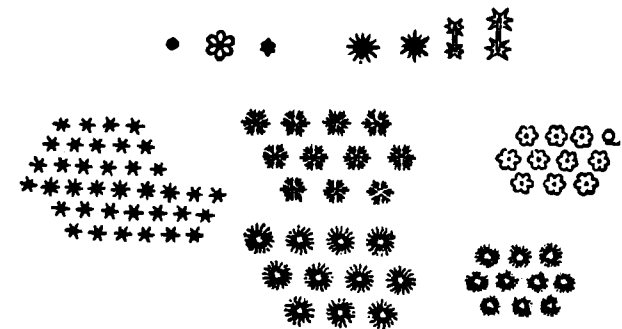


Рис. 2-39.

Рисунки снежинок, выполненные Декартом и взятые из книги [16]. Воспроизводится с разрешения.

того, что в них включены такие редкие разновидности, как гексагональный столбик, имеющий на обоих концах пластинки. В XVII в. произошли и другие события, которые можно рассматривать как важный вклад в данную область (см. [2, 16, 24]), включая наблюдения Гука, использовавшего в этих целях микроскоп. Несколькими исследователями было замечено существование разветвлений в кристаллах снега. Среди более поздних работ особенно важны наблюдения и зарисовки Скорсби (см. [25]). Некоторые из них воспроизведены на рис. 2-40. Скорсби, ставший впоследствии арктическим исследователем, сделал эти эскизы в своем вахтенном журнале в 1806 г. в возрасте 16 лет, когда он ехал с отцом к гринландским китобоям. Через несколько лет после выхода в свет работы Скорсби (1820 г.) японец Дои опубликовал серию великолепных эскизов; некоторые из них показаны на рис. 2-41.

В настоящее время имеются две основополагающие книги-альбома, в которых собраны микрофотографии снежинок. Бентли [19] посвятил свою жизнь фотографированию снежинок и создал коллекцию по крайней мере из 6 тысяч экземпляров. Около половины из них вошли в книгу, написанную им в соавторстве с Хамфризом [19]. Это наиболее известная книга о снежинках, и она, по-видимому, остается до сих пор непревзойденной. Микрофотографии Бентли бесконечное число раз воспроизводились в различных местах и иногда без указания их автора. Некоторые характерные примеры снежинок из этой коллекции приведены на рис. 2-42.

Накайя [16] сделал второй выдающийся вклад в эту область. Он зарегистрировал встречающиеся в природе кристаллы снега и классифицировал их; он также изучал их массу, скорость падения, электрические свойства, частоту появления и т. п. В дополнение к этому Накайя с сотрудниками разработал методы получения искусственных кристаллов снега. Им удалось найти условия для образования всех разновидностей снежинок. Некоторые результаты, полученные Накайя, даны ниже [16].

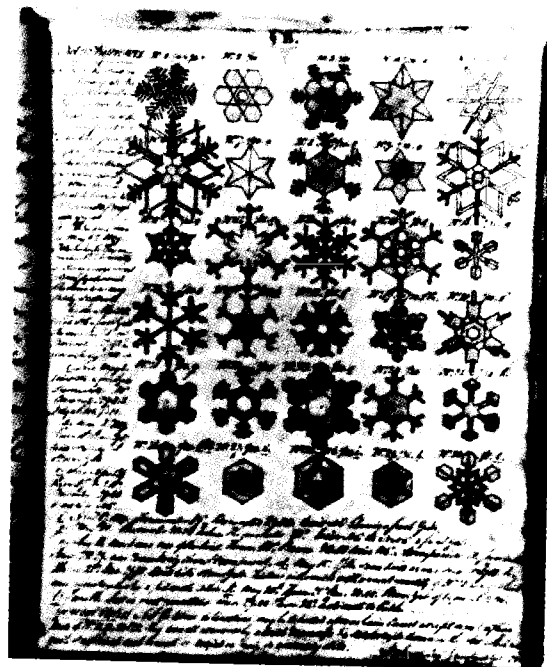


Рис. 2-40.
Зарисовки Скорсби в его вахтенном журнале (1806 г.), взятые из книги [25].
Воспроизводится с разрешения.

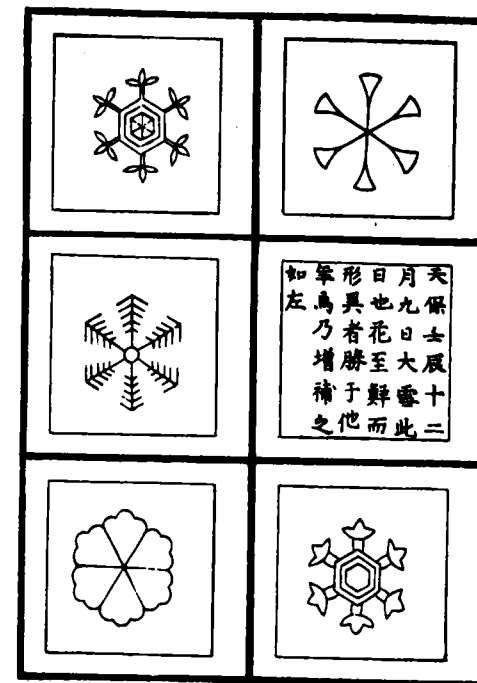


Рис. 2-41.
Эскизы снежинок, сделанные
Дои (1832 г.) и взятые из книги
[16]. Воспроизводится с разре-
шения.

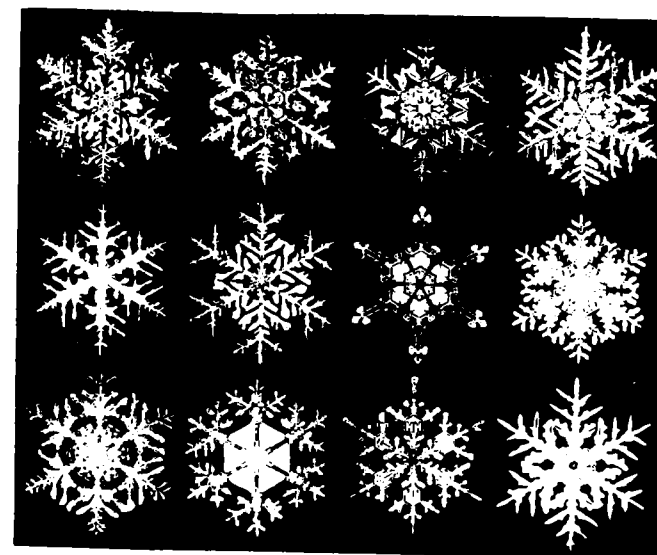


Рис. 2-42.
Микрофотографии снежинок, сделанные Бентли и взятые из книги [19].

Общая классификация кристаллов снега по Накайя приведена в табл. 2-1 и на рис. 2-43. Плоские гексагональные кристаллы являются самыми обычными и наиболее известными. Они же и будут описаны подробнее, следуя классификации Накайя.

Простая пластинка (P1a). Такая форма развивается при низкой степени пересыщения и когда температура ниже той, при которой образуются дендриты.

Лучи секторной формы (P1б) и широкие лучи (P1г). Оба этих вида являются промежуточными формами между простой пластинкой и дендритом.

Простая звезда (P1д). Это простейший дендрит с шестью прямыми лучами, расходящимися от центра.

Дендрит (древовидная форма) (P1е). Эта форма является развитием простой звезды, когда на главных ветвях появляются маленькие веточки. Ее также называют правильным дендритом.

Папоротникообразный (P1ж). В этой форме есть хорошо развитые веточки, расположенные параллельно друг другу.

Пластинка с веточками (P1в) или с дендритными продолжениями (P1и). Это комбинации пластинчатого вида и дендритных ветвей. Пластинчатая форма обычно развивается в высоких слоях атмосферы. Дендриты образуются по мере приближения кристаллов снега к поверхности земли. Появятся ли простые удлинения на углах пластинки или же разовьются большие дендриты, зависит от толщины атмосферного слоя и погодных условий.

Дендриты с пластинками (P1з). Это есть противоположность для пластинки с дендритными продолжениями (P1и), поскольку пластинки вырастают на концах шести дендритных ветвей.

Чтобы подчеркнуть симметрию $m \cdot 6 : m$ для снежинок, на рис. 2-44 приведен кристалл папоротникообразного вида. Его центральная часть является достаточно плотной и широкой, а по направлению к концам кристалл постепенно утончается.

Таблица 2-1. Общая классификация снежных кристаллов по Накайя [16]

Главная группа	Подгруппа	Типы
Игла (N)	1. Простая	а) Элементарная игла б) Пучок игл
	2. Комплекс	
Столбик (C)	1. Простой	а) Пирамида б) Пуля в) Шестигранный
	2. Комплекс	а) Пули б) Столбики

Главная группа	Подгруппа	Типы
Пластинка (P)	1. Правильная, плоская	а) Простая пластинка б) Лучи секторной формы в) Пластинка с простыми разветвлениями г) Широкие лучи д) Простая звезда е) Обычный дендрит ж) Папоротникообразная з) Звезда с пластинками на концах и) Пластинка с дендритными разветвлениями
	2. С неправильным числом лучей	а) Три луча б) Четыре луча в) Остальные
	3. 12 лучей	а) Папоротникообразная б) Широкие лучи
	4. Неправильной формы	Много вариантов
	5. Пространственная группа пластинчатых лучей	а) Пространственная шестиугольная б) Расходящаяся из центра («еж»)
Комплекс «столбик пластинка» (CP)	1. Столбик с пластинками на концах	а) Столбик с пластинками б) Столбик с дендритами в) Увенчанный столбик
	2. Пули с пластинками	а) Пули с пластинками
	3. Неправильной формы	б) Пули с дендритами
Столбчатые с расширенными боковыми гранями (S)		
Иней (R) кристаллы, выпадающие из облаков, слипшиеся частицы	1. Иней	
	2. Толстые пластинки	
	3. Крупнообразный	а) Шестиугольный б) Снежные зерна
	4. Снежная крупка	а) Шестиугольный б) Снежные зерна в) Конусообразный
Снежная частица неправильной формы (I)	1. Лед	
	2. Иней	
	3. Смесь	

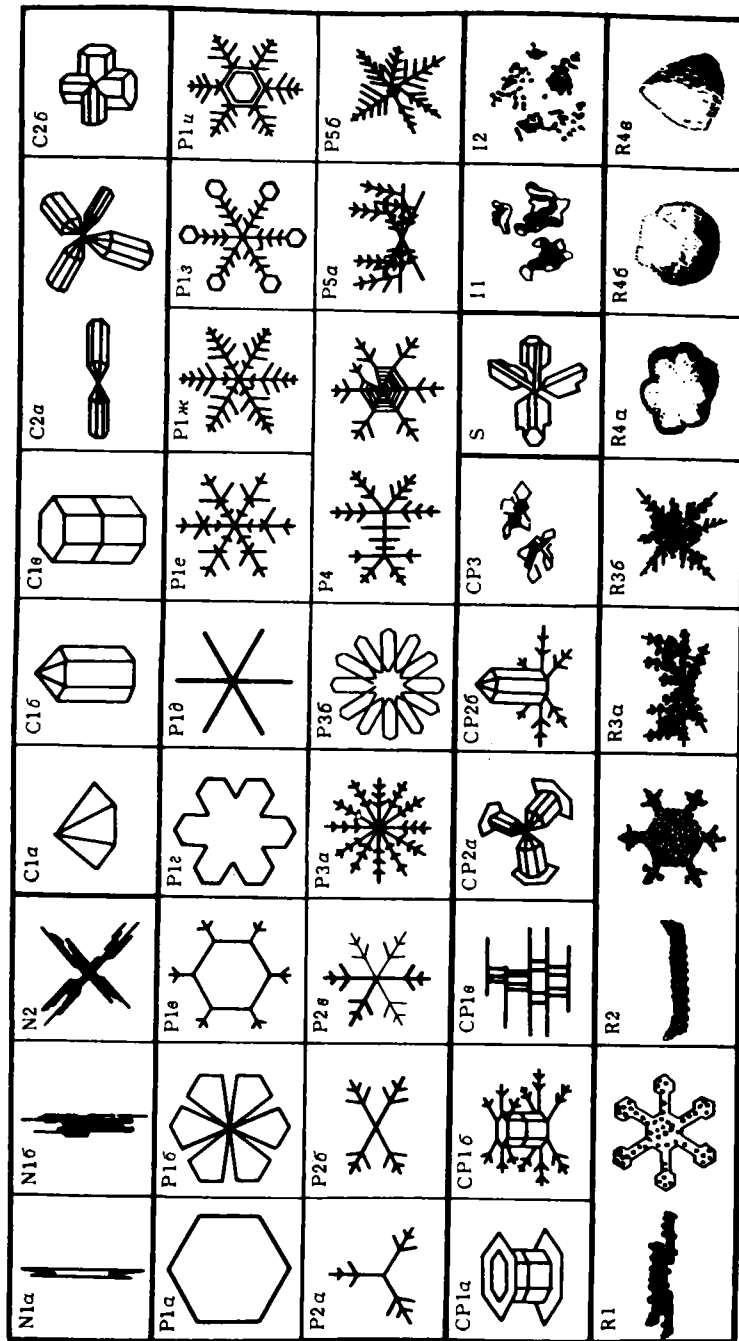


Рис. 2-43. Общая классификация снежинок по Накайя [16]. Воспроизводится с разрешения.

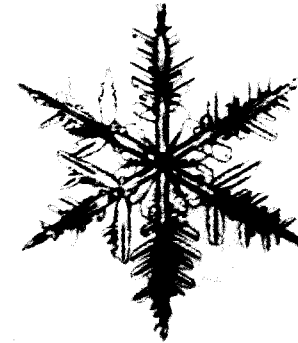


Рис. 2-44. Снежинка папоротникообразного вида по Накайя [16]. Воспроизводится с разрешения.

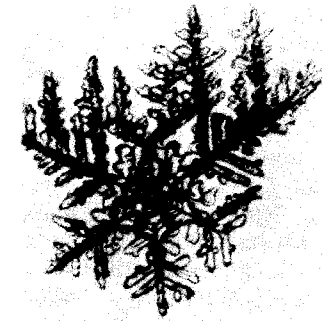


Рис. 2-45. Плохо сформированная, асимметричная снежинка по Накайя [16]. Воспроизводится с разрешения.

Важная роль работы Накайя состояла не только в том, что он изучал идеальную или близкую к идеальной форму снежинок; он также занимался и отклонениями от гексагональной симметрии. Разумеется, микроструктура на атомном уровне остается гексагональной, но морфология или внешний вид кристалла могут отклоняться от идеальной гексагональной симметрии. Накайя называет такие кристаллы *плохо сформированными* (неправильными) и утверждает, что именно эти асимметричные кристаллы могут быть более обычными, чем строго симметричные. Конечно, симметрию следует рассматривать с точки зрения степени симметричности. Ведь даже снежинки, которые выглядят наиболее симметричными, при тщательном рассмотрении обнаруживают небольшие различия в своих ветвях. На рис. 2-45 показана снежинка с ярко выраженной асимметрией, чье развитие, вероятно, было обусловлено неоднородностью окружающего ее водяного пара.

2.4. Инверсия

Какова симметрия молекулы 1,2-дибром-1,2-дихлорэтана, показанной на рис. 2-46? Очевидно, что у нее нет ни плоскости симметрии, ни поворотной оси. Однако каждая пара атомов одного вида в этой молекуле связана с другой, и это отмечено соединяющими их линиями, проходящими через середину центральной связи. Именно эта центральная точка является для данной молекулы единственным элементом симметрии, который называется центром симметрии или центром инверсии. Применение этого элемента симметрии приводит к обмену положениями атомов, или, в более общем виде, любых двух точек, расположенных на одинаковых расстояниях от центра и находящихся на

прямой линии, проходящей через него. Такой обмен положениями называется инверсией.

Инверсию можно также представить как последовательное применение двух простых элементов симметрии: оси второго порядка с зеркальным отражением в плоскости или наоборот. Для молекулы, изображенной на рис. 2-46, это можно было бы сделать, например, следующим образом: а) повернуть молекулу на 180° , воспользовавшись связью С—С как осью вращения, и б) применить отражение в плоскости, перпендикулярно проходящей через середину связи С—С; или же а) применить поворот вокруг оси второго порядка, проходящей перпендикулярно плоскости CCCCCl через середину связи С—С, а затем б) использовать плоскость CCCCCl в качестве плоскости симметрии. Эти операции схематически показаны на рис. 2-46, и в обоих случаях результаты инвариантны к порядку проведения указанных операций.

Параллелепипед, изображенный на рис. 2-47, — типичный пример тела, обладающего центром симметрии. Каждая вершина, грань, каждое ребро имеют свои аналоги, расположенные по другую сторону от центра инверсии. Если задано некоторое направление в виде линии или имеется выделенная часть некоторой грани, то центр симметрии меняет все

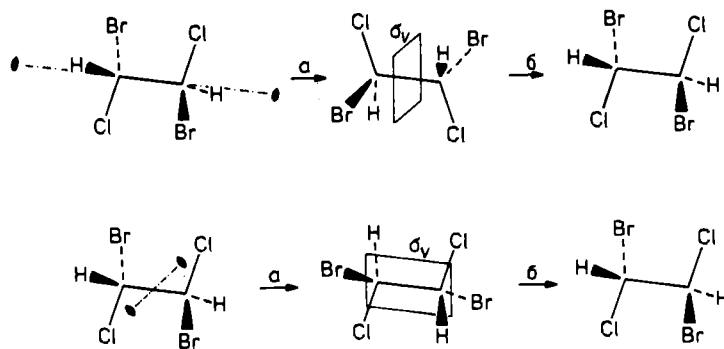
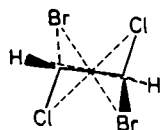


Рис. 2-46.

Молекула 1,2-дибром-1,2-дихлорэтана. Центр ее симметрии находится в середине связи С—С.

Инверсия эквивалентна последовательному применению операции поворота вокруг оси второго порядка и отражения в плоскости.

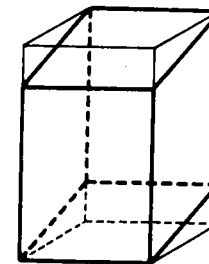


Рис. 2-47.

Параллелепипед — пример тела с центром симметрии.

направления на противоположные (инвертирует), и именно таким образом возникает линия-партнер или же часть грани.

Шар — это высокосимметричное тело, обладающее центром симметрии. Сопреженные области, расположенные на поверхности шара, связаны друг с другом операцией инверсии в центре симметрии. Географические следствия такой инверсии можно проиллюстрировать с помощью газетной статьи о Новой Зеландии, написанной Джеймсом Рестомом («Письма из Веллингтона. Там, где кончается радуга») [26]: «... Ничто здесь не напоминает то, к чему мы привыкли. Лето здесь с декабря по март. Оно теплее на Северном и холоднее на Южном острове. Вместо правосторонней системы движения здесь используется левосторонняя. Даже небо здесь другое — темно-синий бархат с созвездием Южный Крест, а рыбы обожают рыболовные крючки...» Столица Испании, Мадрид, приблизительно соответствует инверсии Веллингтона в Новой Зеландии.

Центр симметрии или инверсии обозначается в виде $\bar{1}$. Соответствующее комбинированное применение поворотной оси второго порядка вместе с плоскостью симметрии можно представить одним, более сложным, преобразованием симметрии. Такой элемент симметрии называется зеркально-поворотной осью второго порядка и обозначается как $\bar{2}$. Таким образом, $\bar{1} \equiv \bar{2}$.

Литературный пример инверсии заимствован нами из рассказа венгерского писателя Фридьеша Каринти под названием «То же самое в человеке» [27]. Приводимый ниже текст отредактирован: в оригинале два отрывка идут один за другим, а нами они сопоставлены параллельно. В рассказе имеются три действующих лица: Фокс — служащий конторы, Белла — возлюбленная Шандора, начальника Фокса. Ниже следуют тексты разговоров Беллы с Шандором и Шандора-начальника с Фоксом. Обозначения: Белла = Б, Фокс = Ф, Шандор/Начальник = Ш/Н.

Б. ...иногда я просто смотрю перед собой и ни о чем не думаю.

Ф. ...иногда я просто смотрю перед собой и ни о чем не думаю.

Ш/Н

Белла! Если бы только Вы знали, как Вы прекрасно выразили свое состояние...

Б. Иногда у меня возникает желание очутиться где-нибудь в другом месте, не там, где я. Я не знаю, где точно, но где-нибудь там, где я никогда не была.

Ш/Н

Белла, как это верно и как это замечательно. Как это Вы сказали? Я постараюсь запечатлеть это в моей памяти...

Б. Я думаю, что люди родились не для того, чем им приходится заниматься впоследствии.

...и это все на мои деньги? Вам лучше обратиться в сумасшедший дом, где имеют дело со случаями, подобными Вашему...

Ф. Иногда у меня возникает желание очутиться где-нибудь в другом месте, не там, где я. Я не знаю, где точно, но где-нибудь там, где я никогда не был.

Сумасшедший дом, сумасшедший дом — вот куда Вам надо.

Ф. Господин, я думаю, что люди родились не для того, чем им приходится заниматься впоследствии.

Ш/Н

Белла! Как это верно! И как изысканно сказано!

Б. (пытается наигранно вздохнуть).

Ш/Н

Белла, ... скажите мне, почему Вы вздохнули?

Б. Кто знает? Я и сама не знаю.

Ш/Н

Но я знаю, Белла, ... это был ответ на мой вопрос. После этого ответа для меня в наших отношениях все совершенно ясно. Я больше Вас не буду спрашивать. Я чувствую, что я Вас понимаю, и я восхищаюсь Вами. Я не хочу от Вас ничего. (Подходит все ближе и ближе к ней.) Б. (пятясь назад, она сталкивает одну из статуэток). О боже! Как я испугалась! Какая я неуклюжая!

(вставая) Кто знает? Вы сами не знаете? И Вы имеете наглость сказать все это мне прямо в лицо? Ну, хорошо, скоро Вы все узнаете, это Вам я говорю! (Он приближается, угрожающе размахивая скоросшивателем.)

Ф. (нервно отступая назад, сталкивает вторую статуэтку).

Ш/Н

(страстно) Неуклюжая? О нет, Белла, поверьте мне, в этом движении было так много от Вас, от Вашей задумчивости. Я любовался Вами в это время. (Целует ей руку.)

Идиот! Неуклюжий идиот! Разве Вы не видите? Разве Вам мало, что Вы ничего не сделали по работе, так Вы еще разбили вещь? Позвольте мне уведомить Вас, что Вы уволены с первого числа следующего месяца. Убирайтесь отсюда! (Бросает вслед Фоксу скоросшиватель.) Посылают же сюда таких глупцов, чтобы выводить меня из терпения!

Зеркально-поворотная ось второго порядка — простейшая из осей такого рода. Предмет, показанный на рис. 2-48, а, имеет зеркально-поворотную ось четвертого порядка. Его можно сделать из куска материала квадратной формы с вписанным наискосок квадратом. Образующие в результате этого уголки отогнуты поочередно вверх и вниз. Получающийся таким образом интересный предмет имеет ось 2, перпендикулярную плоскости квадрата и проходящую через его центр. Далее, поворот его на 90° относительно оси вращения с последующим отражением в плоскости квадрата приводит к самосовмещению. Эта сложная операция определяется как четверная зеркально-поворотная ось и обозначается как $\bar{4}$. Обобщая все выше сказанное, можно сделать вывод, что зеркально-поворотная ось $2n$ -го порядка эквивалентна следующим операциям: повороту на угол $(360/2n)^\circ$ и отражению в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Еще один пример — шестерной зеркально-поворотной оси, $\bar{6}$, — показана на рис. 2-48, б. Следует отметить, что у предметов, изображенных на рис. 2-48, могут быть зеркально-поворотные оси только четного порядка ($2n$).

Симметрия снежинки включает этот вид зеркально-поворотной оси. Очевидно, что снежинка обладает центром симметрии. Класс симметрии

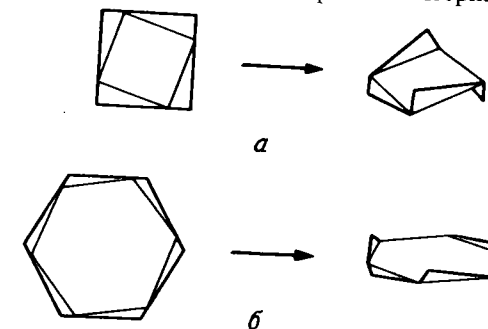


Рис. 2-48.

а — пример зеркально-поворотной симметрии четвертого порядка; б — пример зеркально-поворотной симметрии шестого порядка.

$m \cdot 6 : m$ содержит центр симметрии, возникающий в месте пересечения оси 6 и перпендикулярной ей плоскости симметрии. В общем случае для класса $m \cdot n : m$ с четным n точка пересечения поворотной оси n -го порядка с перпендикулярной плоскостью симметрии является всегда центром симметрии. В том же классе симметрии, но с нечетным n , центр симметрии отсутствует.

2.5. Особая точка и трансляционная симметрия

Центр квадрата — это единственная в своем роде точка, не имеющая себе эквивалента. Такая точка называется особой (сингулярной) точкой. Угловая точка (вершина) того же самого квадрата уже не является особой, так как операция симметрии воспроизводит ее, и в целом имеются четыре эквивалентных угла в квадрате.

На рис. 2-49 показан цилиндр. Его центр — особая точка, а все остальные точки, лежащие на оси вращения бесконечного порядка, не отличаются единственностью. Плоскость симметрии, перпендикулярная оси вращения, удваивает все точки, лежащие на оси, за исключением ее центра.

Если в квадрате произвольно выбрать одну точку, то у нее будет 7 эквивалентных партнеров вследствие операций симметрии, проделанных с квадратом и показанных на рис. 2-50. В целом окажется 8 эквивалентных точек. Если же выбранная точка совпадает с одной из вершин квадрата, то число эквивалентных позиций равно четырем. Ход рассуждений не меняется, если выбранная точка попадает на одну из осей симметрии квадрата. Кратность угловой точки в квадрате, а также любой точки, лежащей на оси симметрии, равна двум. Произведение числа эквивалентных точек и их кратности постоянно (например, для квадрата оно равно 8). Наконец, если выбранная точка совпадает с центром квадрата, то число эквивалентных позиций равно единице, а кратность — восьми.

В асимметричной фигуре каждая точка является особой с кратностью, равной единице.

Классы симметрии, характеризующие геометрические фигуры или предметы, которые имеют хотя бы одну особую точку, называются

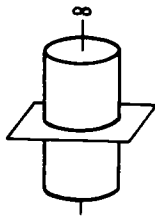


Рис. 2-49.
Центр цилиндра является особой точкой.

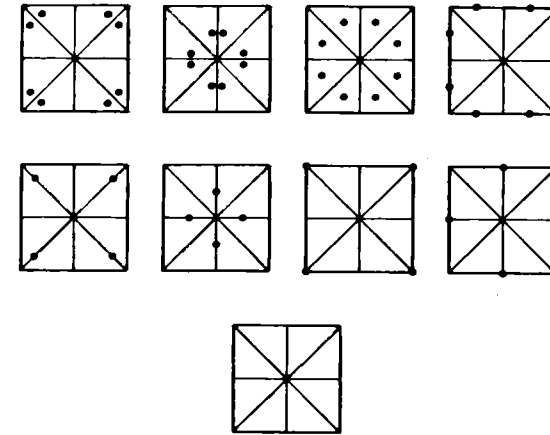
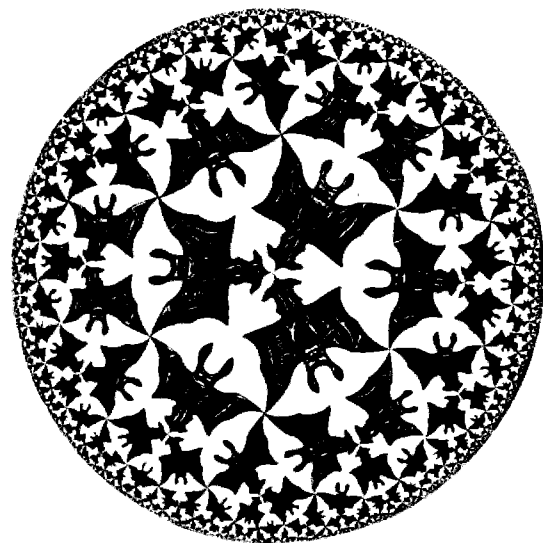
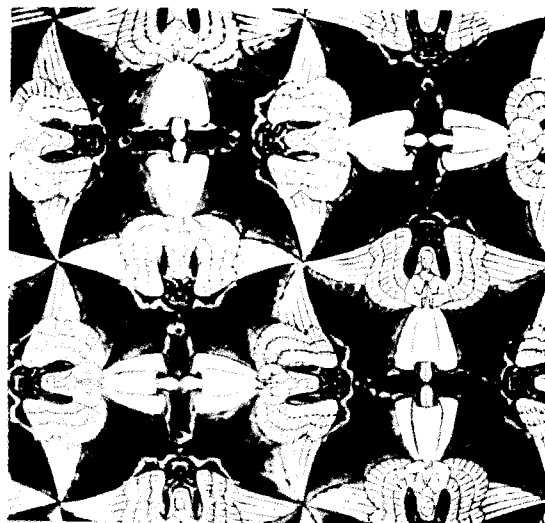


Рис. 2-50.
Особая точка и кратность точек в квадрате.

точечными группами. Точечная группа рисунка Эшера, воспроизводимого на рис. 2-51, *a*, соответствует классу симметрии $3 \cdot m$. На рисунке изображены ангелы и летучие мыши, размеры которых постепенно меняются. В центре находится особая точка. Другая работа Эшера показана на рис. 2-51, *б*. На нем тоже изображены ангелы и летучие мыши, но размеры их одинаковы. Если допустить, что этот фрагмент является только частью бесконечно продолжающегося рисунка, то на нем нет особой точки. Допущение о бесконечной длине рисунка выглядит достаточно естественным ввиду его периодичности. В отличие от этого предыдущий рисунок ограничен окружностью. Отсутствие особой точки приводит к закономерности, выражающейся в бесконечной повторяемости, которая характерна для трансляционной симметрии. Данный вид симметрии не совместим с существованием особой точки, но уживается с наличием особой линии или плоскости. Классы симметрии, характеризующие системы с трансляционной симметрией, называются пространственными группами. Одномерные пространственные группы описывают симметрию, включающую бесконечное повторение или периодичность в одном направлении; для описания периодичности в двух и трех направлениях существуют дву- и трехмерные пространственные группы. Рис. 2-52 и табл. 2-2 суммируют случаи, возникающие при рассмотрении размерности пространства и периодичности. Используемая здесь номенклатура несколько несогласованна и напоминает классическое произведение Эбботта «Флатландия» [29].



a



б

Рис. 2-51.

а – М. Эшер: «Круговой предел IV». Collection Haags Gemeentemuseum – The Hague. Воспроизводится с разрешения. © M. C. Escher Heirs c/o Cordon Art – Baarn – Holland; б – М. Эшер: «Ангелы и летучие мыши» [28]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов.

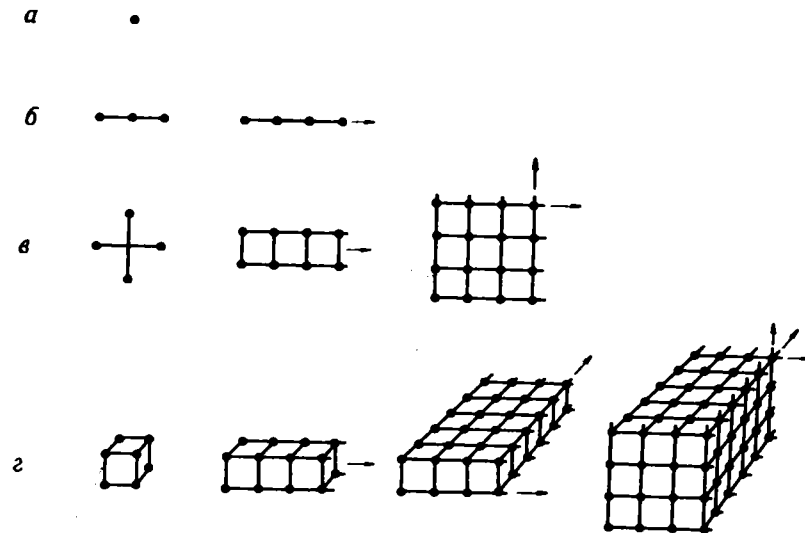


Рис. 2-52.

Размерность и периодичность в точечных и пространственных группах. Этот рисунок соответствует табл. 2-2.

а – Пойнтландия; б – Лайнландия; в – Флатландия; г – Спейсландия.

Таблица 2-2. Размерность (m) и периодичность (n) группы симметрии G_n^m по Энгельгардту [30]

Периодичность $\rightarrow$ Размерность $\downarrow$	$n = 0$ (нет периодичности)	$n = 1$ (периодичность в одном направлении)	$n = 2$ (периодичность в двух направлениях)	$n = 3$ (периодичность в трех направлениях)
$m = 0$ Безразмерный	G_0^0			
$m = 1$ Одномерный	G_1^1	G_1^1		
$m = 2$ Двумерный	G_2^2	G_2^1	G_2^2	
$m = 3$ Трехмерный	G_3^3	G_3^1	G_3^2	G_3^3

2.6. Полярность

Прямая линия считается полярной, если есть возможность различить ее два направления; плоскость также полярна, если две ее поверхности неэквивалентны. Разумеется, такое определение полярности не имеет

ничего общего с разделением противоположных электрических зарядов. Полярная линия имеет «голову» и «хвост», а полярная плоскость – «лицевую» и «оборотную» стороны. Так, вертикальная линия по отношению к поверхности Земли полярна, если учитывать направление силы тяготения, а лист бумаги, окрашенный с одной стороны, полярна по отношению к цвету.

Ось полярна, если два ее конца не совпадают в результате преобразований симметрии, свойственных группе симметрии данной фигуры. Аналогичное определение применимо к двум сторонам полярной плоскости.

Если группа симметрии включает центр симметрии, то полярность исключается. Как было уже показано (см., например, рис. 2-47), в центросимметричной фигуре направленная линия или направленная часть грани меняет свое направление при инверсии. Если же центр симметрии отсутствует, то по крайней мере одна направленная линия или грань не смогут иметь своих партнеров с противоположным направлением.

Важное значение полярных осей можно продемонстрировать, например, с помощью морфологии кристаллов. Недавно Кертин и Пол [31] суммировали те химические следствия, которые возникают из-за существования полярных осей в органической кристаллохимии. Мы позаимствуем у этих авторов несколько примеров. На рис. 2-53, *a* показаны два центросимметричных кристалла ацетанилида. В обоих образцах грани существуют в виде параллельных пар. В отличие от этого кристалл *n*-хлорацетанилида, показанный на рис. 2-53, *б*, нецентросимметричен, и некоторые из его граней не имеют параллельных аналогов на противоположной стороне кристалла. Этот кристалл имеет полярную ось в направлении максимальной вытянутости кристалла.

Различия в морфологической симметрии кристаллов ацетанилида и *n*-хлорацетанилида проистекают из их внутренней структуры, которая характеризуется разным расположением молекул, показанным на рис. 2-54, *a, б* [31]. Молекулы ацетанилида встречаются парами, и обе

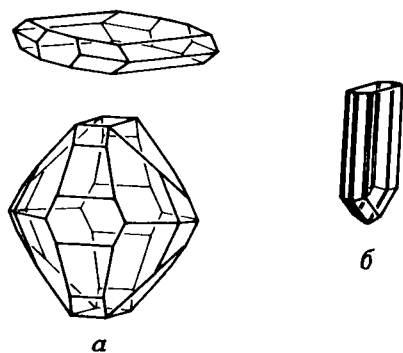


Рис. 2-53.

a – центросимметричные ромбические бипирамидальные кристаллы ацетанилида (взято из Химической кристаллографии Грота [32]); *б* – нецентросимметричный ромбический пирамидальный кристалл *n*-хлорацетанилида (взято из Химической кристаллографии Грота [32]).

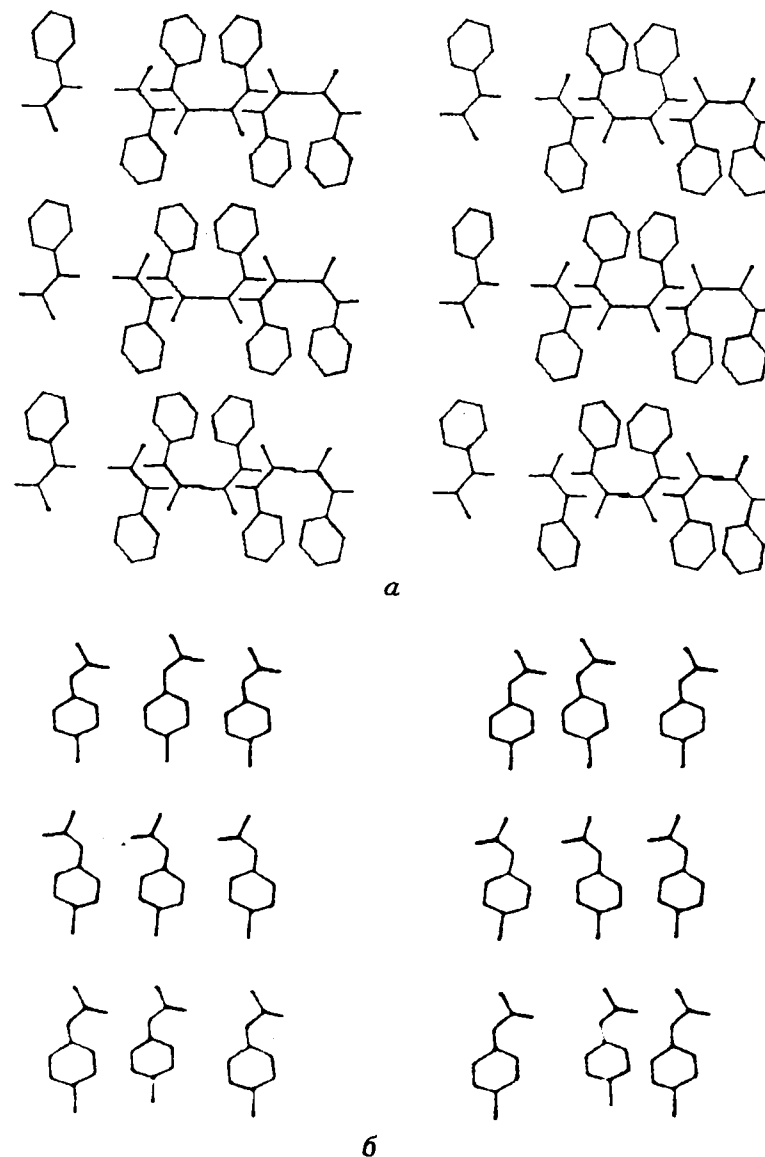
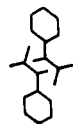


Рис. 2-54.

a – центросимметричное расположение молекул ацетанилида в кристалле, приводящее к центросимметричному строению самого кристалла. Воспроизводится с разрешения Кертина и Пола [31]. © 1981 American Chemical Society; *б* – ориентация типа «голова – хвост» молекул *n*-хлорацетанилида, приводящая к появлению в кристалле полярной оси. Воспроизводится с разрешения Кертина и Пола [31]. © 1981 American Chemical Society.

молекулы в каждой паре связаны центром инверсии.



В отличие от этого все молекулы *n*-хлорацетанилида ориентированы в одном направлении.

Даже очень простые молекулы могут образовывать полярные кристаллы. Например, в полярном кристалле, состоящем из двухатомных молекул АВ, ось этих молекул будет преимущественно ориентирована вдоль полярного направления кристалла, а не перпендикулярно ему. Далее, поскольку в кристалле имеется повторяющийся мотив АВ АВ... для присутствия полярной оси в таком кристалле необходимо, чтобы расстояния между атомом А и двумя соседними атомами В были неодинаковы, т. е.

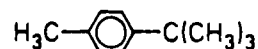
АВ

АВ

АВ...

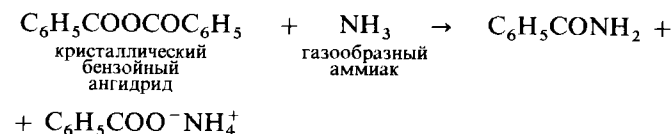
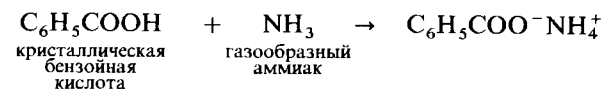
Кертин и Пол дают описание такой ситуации с точки зрения «микроскопического» путешественника, перемещающегося вдоль этой цепочки атомов. Такой наблюдатель способен различать направление своего движения благодаря разнице в расстояниях между атомами. Так, двигаясь в одном направлении, всегда находишь большее расстояние от атома В к атому А и меньшее расстояние от атома А к атому В; обратное утверждение справедливо для движения в противоположном направлении.

Рассматриваемой молекуле совсем необязательно иметь большой дипольный момент, чтобы образовывать полярные кристаллы. Кертин и Пол приводят в качестве примера почти «неполярную» молекулу 1-*трет*-бутил-4-метилбензола



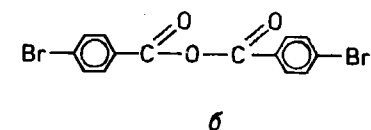
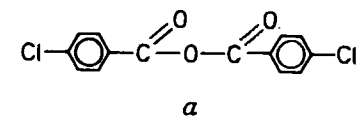
Это вещество образует полярный кристалл, на одном конце которого находятся метильные группы, а на другом — *трет*-бутильные. Пока нет полной ясности, почему некоторые классы веществ дают предпочтительно полярные кристаллы, в то время как другие, со сходными характеристиками, таким свойством не обладают. Например, ароматические соединения с определенными функциональными группами (скажем, аминогруппа) чаще образуют полярные кристаллы, чем аналогичные соединения, но с другими группами (такими, как карбоксильная). Производные бензола с *мета*-замещением чаще образуют полярные кристаллы, чем *орто*- и *пара*-замещенные. Иногда полярная ось молекулы ориентирована почти перпендикулярно полярной оси кристалла, и только небольшая составляющая молекулярной полярности вносит свой вклад в полярность кристалла.

Полярность кристалла может иметь важные последствия с точки зрения реакционной способности. В реакциях типа твердое тело — газ полярность кристалла, например, может быть источником существенной анизотропии. Так, в реакциях



Пол и Кертин [33] заметили, что газ взаимодействует с боковыми поверхностями кристалла, а не с хорошо развитыми верхними гранями. Оказалось, что эти верхние грани в основном заняты ароматическими кольцами, а кислотные и ангидридные группы расположены по бокам кристалла.

Кертин и Пол [31] приводят еще один любопытный пример сравнения реакций того же типа. В роли газа опять фигурирует аммиак. В одном случае твердым телом является центросимметричный кристалл *n*-хлорбензойного ангидрида (а), а в другом — нецентросимметричный кристалл *n*-бромбензойного ангидрида (б):



Упаковки молекул в обоих кристаллах показаны на рис. 2-55, следуя Кертину и Полу [31]. Реакция с центросимметричным хлорным производным равномерно протекает по всем сторонам кристалла, за исключением верхней грани, на которую выходят *n*-хлорфенильные группы. В случае же полярных кристаллов *n*-бромбензойного ангидрида, которые имеют другой внешний вид (рис. 2-56) при тождестве внутреннего строения, ситуация совершенно меняется. На фотографиях кристаллов, вступивших в реакцию и показанных на рис. 2-56, полярная ось направлена вертикально. Бросается в глаза то, что реакция протекает предпочтительно только на одном конце выделенного направления, а не на обоих; ничего подобного не замечено в случае *n*-хлорпроизводного. Кроме того, для *n*-бромпроизводного заметно меньшее протекание

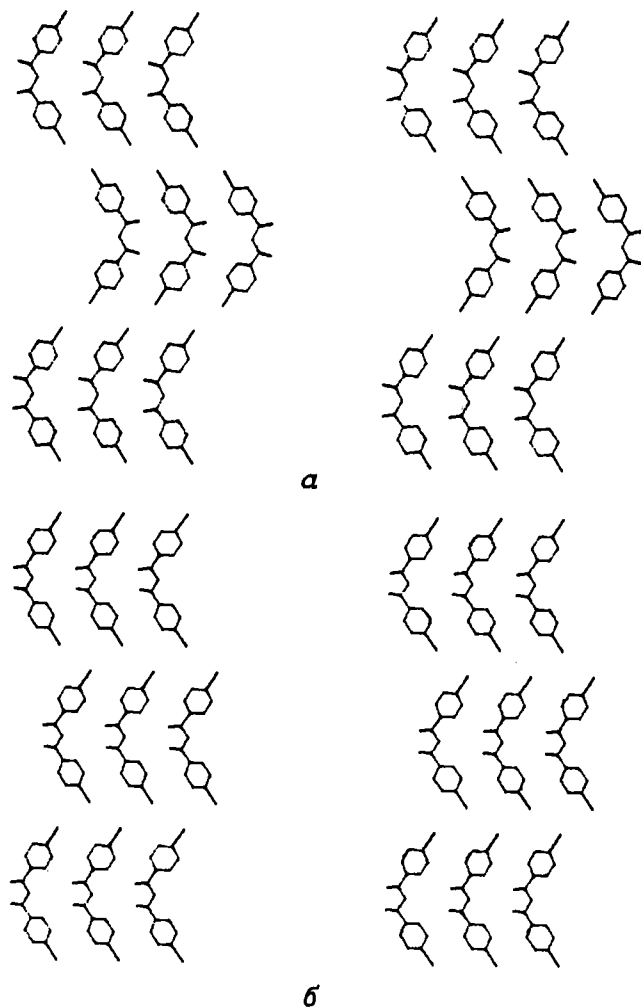


Рис. 2-55.

а – расположение молекул в центросимметричном кристалле *m*-хлорбензойного ангидрида. Воспроизводится с разрешения Кертина и Пола [31]. © 1981 American Chemical Society; б – расположение молекул в нецентросимметричном кристалле *m*-бромбензойного ангидрида. Воспроизводится с разрешения Кертина и Пола [31]. © 1981 American Chemical Society.

реакции на боковых гранях кристалла, чем в случае хлорного аналога, что нельзя непосредственно связать с явлением полярности [34].

Было высказано предположение [35], что даже вещества, обычно кристаллизующиеся в центросимметричные кристаллы, при наложении

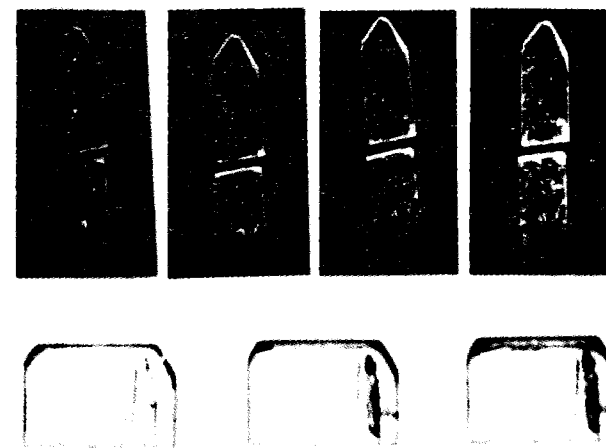


Рис. 2-56.

Реакция кристаллов полярного *m*-бромбензойного ангидрида с газообразным аммиаком. Кристаллы вытянуты вдоль полярной оси. Воспроизводится с разрешения авторов работы [34]. © 1981 American Chemical Society.

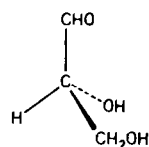
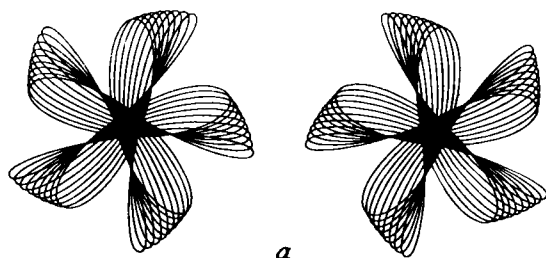
на них электрического поля в процессе кристаллизации способны образовывать полярные кристаллы. Подобные попытки не увенчались успехом в случае *m*-хлорбензойного ангидрида, но для других соединений такой подход оказался эффективным.

2.7. Хиральность

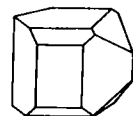
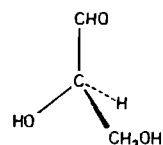
Можно привести много примеров из живого и неживого мира, когда сами предметы не имеют плоскостей симметрии, но объединены в пары с помощью плоскости симметрии так, что их зеркальные отображения не совместимы друг с другом. На рис. 2-57 в качестве примера показаны пара розеток, музыкальная фраза Баха, взятая из его произведения «Искусство фуги», пара молекул и пара кристаллов.

У. Томпсон, лорд Келвин, писал [36]: «Я называю фигуру или совокупность точек «хиральными» и считаю, что они обладают свойством «хиральности», если их зеркальные отражения, выполненные абсолютно точно, не могут совместиться друг с другом». Он также назвал однотипные предметы «гомохиральными» в отличие от «гетерохиральных» предметов, обладающих противоположными признаками. Самым обычным примером гетерохиральности служат руки. Действительно, сам термин «хиральность» происходит от греческого слова *χείρ*, что значит рука. На рис. 2-58 и 2-59 показаны гетеро- и гомохиральные пары рук.

Хиральный предмет и его зеркальное отражение энантиоморфны, а



a



2

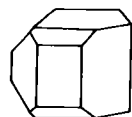


Рис. 2-57.

a – две розетки, имеющие поворотную ось пятого порядка. Каждая из них не имеет плоскости симметрии, но они связаны друг с другом плоскостью зеркального отражения; *б* – И. С. Бах: «Искусство фуги», Конtrapункт XVIII, отрывок; *в* – молекулы глициринового альдегида; *г* – кристаллы винной кислоты.



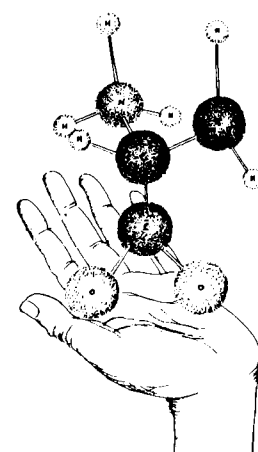
a



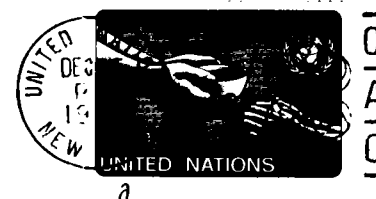
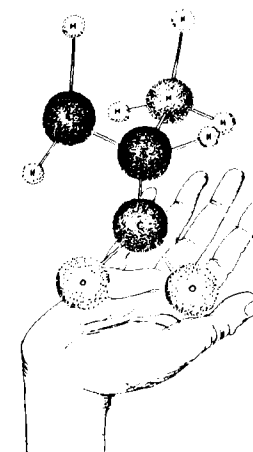
б



в



г



д

Рис. 2-58.

Гетерохиральные пары рук.

a – Альбрехт Дюрер: «Руки молящегося». Коллекция графики Альбертина, Вена. Воспроизводится с разрешения; *б* – могила на еврейском кладбище в Праге. Фото авторов; *в* – Вера Секеи: «Я хочу быть любимой». Литературный музей Петёфи, Будапешт. Воспроизводится с разрешения; *г* – иллюстрация из книги, в которой обсуждается возможность существования жизни вне Земли [37]. Воспроизводится с разрешения Р. Н. Брэйсвелла; *д* – марка ООН, посвященная «Всемирной продовольственной программе».



Рис. 2-59.
Гомохиральная пара рук: две правые руки на почтовой марке США.

сами они являются энантиомерами по отношению друг к другу. Луи Пастер был первым, кто предположил наличие хиральности у молекул. В своем знаменитом эксперименте 1848 г. он перекристаллизовал соль винной кислоты, получив два вида кристалликов, являвшихся зеркальными двойниками. Они имели идентичный химический состав, но различались по оптической активности. Один вид кристаллов был левовращающим (обозначается L от слова laevo), а другой — правовращающим (D от слова dextro). Поскольку в то время истинная абсолютная конфигурация молекул не могла быть установлена, использовалась произвольно выбранная номенклатура, которая впоследствии, к счастью, оказалась правильной. Если молекула или кристалл хиральны, то они обязательно должны быть оптически активны. Однако обратное утверждение не имеет места. В самом деле, известны незнантиоморфные классы кристаллов, которые проявляют оптическую активность.

Уайт [38] расширил определение хиральности: «Трехмерные образования» (совокупности точек, структуры, перемещения и другие процессы), обладающие несовместимыми зеркальными отражениями, называются хиральными. Хиральный процесс состоит из последовательных состояний, каждое из которых хирально. Два важных класса хиральных форм состоят из винтов и гаек. Винты бывают коническими и цилиндрическими, и построены они относительно своей оси, т. е. прямой линии. В качестве примера на рис. 2-60 показаны левая и правая пространственные спирали. С другой стороны, основой в конструкции гайки является ее центр. Примерами могут служить хиральные молекулы, обладающие точечной группой симметрии.

С точки зрения молекул и кристаллов лево- и правосторонность по сути эквивалентны*. Интересный обзор общей научной проблемы «лево-право» написан Гарднером [39]. Различие между левым и правым имеет также существенное дополнительное значение в области социологии, политики и психологии (см., например, книгу Вейля [10]).

* Указанная эквивалентность имеет гораздо более широкое значение, чем только в применении к молекулам и кристаллам. В частности, это проявляется в так называемой «проблеме Озма» (термин введен М. Гарднером, о котором авторы упоминают ниже). Популярное изложение этой проблемы можно найти в книге Л. В. Тарасова «Этот удивительно симметричный мир» (М.: Просвещение, 1982). *Прим. перев.*

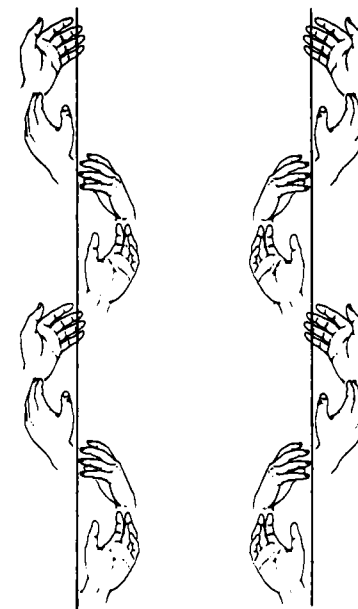


Рис. 2-60.
Примеры лево- и правосторонних спиралей [40]. Воспроизводится с разрешения. © 1981 by the Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, CA.

Отметим, что к ребенку-левше относятся по-разному в различных частях света. На рис. 2-61 показана аудитория в Университете шт. Коннектикут, оборудованная различными (гомо- и гетерохиральными) стульями с подставками для студентов, пишущих как правой, так и левой рукой. В прежнее время в том же самом университете аудитория была оборудована только для тех, кто пишет правой рукой (рис. 2-62).



Рис. 2-61.
Аудитория в Университете шт. Коннектикут, оборудованная гомо- и гетерохиральными стульями с подставками для студентов, пишущих как правой, так и левой рукой. Фото авторов.



Рис. 2-62.
Старая аудитория, оборудованная стульями с подставками только для студентов, пишущих правой рукой. Фото авторов.

2.7.1. Асимметрия и диссимметрия

Простейшие хиральные молекулы – это те, в которых атом углерода имеет четыре различных лиганда, т.е. атомы или группы атомов, находящиеся в вершинах тетраэдра. Все аминокислоты, встречающиеся в природе, хиральные, за исключением глицина.

Иногда в литературе (см., например, [41]) различают симметрические преобразования первого и второго рода. Операции первого рода также называют четными операциями. Например, операция идентичности эквивалентна двум последовательным отражениям в плоскости симметрии. Это есть четная операция, или операция первого рода. Простое вращение также относится к операциям первого рода. Поворот с зеркальным отражением приводит к появлению левых и правых составляющих, и это будет операция второго рода. Простое отражение – тоже операция второго рода, так как ее можно представить в виде зеркально-поворотной операции вокруг оси первого порядка. Простое отражение связано с существованием в фигуре двух энантиоморфных компонент. Некоторые простые примеры, заимствованные у Шубникова [41], приведены на рис. 2-63. В соответствии с вышеупомянутым определением хиральность характеризуется отсутствием элементов симметрии второго рода.

Более четверти века назад Шубников [41] отметил, что в литературе часто наблюдается путаница при употреблении терминов «асимметрия» и «диссимметрия». К сожалению, такая путаница пока еще продолжает существовать. Шубников правильно отметил, что научный смысл этих терминов целиком согласуется с грамматикой этих слов: асимметрия означает отсутствие симметрии, а диссимметрия – расстройство симметрии. Термин «диссимметрия» впервые был использован Пастером для обозначения отсутствия в фигуре элементов симметрии второго рода. В соответствии с этим диссимметрия не исключает присутствия

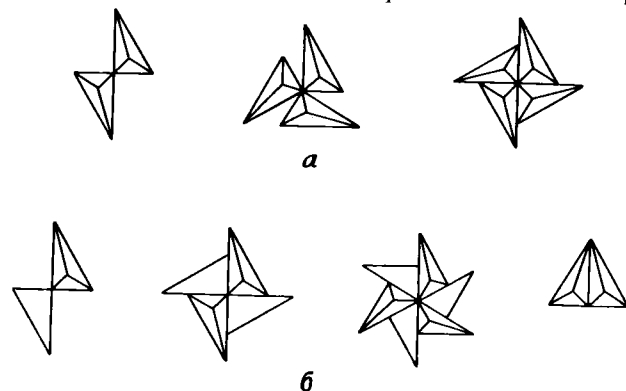


Рис. 2-63.
Примеры операций симметрии первого (а) и второго (б) рода по Шубникову [41].

элементов симметрии первого рода. Пьер Кюри применял термин «диссимметрия» в более широком смысле. Он называл кристалл диссимметрическим в случае отсутствия в нем тех элементов симметрии, от которых зависит существование определенных физических свойств. Говоря словами самого Кюри [42], «диссимметрия создает явление». Таким образом, данное явление существует, и оно наблюдается именно благодаря диссимметрии, т.е. отсутствию некоторых элементов симметрии. Далее Шубников называет диссимметрию *выпадением* тех или иных элементов симметрии из *данной* группы. Он утверждает, что имеет смысл говорить об отсутствии элементов симметрии лишь тогда, когда они где-то присутствуют.

Таким образом, с точки зрения хиральности любая асимметричная фигура хиральна, но асимметрия не является необходимым условием хиральности. Все диссимметричные фигуры также хиральны, если диссимметрия вызвана отсутствием элементов симметрии второго рода. В этом смысле диссимметрия – синоним хиральности.

Совокупность молекул может быть ахиральной по одной из двух причин: либо все имеющиеся молекулы ахиральны, либо существуют два вида энантиомеров, взятых в одинаковых количествах. Химические реакции между ахиральными молекулами дают ахиральные продукты. Это опять означает, что либо все молекулы продукта могут быть ахиральными, либо два вида хиральных молекул получаются в одинаковых количествах. Из ахиральных растворов иногда могут получаться хиральные кристаллы. Когда такое случается, два энантиомера образуются приблизительно в одинаковых количествах, как это наблюдал Пастер. Кристаллы кварца – пример хиральности в неорганической химии (рис. 2-64). Приблизительно одинаковое количество зеркальных двойников выкристалливывается из ахирального расплава кремнезема.

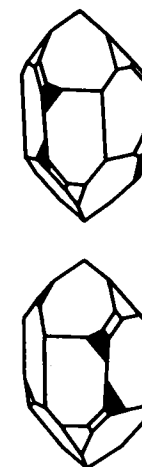


Рис. 2-64.
Кристаллы кварца.

2.7.2. Связь с происхождением жизни

Ситуация, которая сложилась в живой природе, не имеет аналогий. Живые организмы содержат большое количество хиральных составных частей, но только L-аминокислоты входят в состав белков и только D-нуклеотиды находятся в нуклеиновых кислотах. Это происходит несмотря на то что энергия обоих энантиомеров одинакова и их образование имеет равную вероятность в ахиральном окружении. Тем не менее только один из них встречается в природе, и конкретные энантиомеры, характерные для жизненных процессов, одинаковы у людей, животных, растений и микроорганизмов. Природа этого явления — одна из величайших загадок, составляющих (по Прелогу [44]) предмет молекулярной теологии. Эта проблема долгое время интриговала всех, кто занимался вопросом о происхождении жизни на молекулярном уровне (см., например, [8, 43]). На самом деле здесь можно выделить два вопроса. Первый из них таков: почему все аминокислоты в белках имеют одинаковые L-конфигурации или почему все компоненты нуклеиновых кислот, т.е. нуклеотиды, имеют одинаковые D-конфигурации? Второй, более интригующий, вопрос звучит так: почему именно L-конфигурация в аминокислотах и D-конфигурация в нуклеотидах характерны для всего живого? В настоящее время на этот вопрос невозможно дать удовлетворительный ответ.

По Прелогу [44], возможное объяснение состоит в том, что возникновение жизни было чрезвычайно маловероятным событием, случившимся только однажды. Тогда мы можем допустить, что, если на некоторой отдаленной планете имеются живые существа, подобные нашим, их молекулярная структура, возможно, является зеркальным двойником того, что есть на Земле. На молекулярном уровне у нас нет сведений о том, почему живые организмы предпочитают один вид хиральности другому. Однако такие причины могут существовать на уровне атомных ядер. Существует громадное число книг по нарушению аналогий на ядерном уровне (см., например, [39]). Конечно, после того как первоначальный выбор уже сделан, его последствия должны быть рассмотрены в рамках первого вопроса. Однако факт остается фактом, и хиральность весьма тесно связана с жизнью. В свою очередь это означает, что по крайней мере диссимметрия и, возможно, асимметрия являются фундаментальными характеристиками живой материи.

Хотя Пастер и верил, что процессы, протекающие в живой и неживой природе, разделяет пропасть, он все-таки приписывал асимметрию живой материи не «жизненной силе», а асимметричному строению Вселенной. Пастер был склонен думать, что жизнь, как она нам представляется, должна быть следствием диссимметрии Вселенной [45].

Возвращаясь к первому вопросу, отметим, что Оргел [8] предлагает сравнить строение ДНК с винтовой лестницей. Правильная двойная спираль правовинтовой ДНК состоит из D-нуклеотидов. С другой стороны, если бы двойная спираль ДНК была построена из L-нуклеотидов, то она была бы левовинтовой. Обе эти спирали можно представить

в виде право- и левовинтовых лестниц соответственно. Эти две структуры могут выполнять полезные функции. Однако двойная спираль ДНК, содержащая как D-, так и L-нуклеотиды, не могла бы вообще иметь истинно спиральную форму, так как при этом менялось бы направление закручивания. Это явление Оргел поясняет на примере аналогичной винтовой лестницы, показанной на рис. 2-65.

Если каждую составную часть сложной системы заменить на ее зеркальный образ, то получится зеркальное изображение всей первоначальной системы. Однако если только *некоторые* части сложной системы заменяются на их зеркальные двойники, то в результате возникает хаос. Химические системы, являющиеся точными зеркальными двойниками, ведут себя идентично, а системы только с частичной заменой имеют совершенно различные химические свойства. Если, например, в природе существует фермент, состоящий из L-аминокислот и синтезирующий D-нуклеотид, то соответствующий искусственный фермент, полученный из D-аминокислот, будет синтезировать L-нуклеотид. В то же время соответствующий полипептид, содержащий как D-, так и L-аминокислоты, видимо, не будет обладать ферментативной активностью.

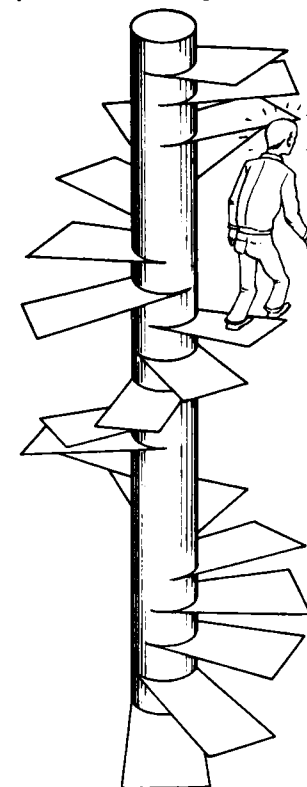
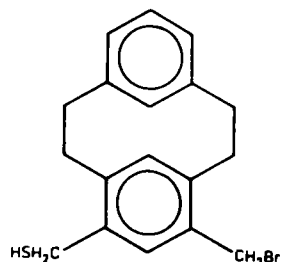


Рис. 2-65.
Винтовая лестница, которая меняет свою хиральность [8]. Воспроизводится с разрешения Л. Оргела.

2.7.3. "La coupe du roi"

Химические реакции распада молекул и противоположный процесс воссоединения осколков – одни из многих химических процессов, в которых взаимосвязь хиральность–ахиральность может оказаться важной. Сравнительно недавно был описан чрезвычайно интересный случай. Мислоу и сотр. [46] сообщили о синтезе 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофана



в хиральных формах



Стереохимия этого соединения имеет исключительно близкое отношение к обсуждению хиральности. С химической точки зрения использование этого соединения в синтезе димера явилось первым примером того, что ахиральная молекула может быть разделена на гомохиральные половинки и, наоборот, что две гомохиральные молекулы объединяются, давая ахиральное целое. Обычно бывает так, что ахиральный предмет делится на ахиральные или гетерохиральные половинки. С другой стороны, если ахиральный предмет можно разделить на гомохиральные половинки, то результатом деления не могут быть гетерохиральные половинки. Относительно простым случаем является рассечение плоских ахиральных фигур на ахиральные, гетерохиральные и гомохиральные сегменты. Некоторые примеры показаны на рис. 2-66, а для более подробного ознакомления см. [6, 46].

Мислоу и сотр. [46] упоминают французский фокус под названием "la coupe du roi", т.е. «королевский разрез», при котором яблоко разрезается на две гомохиральные половинки, как показано на рис. 2-67.

Чтобы сделать «королевский разрез», необходимо надрезать яблоко в двух вертикальных направлениях до его середины: сверху и перпендикулярно снизу. Далее делаются еще два несоседних надреза по экваториальному направлению на одну четвертую часть периметра.

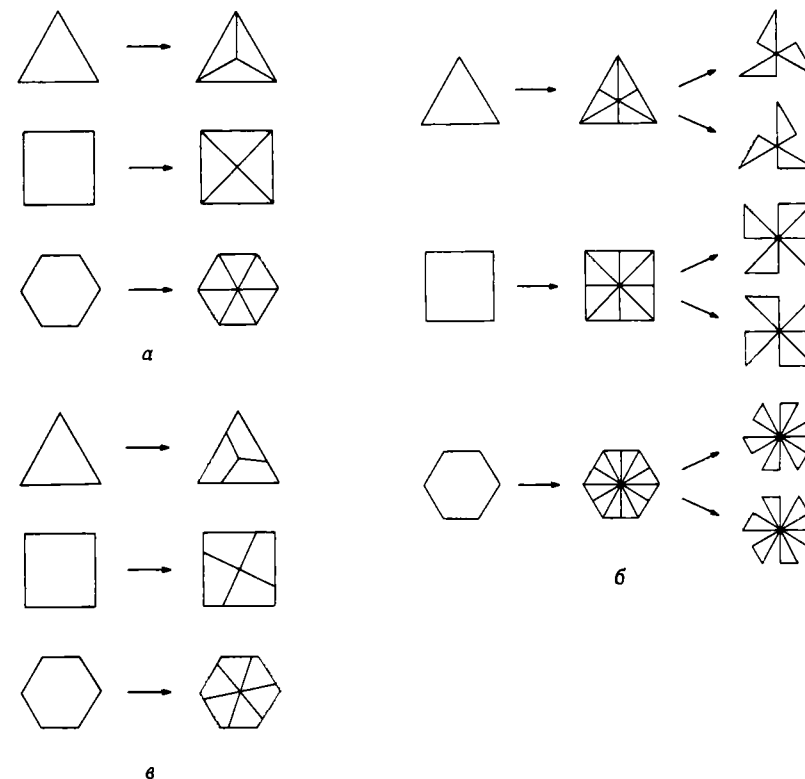
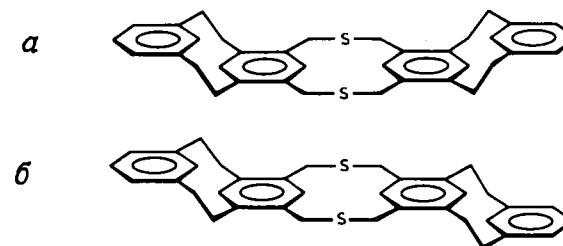


Рис. 2-66.

Примеры деления плоской ахиральной геометрической фигуры на ахиральные (а), гетерохиральные (б) и гомохиральные (а) сегменты.

Если все это выполнить аккуратно, то яблоко разделится на две гомохиральные половинки (см. рис. 2-67).

Работе Мислоу и сотр. [46] предшествовало синтетическое исследование Мисуми и сотр. [47], которые получили *цис*- и *транс*-димеры метациклофанов (а и б соответственно):



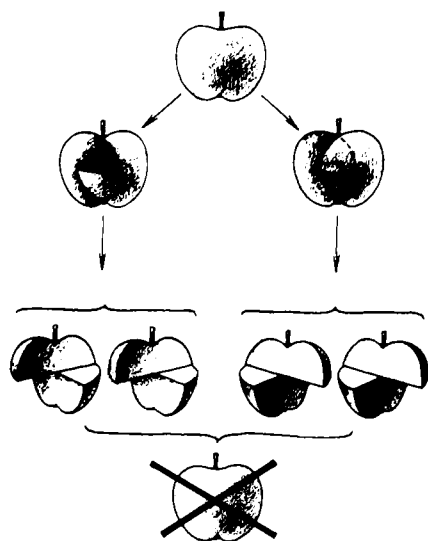
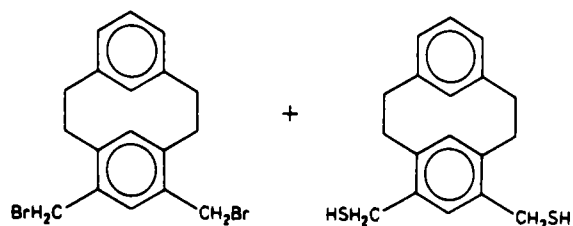


Рис. 2-67.
Французский фокус «королевский разрез» по Мислоу и сотр. [46].

Яблоко можно разрезать на две гомохиральные половинки двумя способами так, что получатся энантиоморфные друг другу фрагменты. Яблоко нельзя разрезать на две гетерохиральные половинки. Две гетерохиральные половинки из двух различных яблок нельзя сложить в одно яблоко. Воспроизводится с разрешения. © 1983 American Chemical Society.

Это было сделано с помощью реакции производных дибромида и дитиола метациклофана:



Такая реакция давала приблизительно эквимолекулярную смесь *цис*- и *транс*-димеров.

Мислоу и сотр. [46] показали, что две гомохиральные молекулы 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофана могут дать только *цис*-димер (рис. 2-68, *а*). Этот вывод, конечно, справедлив для любой формы гомохиральных пар. В отличие от этого реакция между двумя гетерохиральными молекулами 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофана может дать только *транс*-димер (рис. 2-68, *б*). Наконец, рацемическая смесь этих молекул дает смесь *цис*- и *транс*-димеров в отношении 1:1 (рис. 2-68, *в*), поскольку статистическая вероятность процесса, показанного на рис. 2-68, *б*, вдвое больше, чем для каждой из двух реакций, представленных на рис. 2-68, *а*. Реакция двух

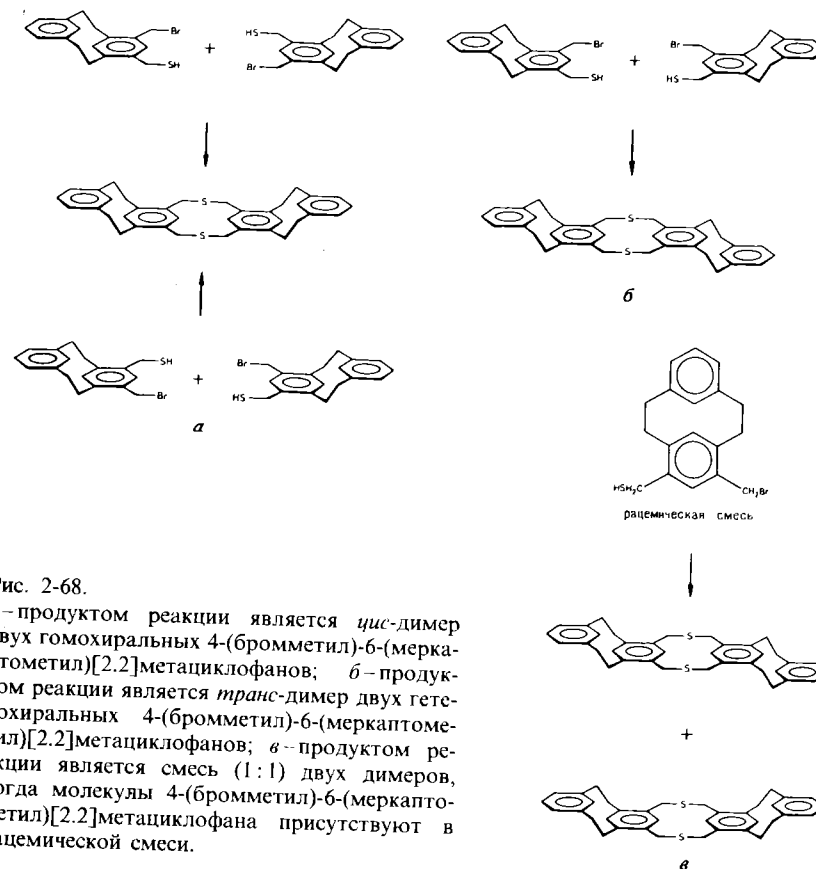


Рис. 2-68.

а — продукт реакции является *цис*-димер двух гомохиральных 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофанов; *б* — продуктом реакции является *транс*-димер двух гетерохиральных 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофанов; *в* — продуктом реакции является смесь (1:1) двух димеров, когда молекулы 4-(бромметил)-6-(меркаптометил)[2.2]метациклофана присутствуют в рацемической смеси.

производных гомохирального метациклофана (рис. 2-68, *а*), в которой получается ахиральный *цис*-димер, является стереохимическим примером, обратным «королевскому разрезу»!

2.7.4. Поворотная ось с перпендикулярными осями второго порядка

Класс симметрии обозначается в виде $n:2$, если в нем главная поворотная ось порядка n сосуществует с перпендикулярной ей осью второго порядка. Все предметы с симметрией вида $n:2$ хиральны. Такую симметрию можно получить из симметрии $m \cdot n: m$, удалив все плоскости отражения. Так, например, если многогранники, показанные на

рис. 2-35, скручивать относительно их главных осей, то их симметрия $m \cdot n : m$ понизится до $n : 2$. При такой операции плоскости симметрии исчезают, а главная ось и оси, перпендикулярные ей, остаются. Разумеется, скручивание вдоль главной оси можно совершать как налево, так и направо, поэтому в результате могут возникнуть зеркальные двойники.

2.8. Правильные многогранники

«Выпуклый многогранник (полиэдр) называется *правильным*, если его грани являются правильными и равными многоугольниками, а все его вершины имеют одинаковое окружение» [48]. Многогранник считается выпуклым, если каждый его двугранный угол меньше 180° . Двугранный угол — это угол, образованный двумя соседними гранями, имеющими общее ребро.

Существует только пять правильных выпуклых полиэдров, т.е. их число весьма невелико*. Обычно их называют платоновыми телами, поскольку они составляли важную часть натурфилософии Платона. Перечислим их: тетраэдр, куб (гексаэдр), октаэдр, додекаэдр и икосаэдр. Их гранями являются правильные многоугольники: треугольник, квадрат и пятиугольник.

Правильный многоугольник имеет одинаковые внутренние углы и равные стороны. На рис. 2-69 показаны правильный треугольник, правильный четырехугольник, т.е. квадрат, правильный пятиугольник и т.д. В пределе, когда число сторон стремится к бесконечности, получается окружность. Все правильные многоугольники имеют ось симметрии n -го порядка, проходящую через центр фигуры перпендикулярно ее плоскости. Для них число n равно 3, 4, 5... и бесконечности в случае круга.

Пять правильных многогранников показаны на рис. 2-70, а их геометрические характеристики приведены в табл. 2-3. Вейль [10] считает, что существование тетраэдра, куба и октаэдра является весьма тривиальным геометрическим фактом. Однако он же подчеркивает, что открытие правильных додекаэдра и икосаэдра было, несомненно, «одним из наиболее выдающихся и прекрасных открытий, сделанных на протяжении всей истории математики». Но вопрос, кто первым построил правильные полиэдры, согласно Кокстеру [48], звучит приблизительно так: кто первым разжег огонь?

Многие простейшие организмы имеют форму пентагонального до-

* Это может вызвать удивление, так как число возможных правильных многоугольников весьма велико. Простое доказательство этого важного положения можно найти в упоминавшейся книге Л. В. Тарасова (см. примечание на с. 72). — Прим. перев.

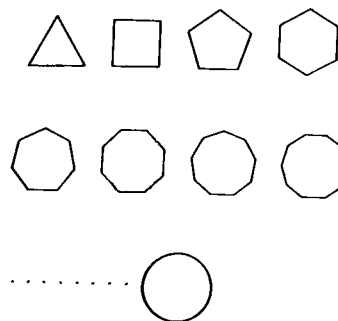


Рис. 2-69.
Правильные многоугольники.

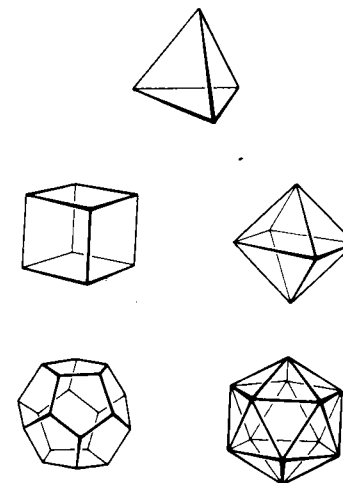


Рис. 2-70.
Пять платоновых тел.

Таблица 2-3. Характеристики правильных полиэдров

Название	Число сторон в многоугольнике	Число граней	Число ребер, сходящихся в вершине	Число вершин	Число ребер
Тетраэдр	3	4	3	4	6
Куб	4	6	3	8	12
Октаэдр	3	8	4	6	12
Додекаэдр	5	12	3	20	30
Икосаэдр	3	20	5	12	30

декаэдра. Позже будет показано, что кристаллы не могут обладать такой симметрией. Белов [49] предложил считать пентагональную симметрию простейших организмов формой их защиты от кристаллизации*. Некоторые примеры, взятые из книги Геккеля [15], показаны на рис. 2-71. Впечатление художника от пентагонального додекаэдра под выразительным названием «Кристаллический невольник» воспроизводится на рис. 2-72.

На рис. 2-73 показана модель Солнечной системы по Кеплеру, построенная на правильных полиэдрах. Согласно этой модели, наибольшее расстояние какой-либо планеты от Солнца находится в постоянном

* См. соответствующую цитату на с. 47. — Прим. перев.

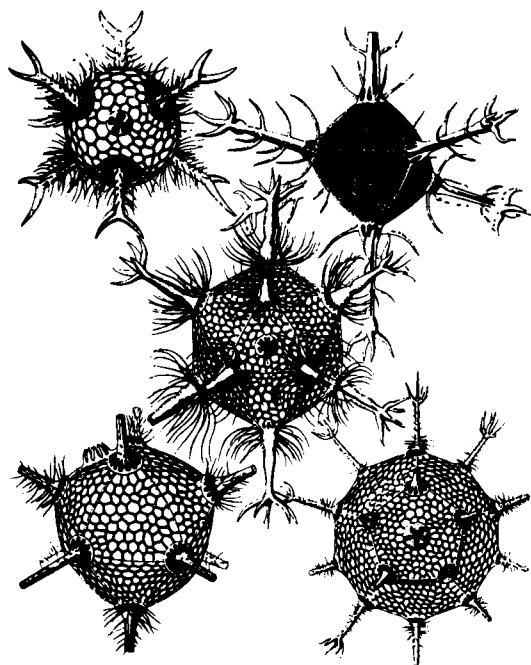


Рис. 2-71.
Радиолярии из книги Геккеля [15].

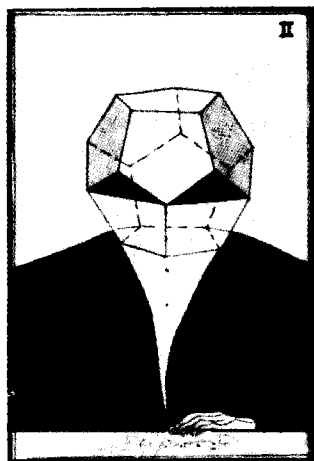


Рис. 2-72.
Художественное восприятие пентагонального додекаэдра. Хорст Янсен: «Кристаллический невольник». Воспроизводится с разрешения.

отношении к наименьшему расстоянию от Солнца следующей, более удаленной, планеты. Во времена Кеплера в Солнечной системе было известно шесть планет, и, чтобы описать их расстояния, необходимо было использовать пять отношений. Кеплер поместил правильные многогранники между соседними планетами таким образом, что наибольшее расстояние от Солнца внутренней планеты соответствовало сфере, вписанной в полиэдр, а наименьшее расстояние внешней планеты соответствовало сфере, описанной вокруг него.

Артур Кёстлер в книге «Лунатики» [51] назвал планетарную модель Кеплера его «самой заметной ошибкой». Однако эта планетарная модель, являющаяся в то же время моделью плотнейшей упаковки, символична в том смысле, что, вероятно, представляет наиболее удачную попытку Кеплера в достижении единого взгляда на астрономию и на то, что сегодня мы называем кристаллографией. Отношения расстояний планет от Солнца, измеренных Коперником, и отношения радиусов сфер, вписанных и описанных, применительно к данному полиэдру приведены в табл. 2-4, следуя Шнееру [52], цитирующего Кеплера [50].

Имеется несколько превосходных монографий, посвященных правильным фигурам; две из них [48, 53] заслуживают особого внимания.

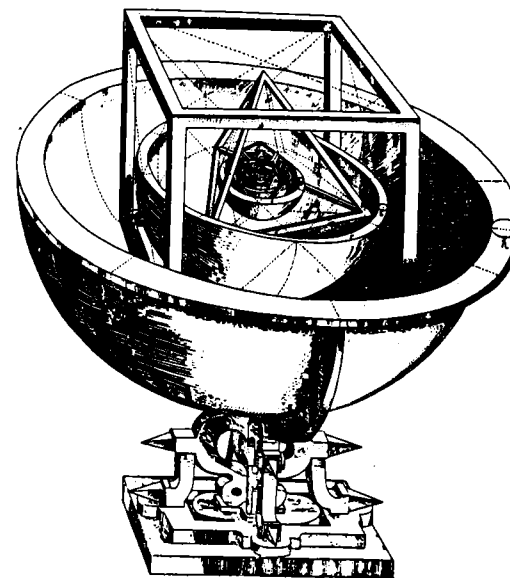


Рис. 2-73.
Планетарная модель Кеплера, основанная на правильных полиэдрах [50].

Таблица 2-4. Соотношения Кеплера (согласно Шнееру [52])

Отношение радиуса вписанного шара к радиусу описанного шара ($\times 1000$)		Отношение расстояния от внутренней планеты к расстоянию от внешней планеты ($\times 1000$) по данным Коперника
		1000 Сатурн
Куб	577	572 Юпитер/Сатурн
Тетраэдр	333	290 Марс/Юпитер
Додекаэдр	795	658 Земля/Марс
Икосаэдр	795	719 Венера/Земля
Октаэдр	577	500 Меркурий/Венера

Все платоновы тела высоко симметричны и поэтому имеют одну общую характеристику. Она состоит в том, что любая из осей симметрии не является единственной, а встречается несколько раз. Пять правильных полиэдров распадаются на три класса по признаку симметрии:

Тетраэдр	$3/2 \cdot m = 3/4$
Куб и октаэдр	$3/4 \cdot m = 6/4$
Додекаэдр и икосаэдр	$3/5 \cdot m = 3/10$

Для класса симметрии тетраэдра существуют два эквивалентных способа описания: $3/2 \cdot m$ или же $3/4$. Наклонная линия, связывающая две оси, показывает, что они не ортогональны. Символ $3/2 \cdot m$ обозначает две не ортогональные поворотные оси 3 и 2, а также включающую их плоскость симметрии. Эти три элемента симметрии показаны на рис. 2-74. Класс симметрии $3/2 \cdot m$ эквивалентен паре осей третьего порядка и четверной зеркально-поворотной оси. В обоих случаях тройные оси проходят через вершину тетраэдра и центр его противоположной грани. Четверные зеркально-поворотные оси совпадают с осями второго порядка. Наличие четверной зеркально-поворотной оси хорошо видно, если тетраэдр повернуть на 90° относительно оси второго порядка, а затем отразить в плоскости, перпендикулярной этой оси. Таким образом, операции симметрии, выбранные в качестве основных, порождают остальные элементы симметрии. Это доказывает эквивалентность обоих описаний.

Характерные элементы симметрии куба показаны на рис. 2-74. Через центр куба, параллельно его граням, проходят три различные плоскости симметрии. Кроме того, шесть плоскостей симметрии включают ребра на противоположных концах фигуры, диагонально рассекая ее грани. Четверные оси соединяют середины противоположных граней. Шестерные зеркально-поворотные оси совпадают с осями 3. Они соединяют противоположные вершины и направлены вдоль диагоналей куба. Символ $6/4$ непосредственно не означает наличия плоскостей симметрии,

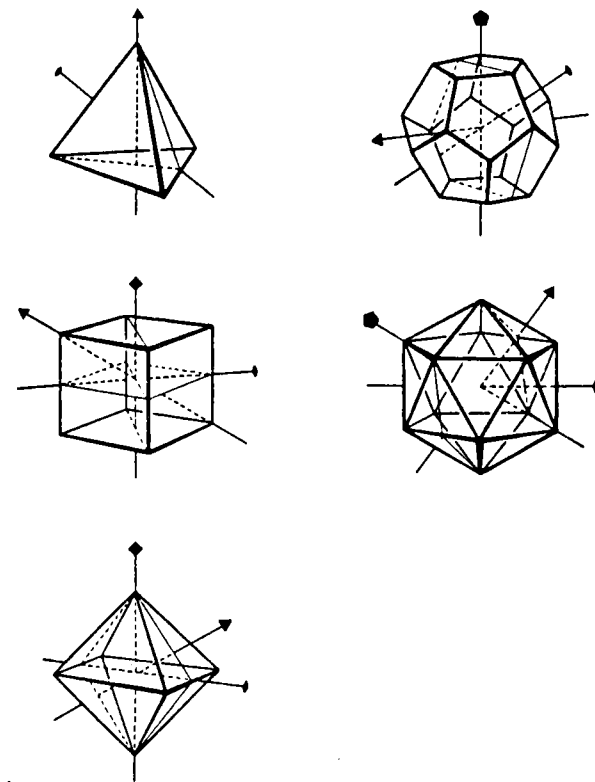


Рис. 2-74.

Характерные элементы симметрии платоновых тел.

соединяющих середины противоположных ребер, оси второго порядка и центра симметрии. Все упомянутые элементы порождены другими. Так, наличие центра симметрии у куба вытекает из того, что каждая грань и каждое ребро имеют своего собственного партнера, ориентированного параллельно. В отличие от этого тетраэдр не имеет центра симметрии.

Октаэдр находится в том же классе симметрии, что и куб. Наиболее заметна антипараллельная ориентация его граней. На рис. 2-74 показано, что его оси 4 проходят через противоположные вершины, оси 3 — через центры граней, а оси 2 — через середины ребер.

Пентагональный додекаэдр и икосаэдр принадлежат к одному классу симметрии. Оси 5, 3 и 2 пересекают центры граней, вершины и ребра додекаэдра соответственно (рис. 2-74). Для икосаэдра соответствующие оси пересекают вершины, центры граней и середины ребер (рис. 2-74).

Следовательно, в пяти правильных полиэдрах прослеживается дуалистическая связь, если рассматривать их грани и вершины. Тетраэдр дуалистичен сам по себе* (табл. 2-3).

Если определение правильных многогранников не ограничивать выпуклыми фигурами, то их число возрастет с пяти до девяти. Дополнительные четыре фигуры показаны на рис. 2-75, а подробные сведения об этом можно найти, например, в книгах [48, 53]. Их общее название — звездчатые многогранники.

Шар заслуживает того, чтобы о нем упомянуть. Это одна из наиболее простых возможных фигур и в то же время это фигура с высокой и сложной симметрией. Шар имеет бесконечное число поворотных осей бесконечного порядка. Все они совпадают с диагоналями этой фигуры, проходящими через ее центр. Этот геометрический центр, являющийся особой точкой, есть также центр симметрии. Для описания фигуры в качестве основных элементов симметрии можно выбрать следующие: две перпендикулярные друг другу оси бесконечного порядка и одну плоскость симметрии. Следовательно, класс симметрии шара обозначается как $\infty/\infty \cdot m$. Касаясь симметрии шара, Кепес [54] цитирует Коперника: «... из всех существующих форм сферическая наиболее совершенна и не нуждается в пояснении; шар имеет максимально возможный объем и наиболее подходит в качестве фигуры, вписывающей в себя все остальное; все изолированные части Вселенной — я имею в виду Солнце, Луну и звезды — шарообразны согласно наблю-

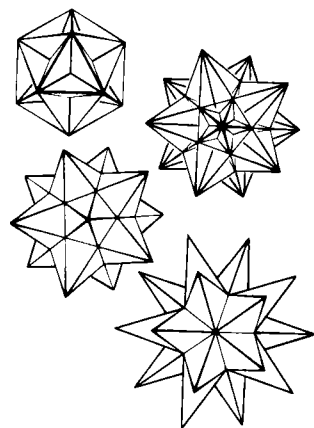


Рис. 2-75.
Четыре правильных звездчатых полиэдра.

* Возможно, отмеченный дуализм станет яснее, если ввести понятие взаимности полиэдров, которое поясним на примере куба и октаэдра. Если в одном из этих многогранников соединить прямыми линиями центры соседних граней, то в результате получается второй многогранник. Взаимность додекаэдра и икосаэдра менее очевидна, но она существует. Если же указанную операцию проделать с тетраэдром, то получится тоже тетраэдр. — Прим. перев.

дениям; все тела, которые могут оформить себя сами, стремятся быть шарообразными, как это видно по каплям воды или других жидкостей. Таким образом, не нужно сомневаться, что сферическая форма — это лучшее, что есть в мире, и что эта форма божественна».

Кроме правильных многогранников имеются еще различные семейства полиэдров с убывающей степенью регулярности [48, 53, 55]. Так называемые *полуправильные*, или архимедовы, многогранники подобны платоновым телам в том отношении, что все их грани — правильные многоугольники, а все их вершины совместимы. Однако не все многоугольники, образующие их грани, одинаковы. Тринадцать подобных многогранников перечислены в табл. 2-5, а некоторые из них показаны на рис. 2-76. В табл. 2-5 также приводятся их поворотные оси.

Простейшие полуправильные полиэдры получаются из правильных путем симметричного усечения их вершин. Таковы усеченные правильные многогранники, помеченные в табл. 2-5 верхним индексом «а». Два из полуправильных многогранников занимают особое место и называются квазирегулярными; они помечены в табл. 2-5 верхним индексом «б». Оба многогранника имеют два вида граней, и каждая грань одного вида целиком окружена гранями другого вида. Остающиеся шесть многогранников могут быть выведены из предыдущих случаев.

Важными полиэдрическими семействами считаются призмы и антипризмы. Призма построена из двух одинаковых и параллельных граней, соединенных друг с другом параллелограммами. Антипризма также имеет две одинаковые и параллельные грани, но они соединены с помощью треугольников. Существует бесконечное число призм и антипризм; некоторые из них показаны на рис. 2-77. Призма или антипризма является полуправильным полиэдром, если все ее грани — правильные многоугольники. Куб можно считать квадратной призмой, а октаэдр — треугольной антипризмой.

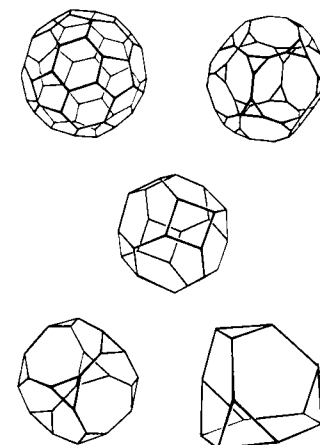


Рис. 2-76.
Некоторые полуправильные полиэдры.

Таблица 2-5. Тринадцать полуправильных полиэдров

Номер	Название	Число			Число поворотных осей			
		граней	вершин	ребер	2-го поряд- ка	3-го поряд- ка	4-го поряд- ка	5-го поряд- ка
1	Усеченный тетраэдр ^a	8	12	18	3	4	0	0
2	Усеченный куб ^a	14	24	36	6	4	3	0
3	Усеченный октаэдр ^a	14	24	36	6	4	3	0
4	Кубооктаэдр ^b	14	12	24	6	4	3	0
5	Усеченный кубооктаэдр	26	48	72	6	4	3	0
6	Ромбокубооктаэдр	26	24	48	6	4	3	0
7	Курносый куб	38	24	60	6	4	3	0
8	Усеченный додекаэдр ^a	32	60	90	15	10	0	6
9	Икосододекаэдр ^b	32	30	60	15	10	0	6
10	Усеченный икосаэдр ^a	32	60	90	15	10	0	6
11	Усеченный икосододекаэдр	62	120	180	15	10	0	6
12	Ромбикосодекаэдр	62	60	120	15	10	0	6
13	Курносый додекаэдр	92	60	150	15	10	0	6

^a Усеченные правильные полиэдры. ^b Квазирегулярные полиэдры.

Имеется еще несколько дополнительных многогранников, играющих важную роль при обсуждении геометрического строения молекул и кристаллов.

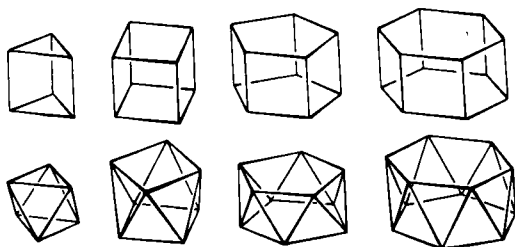


Рис. 2-77.
Призмы и антипризмы.

Литература

1. Манн Т. Собрание сочинений. В 10 томах. — М.: ГИХА, 1959, а) Том 3, с. 483 (перевод В. Станевич); б) Том 4, с. 193 (перевод В. Курелла).
2. Kepler J., *Strena seu de nive sexangula*, 1611. English translation: *The Six-cornered Snowflake*, Clarendon Press, Oxford, 1966. (Кеплер И. О шестиугольных снежинках. Пер. с англ. — М.: Наука, 1982.)
3. Shafranowskii I. I., *Kepler's Crystallographic Ideas and his Tract «The Six-cornered Snowflake»*, In: Kepler, Four Hundred Years, Beer A., Beer P., Eds., *Proceedings of Conferences held in honor of Johannes Kepler*, Vistas Astron, **18**, Pergamon Press, Oxford, etc., 1975.
4. Sackeim H. A., Gur R. C., Saucy M. C., *Science*, **202**, 434 (1978).
5. Springer S. P., Deutsch G., *Left Brain, Right Brain*, Freeman and Co., San Francisco, 1981.
6. Шубников А. В., Кончик В. А. Симметрия в науке и искусстве. — М.: Наука, 1972.
7. Апады М., частное сообщение, 1983.
8. Orgel L. E., *The Origins of Life: Molecules and Natural Selection*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1973.
9. Jastrow R., *Red Giants and White Dwarfs*, W. W. Norton, New York and London, 1979.
10. Вейль Г. Симметрия. Пер. с англ. — М.: Наука, 1968.
11. Herzfelde W., John Heartfield. *Leben und Werk dargestellt von seinem Bruder*, Third revised and expanded edition, VEB Verlag der Kunst, Dresden, 1976.
12. Appleton L. R. H., *American Indian Design and Decoration*, Dover Publications, New York, 1971.
13. Ickis M., *The Standard Book of Quilt Making and Collecting*, Dover Publications, New York, 1959.
14. Washburn D. K., *A Symmetry Analysis of Upper Gila Area Ceramic Design*, Papers of the Peabody Museum of Archeology and Ethnology, Vol. 68, Harvard University, Cambridge, MA, 1977.
15. Häckel E., *Kunstformen der Natur*, Vols. 1–10, Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig, 1899–1904.
16. Nakaya U., *Snow Crystals*, Harvard University Press, Cambridge, MA, 1954.
17. Taubes G., *Discover*, p. 75, January, 1984.
18. McLachlan D., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **43**, 143 (1957).
19. Bentley W. A., Humphreys W. J., *Snow Crystals*, McGraw-Hill, New York and London, 1931.
20. Это высказывание приписывается М. Поляни согласно частному сообщению проф. У. Дж. Недхардта (Технологический институт шт. Нью-Джерси), 1984.
21. Mackay A. L., *Jugosl. Cent. Kristallogr.*, **10**, 5 (1975); Маккей А. Л., частное сообщение, 1982.
22. Needham J., Lu Gwei-Djen, *Whether*, **16**, 319 (1961).
23. Han Ying, 135 г. до н. э., цитируется по [22].
24. Hellmann G., *Schneekrystalle*, Berlin, 1893.
25. Stamp T., Stamp C., William Scoresby, *Arctic Scientist*, Caedmon of Whitby, 1976.
26. Reston J., *International Herald Tribune*, Thursday, May 7, p. 4, 1981.
27. Karinyth F., *Grave and Gray*, Selections from his Work, Corvina Press, Budapest, 1973.
28. MacGillavry C. H., *Symmetry Aspects of M. C. Escher's Periodic Drawings*, Bohn, Scheltema and Holkema, Utrecht, 1976.
29. Эбботт Э. Э. Флатландия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976; Бюргер Д. Сферлан-

3

Молекулы, их форма
и геометрическое строение

- дия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.
30. Engelhardt W., Mathematischer Unterricht, **9** (2), 49 (1963).
 31. Curtin D. Y., Paul I. C., Chem. Rev., **81**, 525 (1981).
 32. Groth P., Chemische Kristallographie, 5 Vols, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906–1919.
 33. Paul I. C., Curtin D. Y., Science, **187**, 19 (1975).
 34. Duesler E. N., Kress R. B., Lin C.-T., Shiau W.-I., Paul I. C., Curtin D. Y., J. Am. Chem. Soc., **103**, 875 (1981).
 35. Burfoot J. C., Taylor G. W., Polar Dielectrics, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979, цитировано по [31].
 36. Lord Kelvin, Baltimore Lectures, C. J. Clay and Sons, London, 1904.
 37. Bracewell R. N., The Galactic Club. Intelligent Life in the Outer Space, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1975.
 38. Whyte L. L., Leonardo, **8**, 245 (1975); Nature, **182**, 198 (1958).
 39. Гарднер М. Этот правый, левый мир. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.
 40. Wood W. B., Wilson J. H., Benbow R. M., Hood L. E., Biochemistry: A Problems Approach, Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, CA, 1981.
 41. Shubnikov A. V., Belov N. V. and others, Colored Symmetry. A Series of Publications from the Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, 1951–1958, Holser W. T., Ed., Pergamon Press, New York, 1964.
 42. Curie P., «C'est la dissymétrie qui crée le phénomène», J. Phys. Paris, **3**, 393 (1894).
 43. Бернал Дж. Возникновение жизни. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.
 44. Prelog V., Science, **193**, 17 (1976).
 45. См.: Haldane J. B. S., Nature, **185**, 87 (1960), который цитирует Pasteur L., C. R. Acad. Sci. Paris, June 1, 1874.
 46. Anet F. A. L., Miura S. S., Siegel J., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., **105**, 1419 (1983).
 47. Umemoto T., Otsubo T., Sakata Y., Misumi S., Tetrahedron Lett., 593 (1973); Umemoto T., Otsubo T., Misumi S., Tetrahedron Lett., 1573 (1974).
 48. Coxeter H. S. M., Regular Polytopes, Third Edition, Dover Publications, New York, 1973.
 49. Белов Н. В., Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976.
 50. Kepler J., Mysterium cosmographicum, 1595.
 51. Koestler A., The Sleepwalkers, The Universal Library, Grosset and Dunlap, New York, 1963.
 52. Schner C. J., Am Sci., **71**, 254 (1983).
 53. Fejes Tóth L., Regular Figures, Pergamon Press, New York, 1964.
 54. Copernicus N., De Revolutionibus Orbium Caelestium, 1543, цитируется в книге Kepes G., The New Landscape in Art and Science, Theobald and Co., Chicago, 1956.
 55. Pearce P., Pearce S., Polyhedra Primer, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1978.

Молекула — это не просто набор атомов, из которых она состоит. Молекула существует благодаря тому, что эти атомы взаимодействуют друг с другом. Поэтому в некоторых случаях лучше рассматривать молекулу в виде совокупности ядер тех атомов, которые входят в состав молекулы, и распределения электронной плотности. Обычно именно геометрия и симметрия распределения атомных ядер в пространстве принимаются за геометрию и симметрию самой молекулы.

Молекулы являются конечными образованиями; в описании их симметрии присутствует по крайней мере особая точка. По этой причине к ним вполне применимы точечные группы. Для молекул не существует никакого внутреннего ограничения, налагаемого на их симметрию. В отличие от этого на симметрию кристаллов налагаются строгие ограничения, о чем будет сказано позже. Это объясняется тем, что молекулы в иерархии структур занимают более фундаментальный уровень, чем кристаллы. В частности, многие кристаллы построены из молекул.

Молекулы, существующие в газовой фазе, считают свободными молекулами. Они так удалены в пространстве друг от друга, что своими взаимодействиями не искажают геометрическое строение соседей. В конденсированных фазах (жидкости, расплавы, аморфные тела и кристаллы) ситуация заметно изменяется, и между молекулами существуют взаимодействия. При изложении материала данной главы допускается отсутствие искажений геометрического строения молекул со стороны окружающей их среды независимо от конкретных условий. Возможное влияние межмолекулярных взаимодействий будет рассмотрено позже, при обсуждении свойств кристаллов.

Молекулы никогда не находятся в покое. Они постоянно совершают колебания. Молекулы, существующие в газе и жидкости, кроме колебательного движения совершают также вращательное и поступательное движение. Колебания молекул представляют собой относительные смещения ядер, отсчитанные от их равновесных положений; они происходят во всех агрегатных состояниях, включая кристаллическое, и даже при наиболее низких температурах. Масштаб колебательного движения достаточно велик, составляя несколько процентов от самих межъядер-

ных расстояний. Обычно совершается от 10^{12} до 10^{14} колебаний в секунду.

Соображения симметрии являются основой любого описания колебаний молекул, как это будет показано подробно в последующем изложении. Однако первоначальное рассмотрение симметрии молекул основано на полном пренебрежении их колебательным движением. Мы приведем многочисленные примеры, иллюстрирующие различные типы симметрии, а также обсудим простую теоретическую модель, которая облегчает понимание сущности законов, определяющих форму и симметрию в мире молекул. При этом рассмотрение будет ограничено простыми случаями, т. е. наиболее симметричными системами. Важная роль внутримолекулярных колебаний наряду с некоторыми вытекающими отсюда следствиями, включая движение большой амплитуды, будет обсуждена в последнем разделе данной главы.

3.1. Формулы и изомеры

Эмпирическая формула химического соединения выражает его состав. Например, формула $C_2H_4O_2$ означает, что молекула состоит из двух атомов углерода, четырех атомов водорода и двух атомов кислорода. Однако такая запись не дает никаких сведений о порядке соединения атомов в молекуле. Эта эмпирическая формула соответствует одновременно метилформиату, уксусной кислоте и гликолевому альдегиду. Только по структурным формулам этих соединений, приводимым на рис. 3-1, мы можем отличить их друг от друга. Это явление называется структурной изомерией. Формулы, показанные на рис. 3-1, в упрощенном виде можно изобразить так:



Хотя эти молекулы в целом несимметричны, их отдельные составляющие могут обладать симметрией; другими словами, они имеют так называемую локальную симметрию. Одни и те же группы в различных молекулах часто близки по геометрическому строению, а следовательно, имеют сходную локальную симметрию. Структурные формулы позволяют выявить очень много полезной информации о локальной симметрии или по крайней мере судить о сходстве и различиях групп в разных молекулах. Вышеупомянутые структурные формулы как раз очень подходят для этой цели. Такой подход особенно

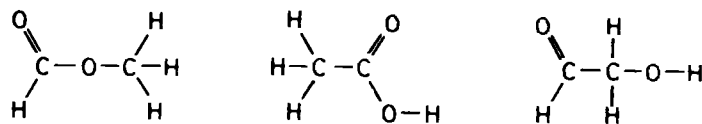


Рис. 3-1.

Структурная изомерия молекул с одинаковой эмпирической формулой $C_2H_4O_2$.

широко используется в органической химии, где относительно небольшое число атомов порождает громадное число различных молекул. Гораздо большее разнообразие структурных особенностей характерно для неорганической химии.

Химический символ атома углерода дважды встречается в каждой из трех упрощенных формул; этот факт указывает на существующие структурные отличия. То же самое можно сказать и об атомах кислорода. С другой стороны, три атома водорода эквивалентны как в метилформиате, так и в уксусной кислоте, а четвертый атом водорода отличается по своему положению в обеих молекулах. В молекуле гликолевого альдегида имеются три разновидности положений атома водорода.

Структурную изомерию еще называют конституционной изомерией. Строение молекулы следует понимать как описание способа соединения атомов, т. е. их последовательности. Молекулы с одинаковой структурой могут различаться в пространственном расположении атомов. Два вида изомерии возникают вследствие различия в пространственном расположении атомов. Один из них, названный *энантиоморфизмом*, относится к ситуации, когда изомеры являются зеркальными двойниками. Этот тип изомерии является следствием наличия хиральности, поэтому он уже обсуждался нами. Второй вид — это *поворотная изомерия*. Она возникает всякий раз, когда две связи в молекуле разъединены третьей.

3.2. Поворотная изомерия

Четырехатомная цепь — простейший пример системы, в которой возможна поворотная изомерия. Это пояснено на рис. 3-2.

Поворотные изомеры, или конформеры, представляют собой различные формы той же самой молекулы, возникающие при повороте относительно одной связи, которая выступает в роли оси вращения. Различные поворотные формы описываются одинаковой эмпирической и одинаковой структурной формулой. При повороте изменяется только относительное положение двух связей (или групп атомов) на двух концах оси вращения. Точечные группы различных поворотных изомеров могут полностью различаться.

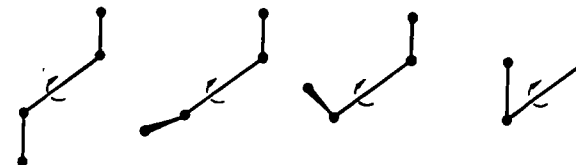


Рис. 3-2.

Поворотная изомерия четырехатомной цепи.

Конформеры удобно представлять с помощью так называемых проекционных формул, в которых две связи (или группы атомов), находящиеся на разных концах оси вращения, проецируются на плоскость, проходящую перпендикулярно центральной связи. Эта плоскость обозначается окружностью с центром, который совпадает с проекцией оси вращения. Связи, лежащие над этой плоскостью, изображаются прямыми линиями, идущими из центра. Связи, расположенные под плоскостью, т. е. находящиеся на противоположном конце оси вращения, изображаются выходящими из-за окружности. Поворотный изомер 1,2-дибром-1,2-дихлорэтана, $\text{BrCHCl} - \text{CHClBr}$, начерченный именно таким способом, показан на рис. 3-3. Такой вид изображения называется также проекцией Ньюмена. Форма, показанная на рис. 3-3, называется *шахматной*, поскольку связи одной группы на проекции чередуются со связями другой группы. Если же связи на проекции накладываются друг на друга, то такой поворотный изомер называется *затененным*.

Если взять молекулу $\text{A}_2\text{B} - \text{BC}_2$, то иллюстрацией ее шахматной и затененной конформаций могут служить рисунки Дега «Конец арабески» и «Присевшая танцовщица, завязывающая туфельки», которые приведены на рис. 3-4, а; соответствующие проекционные изображения — на рис. 3-4, б, а конформеры молекулы — на рис. 3-4, в. Рисунки Дега оказываются полезными и для понимания самой системы представления поворотных изомеров, которую мы пояснили выше. Проекция на рис. 3-4 представляют собой вид вдоль связи $\text{B} - \text{B}$, т. е. тела танцовщицы. Плоскость, пересекающая связь $\text{B} - \text{B}$, изображена в виде окружности, точно соответствующей юбке танцовщицы. Ее руки и ноги — это связи $\text{B} - \text{A}$ и $\text{B} - \text{C}$. Случайно оказавшийся букет в правой руке танцовщицы, находящейся в шахматной конформации, можно воспринимать в качестве дополнительного заместителя.

Рассматривая природу центральной связи, можно выделить две разновидности поворотной изомерии. В случае двойной связи внутреннее вращение затруднено, и между поворотными формами существует очень высокий потенциальный барьер. Такой барьер может оказаться настолько большим, что становится возможным физическое разделение

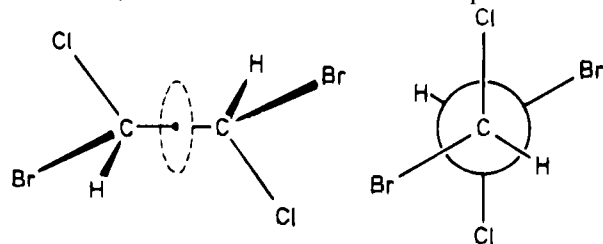


Рис. 3-3.

Ньюменовская проекция поворотного изомера молекулы 1,2-дибром-1,2-дихлорэтана.

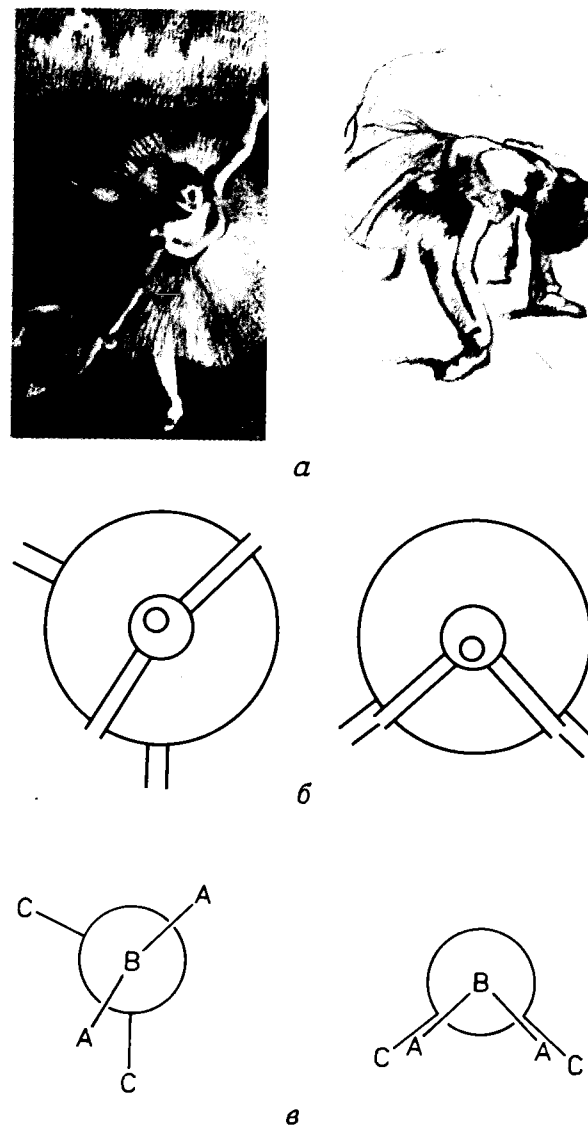


Рис. 3-4.

Иллюстрация проекционного изображения поворотных изомеров [1].

а — слева рисунок Ференца Лантоша [2а] с картины Дега «Конец арабески». Справа рисунок Ференца Лантоша [2б] с картины Дега «Присевшая танцовщица, завязывающая туфельки»; б — контурные схемы, изображающие танцовщицу; в — ньюменовские проекции вдоль связи $\text{B} - \text{B}$ шахматного и затененного поворотных изомеров молекулы A_2BBC_2 .

поворотных изомеров, обладающих достаточной устойчивостью. Примером может служить 1,2-дихлорэтилен (рис. 3-5). Симметрия *цис*-изомера характеризуется наличием двух взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, порождающих также поворотную ось второго порядка. Такой класс симметрии обозначается *mm*. Эквивалентное ему обозначение C_{2v} будет введено в следующем разделе. *транс*-Изомер имеет одну ось второго порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии; этот класс симметрии обозначается как $2/m$ (C_{2h}).

Явление поворотной изомерии, существующей относительно одинарной связи, иллюстрируется молекулами этана и 1,2-дихлорэтана (рис. 3-6). В ходе полного поворота одной метильной группы относительно связи C—C (при этом вторая метильная группа закреплена) в молекуле этана трижды реализуется устойчивая шахматная конформация и трижды неустойчивая затененная форма. Вследствие эквивалентности трех атомов водорода в метильной группе три энергетических максимума имеют одинаковую высоту, а три энергетических минимума — одинаковую глубину, что показано на рис. 3-6, а. Положение усложняется, когда три заместителя при атоме углерода не одинаковы. Это видно на примере 1,2-дихлорэтана (рис. 3-6, б). Здесь имеются три формы с высокой симметрией. Две из них являются шахматными конформациями с симметрией C_{2h} и C_2 . Третья, затененная форма имеет симметрию C_{2v} (затенение наблюдается для пар Cl/Cl и H/H). Из-за недостаточной симметрии другие полностью затененные формы не могут реализоваться [3].

На проекционных формулах (см. рис. 3-6) приводятся только симметричные конформации. Именно этим симметричным формам свойственны экстремальные энергетические характеристики, т. е. минимумы или максимумы. Для функций потенциальной энергии, изображенной на рис. 3-6, барьеры внутреннего вращения составляют приблизительно 10 кДж/моль. Типичный барьер для системы, в которой происходит вращение относительно двойной связи, будет приблизительно в 30 раз больше по сравнению с предыдущим случаем*.



Рис. 3-5.
Изомеры 1,2-дихлорэтилена: *цис* и *транс*.

* Для более подробного знакомства с проблемой поворотной изомерии можно рекомендовать коллективную монографию: Внутреннее вращение молекул. Пер. с англ./Под ред. В. Орвилла-Томаса. — М.: Мир, 1977. — Прим. перев.

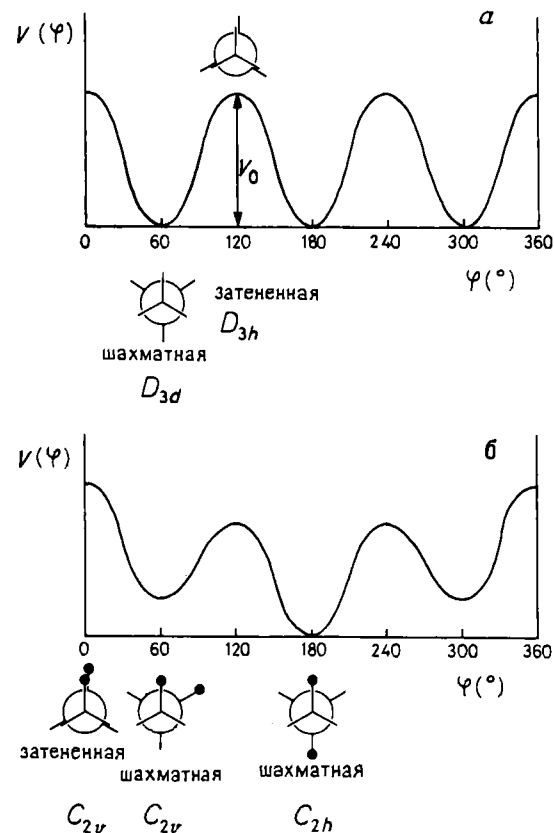


Рис. 3-6.
Функции потенциальной энергии при вращении относительно одинарной связи; φ — угол вращения. Показаны также ньюнсовские проекции симметричных поворотных изомеров с указанием точечных групп их симметрии.

а — этан, $\text{CH}_3\text{—CH}_3$. Имеются две различные симметричные формы. В ходе полного поворота каждая из форм (шахматная с симметрией D_{3d} и затененная с симметрией D_{3h}) появляется трижды; б — 1,2-дихлорэтан, $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$. В области между двумя показанными шахматными конформерами других симметричных форм нет. Вследствие пониженной симметрии здесь возникает только частичное затенение (см. [3]). В ходе полного поворота затененная форма симметрии C_{2v} и шахматная форма симметрии C_{2h} появляются только по одному разу, а шахматный конформер симметрии C_2 встречается дважды.

3.3. Номенклатура в симметрии

До сих пор в данной книге использовалась так называемая международная символика точечных групп или номенклатура Германа — Могена. Когда же речь идет только о симметрии молекул, обычно ис-

пользуется другая, более старая, номенклатура Шёнфлиса. В предыдущем разделе эти обозначения приводились в скобках вслед за международной символикой. Преимущество системы Шёнфлиса – в способности кратко выражать даже те сложные классы симметрии, в которых сочетаются различные элементы. Оба вида номенклатуры на примере описания 32 классов симметрии приведены в табл. 3-1 (см., например, [4]). Для кристаллов все возможные точечные группы симметрии как раз ограничены этими 32 классами. Причины и значимость этих ограничений мы обсудим позже, в главе о кристаллах. Подчеркнем еще раз, что для индивидуальных молекул не имеется никаких ограничений для их точечных групп симметрии.

Таблица 3-1. Системы обозначений групп симметрии

Номер	Герман – Моген	Шёнфлис
1	1	C_1
2	$\bar{1}$	C_i
3	m	C_s
4	2	C_2
5	$2/m$	C_{2h}
6	mm	C_{2v}
7	222	D_2
8	mmm	D_{2h}
9	4	C_4
10	$\bar{4}$	S_4
11	$4/m$	C_{4h}
12	$4mm$	C_{4v}
13	$\bar{4}2m$	D_{2d}
14	422	D_4
15	$4/mmm$	D_{4h}
16	3	C_3
17	$\bar{3}$	S_6
18	$3m$	C_{3v}
19	32	D_3
20	$\bar{3}m$	D_{3d}
21	$\bar{6}$	C_{3h}
22	6	C_6
23	$6/m$	C_{6h}
24	$6m2$	D_{3h}
25	$6mm$	C_{6v}
26	622	D_6
27	$6/mmm$	D_{6h}
28	23	T
29	$m\bar{3}$	T_h
30	$43m$	T_d
31	432	O
32	$m\bar{3}m$	O_h

В номенклатуре Шёнфлиса поворотная ось обозначается C_n , а зеркально-поворотная ось – S_{2n} , где n – порядок поворота. Символ i означает центр симметрии. Плоскости симметрии обозначаются как σ ; σ_v – вертикальная плоскость, которая всегда содержит поворотную ось выше второго порядка, σ_h – горизонтальная плоскость, всегда перпендикулярная поворотной оси, если ее порядок выше двух.

Точечные группы симметрии, не включенные в табл. 3-1, могут быть легко названы по системе Шёнфлиса с использованием аналогии. Так, например, можно установить типы симметрии C_{5v} , D_{5h} , C_7 , C_8 и т. д. Подобные типы симметрии встречаются у реально существующих молекул.

3.4. Нахождение точечной группы молекулы

На рис. 3-7 приводится схема, позволяющая найти, к какой точечной группе симметрии принадлежит данная молекула (см. [5, 6]). Пользуясь этой схемой, можно надежно установить тип симметрии большинства молекул.

Сначала нужно решить, принадлежит ли данная молекула к какой-либо «специальной» группе? Если молекула линейна, то в ней может быть перпендикулярная плоскость симметрии ($D_{\infty h}$), но она может и отсутствовать ($C_{\infty h}$). Молекулу с высокой симметрией легко распознать. В каждой из групп T , T_h , T_d , O и O_h имеются по четыре оси третьего порядка. Обе икосаэдрические группы I и I_h имеют по десять тройных осей и по шесть пятерных. Молекулы, принадлежащие к этим группам, должны иметь тетраэдрическое, октаэдрическое, кубическое или икосаэдрическое строение.

Если исследуемая молекула не принадлежит к одной из этих «специальных» групп, то следует проводить систематический поиск. Сначала в молекуле проверяется возможное присутствие поворотных осей. В случае их отсутствия проверяется наличие плоскости симметрии (C_s). Если поворотных осей и плоскостей симметрии нет, то в молекуле может быть только центр симметрии (C_i) или же вообще отсутствуют все элементы симметрии (C_1). Если же в молекуле имеются поворотные оси, то в ней может быть и зеркально-поворотная ось (S_{2n}) четного порядка, совпадающая с поворотной осью. Так, S_4 будет совпадать с C_2 , S_6 – с C_3 , а S_8 – одновременно с C_2 и C_4 .

В любом случае поиск ведется для нахождения оси C_n наивысшего порядка. Затем проверяют, нет ли n осей C_2 , перпендикулярных найденной оси C_n . Если таковые имеются, то это симметрия D . Если кроме симметрии D есть плоскость σ_h , то это точечная группа D_{nh} , а если имеются n плоскостей симметрии (σ_d), пересекающих оси симметрии второго порядка, то это точечная группа D_{nd} . В отсутствие плоскостей симметрии в молекуле, принадлежащей к группе D , ее точечной группой является D_n .

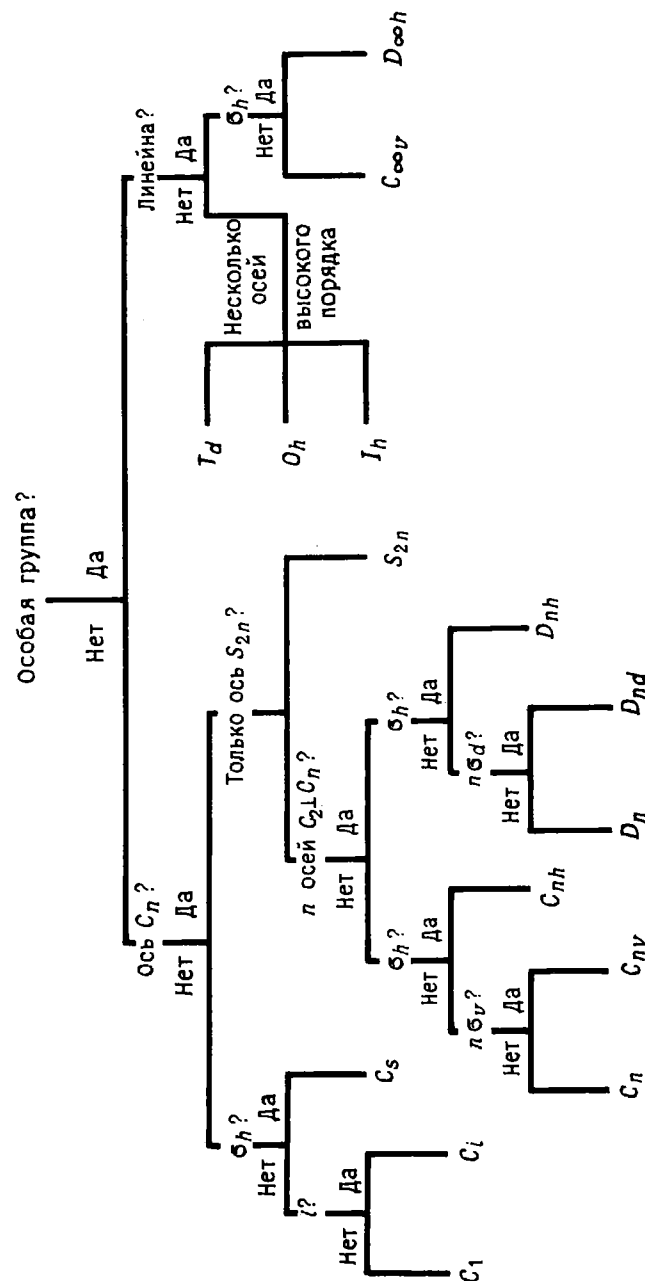


Рис. 3-7.
Схема для установления точечной группы симметрии молекулы (см. [5, 6]).

Наконец, если в молекуле нет осей C_2 , перпендикулярных оси C_n , то ее низшая симметрия равна C_n ; если же присутствует перпендикулярная плоскость симметрии, то группа будет C_{nh} , а когда с осью совпадают n плоскостей симметрии, то точечная группа обозначается как C_{nv} .

3.5. Примеры

В этом разделе мы воспользуемся реальными молекулами для демонстрации различных точечных групп симметрии; попутно приводятся некоторые розетки и другие иллюстрации, известные нам из повседневной жизни. Мы будем использовать номенклатуру Шёнфлиса, перечисляя наиболее характерные элементы симметрии.

C_1 . В этом случае нет никаких элементов симметрии, за исключением поворотной оси первого порядка или операции идентичности. Некоторые примеры показаны на рис. 3-8.

C_2 . Одна ось второго порядка. Примеры см. на рис. 3-9, а.

C_3, C_4, C_5, C_6 . В системе имеется по одной оси 3-го, 4-го, 5-го и 6-го порядков соответственно. Примеры представлены на рис. 3-9, б-д.

$C_7, \dots, C_n$. Вышеупомянутая процедура может быть продолжена по аналогии для получения оси C_n n -го порядка.

C_i . Центр симметрии. Пример см. на рис. 3-10.

C_s . В системе имеется одна плоскость симметрии. Примеры показаны на рис. 3-11.

S_4 . Одна зеркально-поворотная ось четвертого порядка (рис. 3-12, а).

S_6 . Одна шестерная зеркально-поворотная ось, которая совершенно эквивалентна тройной поворотной оси вместе с центром симметрии (рис. 3-12, б).

C_{2h} . Одна ось второго порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии. Примеры показаны на рис. 3-13, а.

$C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, \dots, C_{nh}$. Одна поворотная ось n -го порядка вместе с перпендикулярной ей плоскостью симметрии (рис. 3-13, б-г).

C_{2v} . Две перпендикулярные плоскости симметрии, линия пересечения которых является поворотной осью второго порядка. Примеры см. на рис. 3-14, а.

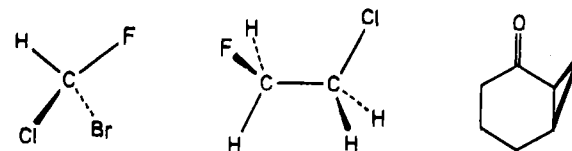


Рис. 3-8.

Пример симметрии C_1 , т.е. отсутствие элементов симметрии, за исключением поворотной оси первого порядка (симметрия C_1 — это асимметрия).

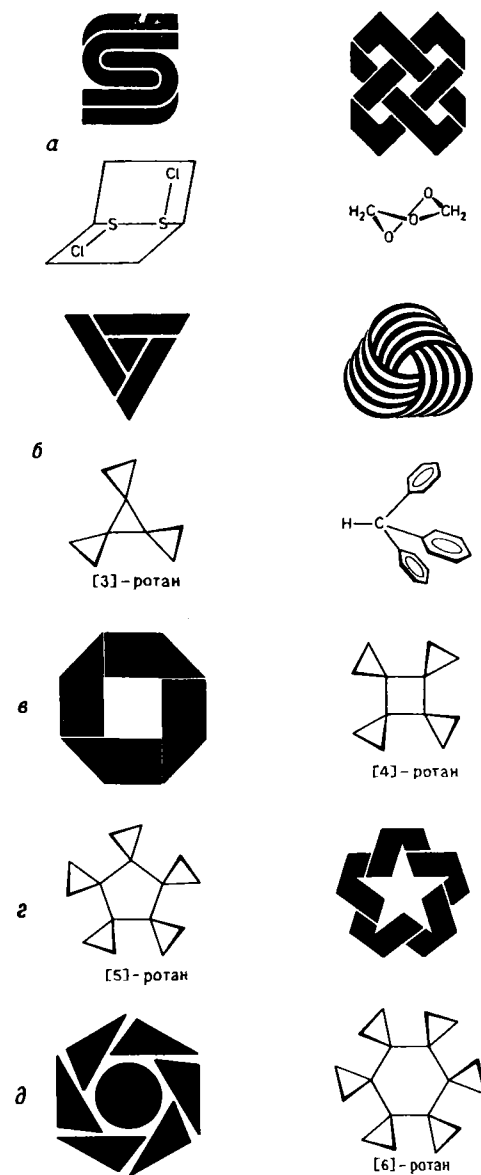


Рис. 3-9.
Эмблемы, обладающие поворотными осями различного порядка.

a – ось C_2 . Первый Национальный банк в Калифорнии (слева) и Объединенные банки Колорадо [7a]; b – ось C_3 . Национальный банк в Питтсбурге (слева) и торговая марка шерстяных изделий [7a]; c – ось C_4 . Чейз Манхэттен Банк [7a]; $г$ – ось C_5 . Первый Американский национальный банк в Теннесси [7a]; $д$ – ось C_6 . Крокер Банк [7a].

Рис. 3-10.
Симметрия C_i .

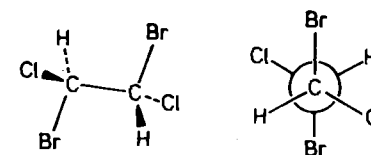


Рис. 3-11.
Симметрия C_2 . Хвост ныряющего кита (Плимут, шт. Массачусетс). Фото авторов.

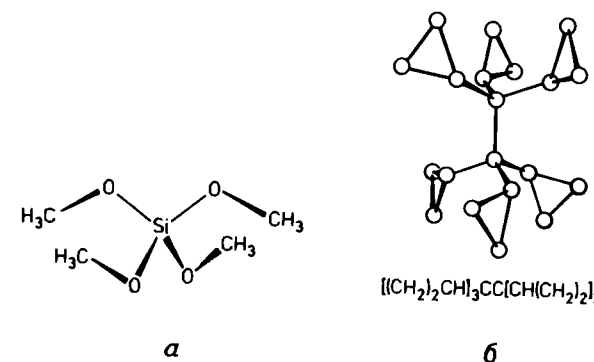
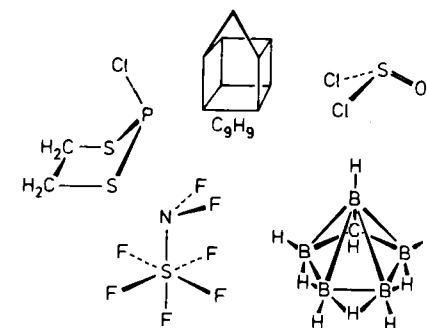


Рис. 3-12.
 a – S_4 ; $б$ – S_6 .

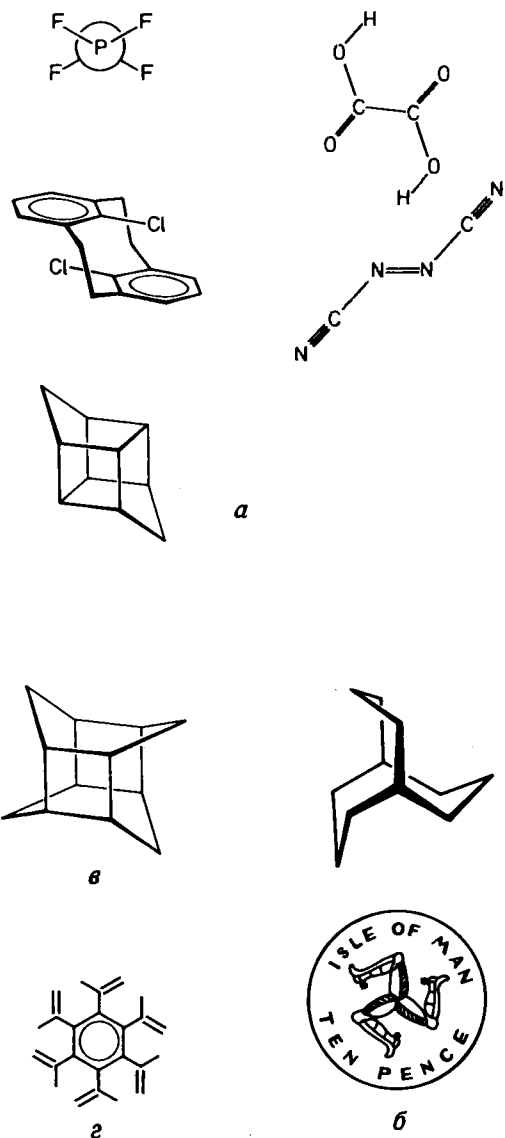


Рис. 3-13.

а- C_{2h} ; б- C_{3h} . Молекула бицикло[3.3.3]ундекана, называемая также «манксаном», имеет как раз симметрию C_{3h} . На монете с острова Мэн показана односторонняя розетка, имеющая симметрию только C_3 ; в- C_{4h} ; з- C_{6h} .

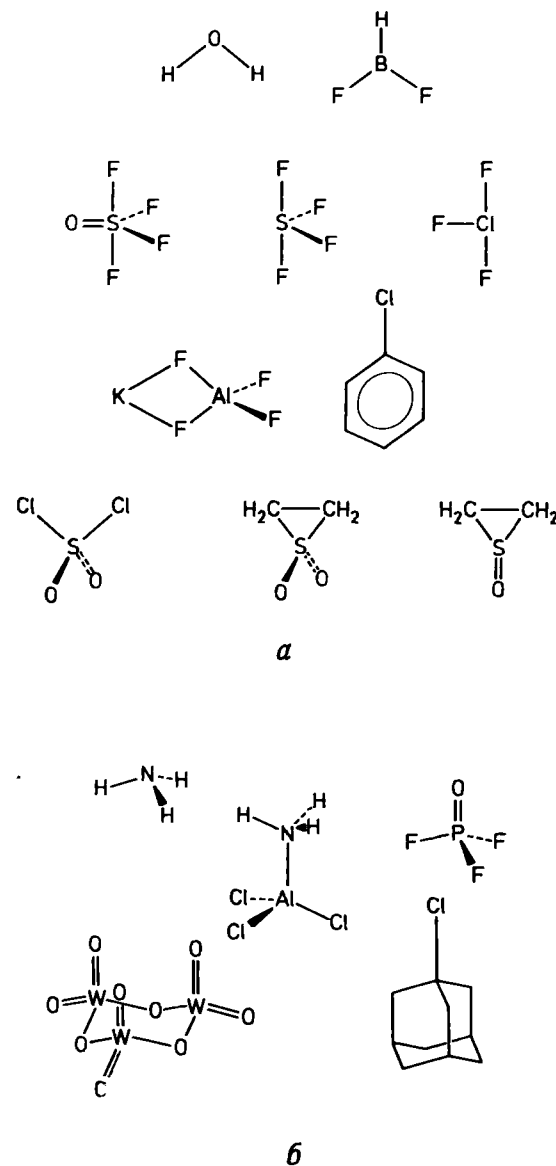


Рис 3-14.

а- C_{2v} ; б- C_{3v} ; в-симметрия C_{4v} . Эмблема зимних Олимпийских игр в Сараево, 1984. Индийская почтовая марка, «Стоящий Брахма». Воспроизводится с разрешения Metropolitan Museum of Art, New York; з- C_{5v} .

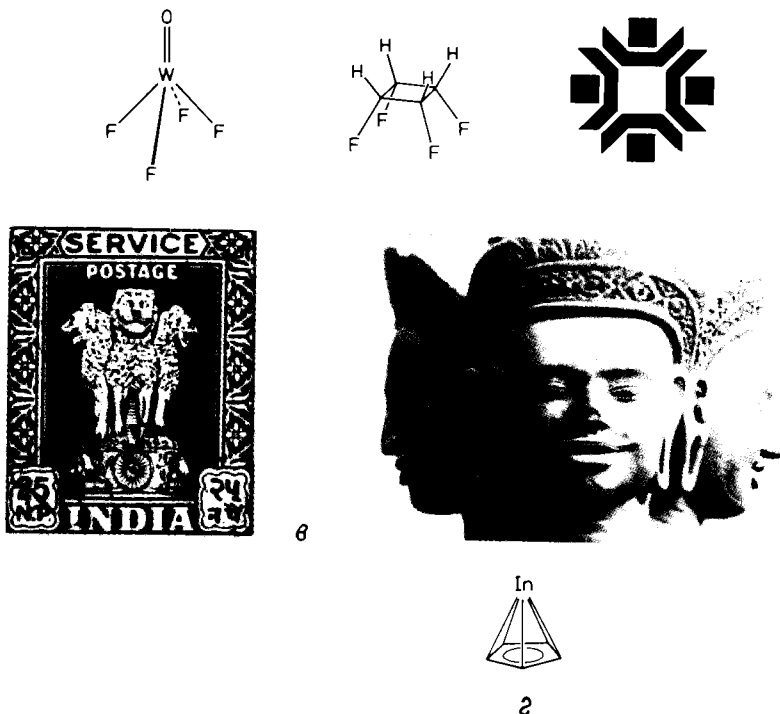


Рис. 3-14
(продолжение)

C_{3v} . Комбинация тройной поворотной оси и трех пересекающихся вертикальных плоскостей симметрии, содержащих эту ось. Угол между плоскостями симметрии составляет 60° . Примеры показаны на рис. 3-14, б.

C_{4v} . Одна четверная поворотная ось, через которую проходят четыре плоскости симметрии. Эти плоскости разбиты на две неэквивалентные пары, повернутые относительно друг друга на 45° . Угол между плоскостями внутри одной пары составляет 90° . Примеры приведены на рис. 3-14, в.

C_{5v} , C_{6v} , ..., C_{nv} . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Если n четно, то имеется два набора плоскостей симметрии, повернутых относительно друг друга на угол $(180/n)^\circ$. Угол между плоскостями в каждом отдельном наборе составляет $(360/n)^\circ$. Если n нечетно, то угол между плоскостями симметрии равен $(180/n)^\circ$. Молекула с симметрией C_{5v} показана на рис. 3.14, г.

$C_{\infty v}$. Одна поворотная ось бесконечного порядка, находящаяся на пересечении бесконечного числа плоскостей симметрии (рис. 3-15).

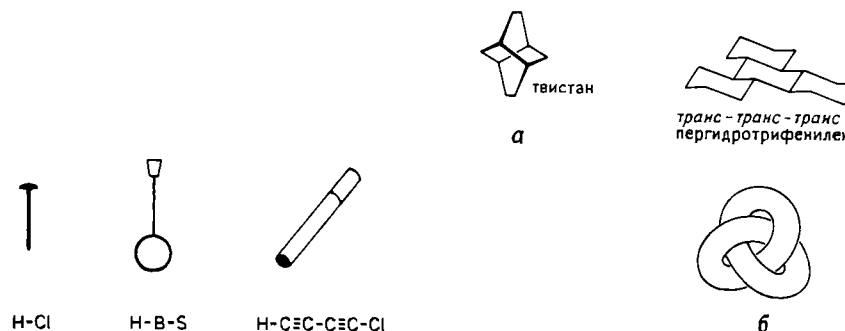


Рис. 3-15.
 $C_{\infty v}$.

Рис. 3-16.
а - D_2 ; б - D_3 .

D_2 . Три взаимно перпендикулярные оси 2. Примером является молекула твистана (рис. 3-16, а).

D_3 . Одна ось 3 и три оси 2, перпендикулярные ей. Оси 2 расположены под углом 120° , поэтому минимальный угол между двумя такими осями равен 60° . Примеры см. на рис. 3-16, б.

D_4 . Одна ось 4 и четыре оси 2, перпендикулярные ей. Четыре оси сгруппированы в две неэквивалентные пары, повернутые относительно друг друга на 45° . Угол между двумя осями внутри отдельной пары равен 90° .

D_5 . Одна ось 5 и пять осей 2, перпендикулярных ей. Угол между осями второго порядка равен 36° .

D_6 , D_7 , ..., D_n . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Характерным для него является наличие оси n -го порядка и n осей второго порядка, перпендикулярных главной оси.

D_{2d} . Три взаимно перпендикулярные оси 2 и две плоскости симметрии. Каждая из плоскостей включает одну из осей 2 и делит пополам угол между остальными двумя осями. Примеры см. на рис. 3-17, а.

D_{3d} . Одна тройная ось с тремя перпендикулярными ей осями 2, а также три плоскости симметрии. Угол между осями второго порядка равен 60° . Плоскости симметрии включают ось 3 и делят пополам углы между осями второго порядка. Примеры приведены на рис. 3-17, б.

D_{4d} . Одна ось 4 с четырьмя перпендикулярными ей осями 2, а также четыре плоскости симметрии. Угол между осями второго порядка составляет 45° . Плоскости симметрии включают ось 4 и делят пополам углы между осями второго порядка. Примеры см. на рис. 3-17, в.

D_{5d} , D_{6d} , D_{7d} , ..., D_{nd} . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Молекула ферrocена с симметрией D_{5d} показана на рис. 3-17, г.

D_{2h} . Три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Три их линии пересечения являются осями второго порядка, а точка их пересечения - это центр симметрии (инверсии). Примеры приведены на рис. 3-18, а.

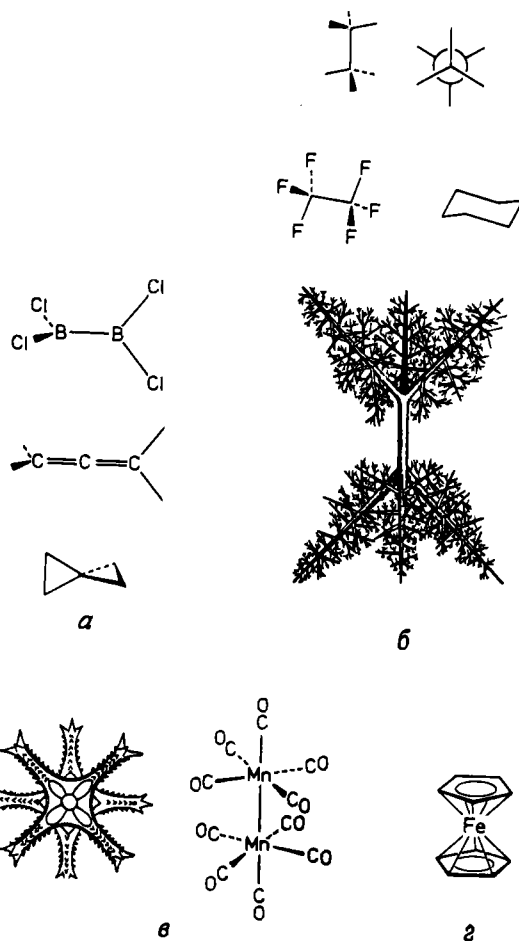


Рис. 3-17.

$a-D_{2d}$; $b-D_{3d}$. Рисунок радиолярии взят из книги [76]; $c-D_{4d}$. Рисунок растения взят из книги [76]; $d-D_{5d}$.

D_{3h} . Одна ось 3, три плоскости симметрии (под углом 60°), которые включают главную ось, и плоскость симметрии, перпендикулярная тройной оси. Примеры см. на рис. 3-18, б.

D_{4h} . Одна ось 4 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и еще четыре плоскости симметрии, содержащие четверную ось. Четыре плоскости образуют две пары, повернутые друг к другу на угол 45° . Две

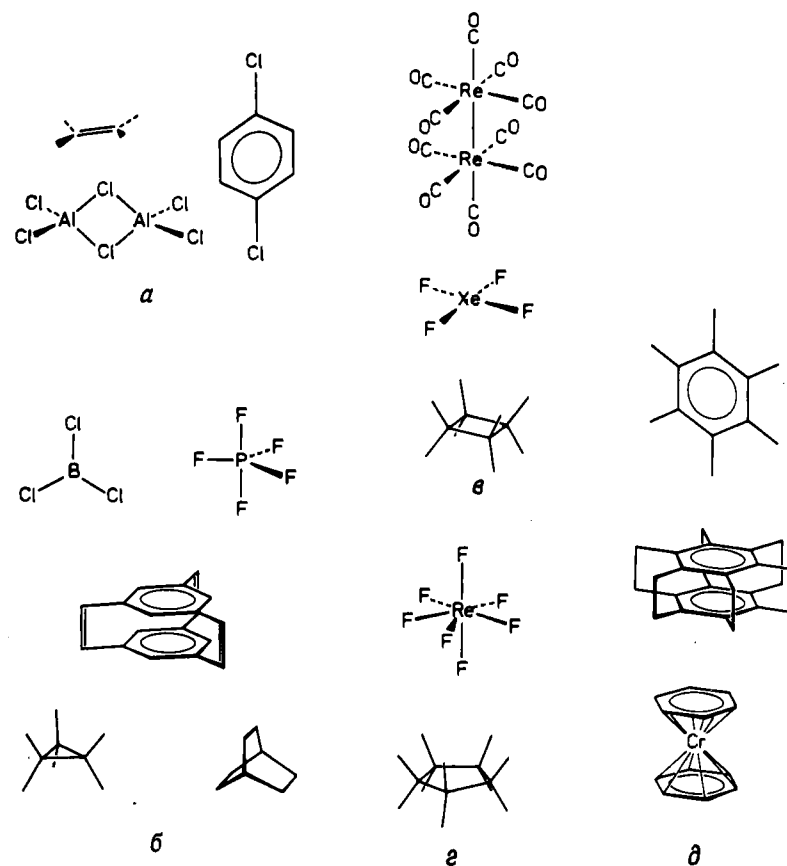


Рис. 3-18.

$a-D_{2h}$; $b-D_{3h}$; $c-D_{4h}$; $d-D_{5h}$; $e-D_{6h}$.

плоскости, принадлежащие одной паре, взаимно перпендикулярны. Примеры представлены на рис. 3-18, в.

D_{5h} . Одна ось 5 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и пять плоскостей симметрии, содержащих пятерную ось. Угол между соседними пятью плоскостями составляет 36° . Примеры см. на рис. 3-18, г.

D_{6h} . Одна ось 6 с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и шесть плоскостей симметрии, содержащих шестерную ось. Шесть плоскостей образуют два набора, повернутых относительно друг друга на 30° . Угол между плоскостями внутри каждого набора составляет 60° . Примеры см. на рис. 3-18, д.

D_{nh} . Этот ряд можно продолжать по аналогии. Здесь будет главная ось n -го порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и n

плоскостей, содержащих главную ось. Если n четно, то имеются два набора плоскостей, повернутых на угол $(180/n)^\circ$ относительно друг друга. Между двумя плоскостями, входящими в одну группу, угол равен $(360/n)^\circ$. Если же n нечетно, то угол между плоскостями симметрии составляет $(180/n)^\circ$.

$D_{\infty h}$. Имеется повторная ось бесконечного порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии вместе с бесконечным числом плоскостей симметрии, проходящих через главную ось. Примеры приведены на рис. 3-19.

T . Три взаимно перпендикулярные оси 2 и четыре оси 3, которые проходят через вершину тетраэдра и центр противоположной грани. Оси 2 связывают середины противоположных ребер тетраэдра. Примеры см. на рис. 3-20, а.

T_d . В дополнение к элементам симметрии группы T еще имеется шесть (попарно перпендикулярных) плоскостей симметрии. Все эти плоскости симметрии содержат по две тройные оси. Примеры см. на рис. 3-20, б.

T_h . Кроме элементов симметрии группы T имеется центр симметрии, который также вводит еще три плоскости симметрии, перпендикулярные двойным осям. Пример показан на рис. 3-20, в.

O . Три взаимно перпендикулярные оси 4 и четыре оси 3, единообразно наклоненные к четверным осям.

O_h . В дополнение к элементам симметрии группы O имеется центр инверсии. Примеры см. на рис. 3-21.

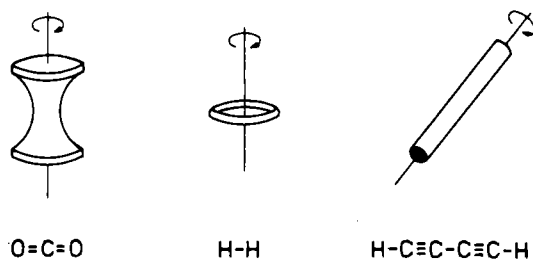


Рис. 3-19.
 $D_{\infty h}$.

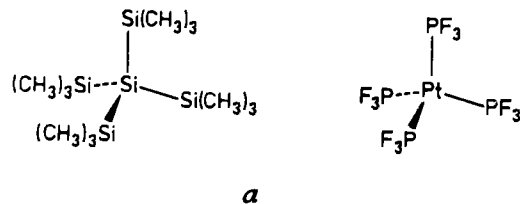


Рис. 3-20.
а - T .

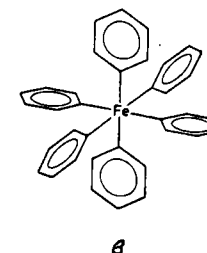
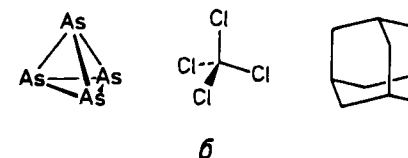


Рис. 3-20.
б - T_d ; в - T_h .

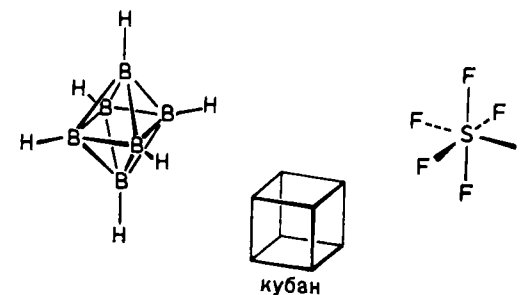
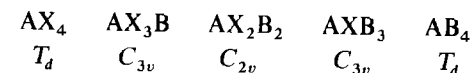


Рис. 3-21.
 O_h .

3.6. Последствия замещения

Тетраэдрическая молекула AX_4 , например метан, CH_4 , принадлежит к точечной группе T_d правильного тетраэдра. Постепенное замещение лигандов X на лиганды B приводит к менее симметричным тетраэдрическим конфигурациям, имеющим следующие точечные группы (рис. 3-22, а), пока не будет достигнуто полное замещение:



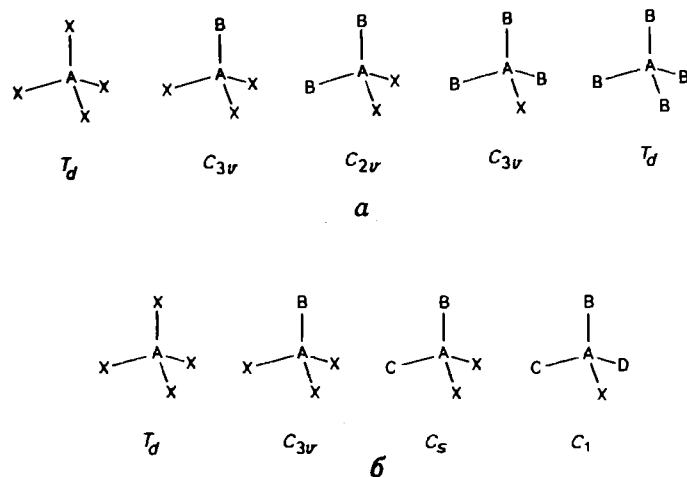


Рис. 3-22.

Замещение в тетраэдрической молекуле AX_4 .

a – постепенное замещение лигандов X на B; *b* – замещение лигандов X на различные заместители.

Поскольку места, занимаемые лигандами X, эквивалентны во всех этих конфигурациях, изменения симметрии в процессе замещения можно определить заранее.

Рассмотрим теперь октаэдрическую молекулу AX_6 , например гексафторид серы, SF_6 , которая имеет симметрию правильного октаэдра O_h . Замещение одного лиганда X на B дает молекулу AX_5B , симметрия которой предопределена заранее и равна C_{4v} . Замена второго лиганда X на B может приводить к альтернативным структурам, поскольку пять мест, занимаемых лигандами X, после первого замещения утратили свою эквивалентность. Изменения симметрии в процессе замещения показаны на рис. 3-23.

Если каждое последовательное замещение добавляет новый тип заместителя, то симметрия продолжает понижаться. Для тетраэдрического случая это показано на рис. 3-22, *б*. Конечно, имеется гораздо большее разнообразие структур, полученных в результате аналогичного замещения в октаэдрической конфигурации.

Другим примером структур, имеющих фундаментальное значение, является бензол симметрии D_{6h} . Постепенное замещение все большего числа атомов водорода на лиганды X ведет к изменениям симметрии, показанным на рис. 3-24. Из анализа этих формул видно, что с точки зрения точечной группы симметрии молекулы моно- и пентазамещенные оказываются эквивалентными. На такие пары разбиваются все остальные производные, за исключением тризамещенных, каждое из которых само

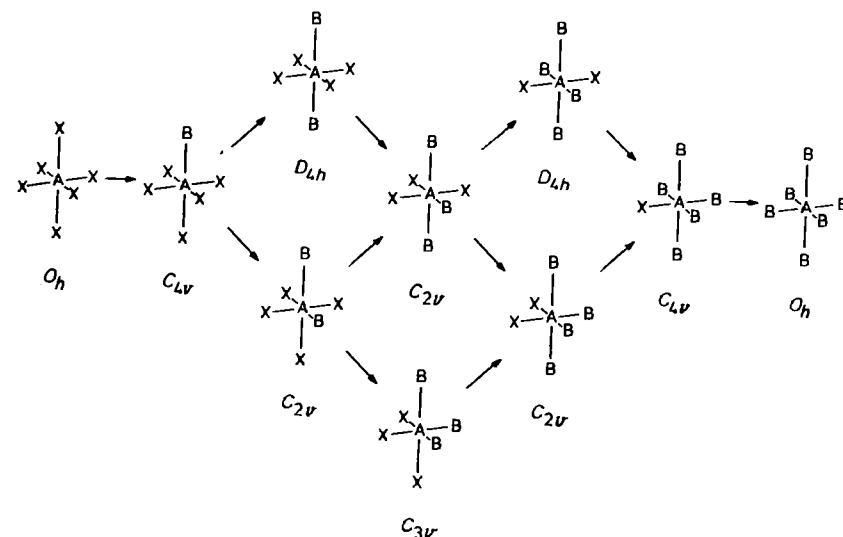


Рис. 3-23.

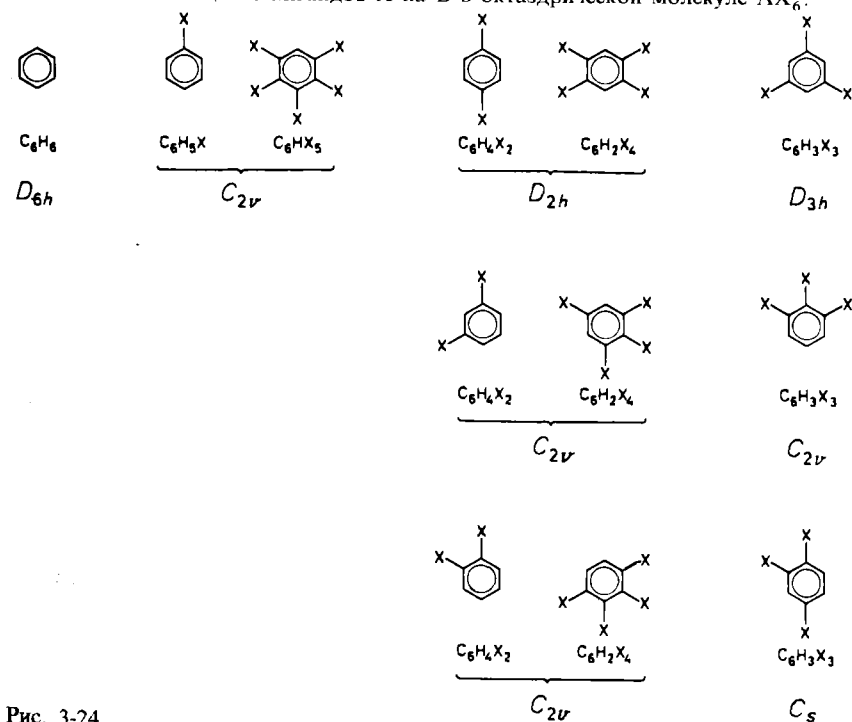
Постепенное замещение лигандов X на B в октаэдрической молекуле AX_6 .

Рис. 3-24.

Типы симметрии бензола и его производных $C_6H_nX_{6-n}$.

эквивалентно аналогичной паре. Как и прежде, мы ограничиваемся рассмотрением простейшего случая с одним типом заместителя во всех положениях. Понижение симметрии молекулярной точечной группы для замещенной молекулы происходит из-за присутствия заместителя. При этом не подразумевается изменение гексагональной симметрии самого бензольного кольца. Однако современные методы структурного анализа установили наличие заметных отклонений бензольного кольца от правильной шестиугольной формы, зависящих от природы заместителя. Наибольшей деформации обычно подвергается так называемый *ипсо*-угол, т.е. угол с вершиной в положении, наиболее близком к заместителю. Обобщая наблюдения, можно утверждать, что электроотрицательные заместители стремятся сжать кольцо, а электроположительные — расширить его. На рис. 3-25 показана корреляция [8], существующая между *ипсо*-углом α и расстоянием $C1 \cdots C4$ (диагональ бензольного кольца) для ряда *пара*-дизамещенных соединений. Пунктиром обозначены экспериментальные данные, а сплошная линия выражает чисто геометрическую зависимость в этой паре параметров $\alpha/C1 \cdots C4$. Такое описание указанной корреляции не учитывает изменения длин связей в бензольном кольце. Разница между пунктирной и сплошной линией выглядит достаточно характерной.

Обратимся теперь к комплексным соединениям. Под образованием комплекса обычно понимают объединение молекул или каких-либо других частиц, способных к самостоятельному существованию в хими-

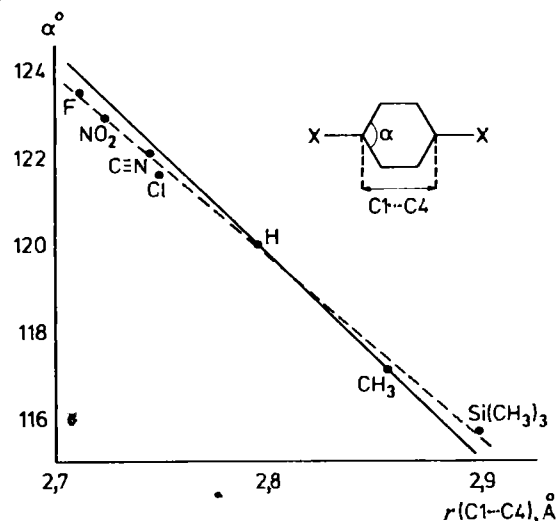


Рис. 3-25.

Корреляция между циклическим *ипсо*-углом и расстоянием $C1 \cdots C4$ для ряда симметричных *пара*-дизамещенных производных бензола [8]. Ссылки на исходные экспериментальные данные см. в [9].

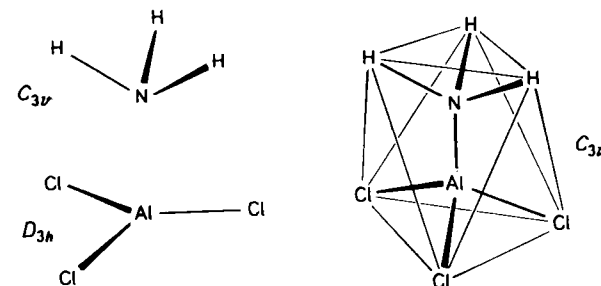


Рис. 3-26.

Донорно-акцепторный комплекс $H_3N \cdot AlCl_3$, имеющий форму тригональной антипризмы, а также свободные молекулы аммиака и трихлорида алюминия.

чески неэкстремальных условиях. Образование комплекса часто оказывает сильное воздействие на форму и симметрию его составных частей [10]. Например, донорно-акцепторный комплекс $H_3N \cdot AlCl_3$ [11] имеет форму тригональной антипризмы с симметрией C_{3v} , как показано на рис. 3-26. В роли исходных молекул при образовании такого комплекса выступают аммиак (C_{3v}) и $AlCl_3$ (D_{3h}). Симметрия донорной части (NH_3) при переходе в комплекс остается неизменной, а геометрические вариации сравнительно невелики. С другой стороны, в акцепторной части ($AlCl_3$) происходят более резкие геометрические изменения вследствие нарушения плоской координации всех четырех атомов, что приводит к понижению точечной группы симметрии. Однако изменение строения акцепторной части можно также рассматривать как стремление обоих центральных атомов в исходных молекулах получить тетраэдрическую координацию в результате комплексообразования. Конфигурацию атома азота в аммиаке уже можно считать тетраэдрической, учитывая неподеленную электронную пару в качестве четвертого заместителя. Для атома же алюминия только комплексообразование способствует построению тетраэдрической координации. Таким образом, координационные соединения в целом часто демонстрируют то, как удобно описывать форму молекул, их симметрию и геометрическое строение с помощью многогранников. Разумеется, такое описание может оказаться одинаково полезным и для соединений, принадлежащих к другим классам.

3.7. Строение полиэдрических молекул

В предисловии к третьему изданию своей книги «Правильные политопы» [12] Кокстер стремится привлечь внимание читателя к икосаэдрической структуре соединений бора, в которой двенадцать атомов бора располагаются в вершинах икосаэдра. До этого господство-

вало мнение, что в *неживой* природе икосаэдр, равно как и правильный додекаэдр, не должны встречаться.

Однако в 1982 г. было опубликовано сообщение о синтезе и свойствах нового полициклического углеводорода $C_{20}H_{20}$, названного додекаэдром [13]. Двадцать атомов углерода в этой молекуле как бы расположены в вершинах правильного додекаэдра. Любопытно, что, когда Шульц [14] в начале 60-х годов обсуждал топологию молекул полиэдров и призм (см. ниже), это больше выглядело как увлечение геометрией, а не истинной химией. И вот теперь это стало уже настоящей химией.

Следует снова подчеркнуть, что приведенные выше примеры высоко-симметричных систем относятся к изолированным молекулам, а не к кристаллическим структурам. Несомненно, что кристаллография как раз и была одной из главных областей, где давным-давно была выявлена важная роль многогранников вместе с некоторыми ограничениями, которые запрещают существование в кристаллах правильных *пятиугольных* фигур. Полиэдры не теряют своей значимости в мире молекул, где ограничения, свойственные кристаллам, перестают существовать.

В первом издании своей книги «Правильные политопы» [12] Кокстер утверждал, что «... основной побудительный мотив при исследовании правильных многогранников остался таким же, как и во времена пифагорийцев, и он состоит в эстетической привлекательности этих симметричных форм». Успехи современной химии, изучающей молекулы, не уменьшают справедливость этого суждения. Даже наоборот: нет никакого сомнения, что эстетическая привлекательность этих систем немало способствовала быстрому развитию той области, которую можно было бы назвать химией полиэдров*.

Один из пионеров в химии полиэдрических боранов, Мьюттертиз весьма трогательно описал [15] свое увлечение химией гидридов бора, сравнивая его с пристрастием Эшера создавать рисунки, обладающие периодичностью [16]. Мы цитируем здесь самого Мьюттертиза [15]: «Когда я пытаюсь проследить пути моего раннего увлечения химией гидридов бора, нужный тон здесь задает поэтический самоанализ Эшера. Еще будучи студентом я был заинтригован первым описанием необычных гидридов, но тогда я не обладал даром предвидеть будущие успехи синтеза, в равной мере я не мог тогда дать высокую научную оценку представлениям симметрии, операциям симметрии и теории групп. Тем не менее казалось, что какая-то внутренняя неодолимая сила толкает и влечет меня только в сторону химии бороводородов. В моих первоначальных попытках синтеза я не смог покорить эти молекулы; казалось, их судьба не зависела от моих незрелых действий любителя. Позже, когда на горизонте уже появились первые признаки развития химии полиэдрических боранов, я заметил, что мое общее мировоззре-

* Для публикации научных статей в этой области в 1982 г. был основан специальный международный журнал «Полиэдр» (Polyhedron). — *Прим. перев.*

ние изменилось весьма характерным образом. Так, например, изменилось мое рисование различных каракулей, чем неизбежно приходится заниматься во время заседаний: от обозначений, которые трудно описать, я перешел к полиэдрам, конденсированным полиэдрам и графам.

Я, так же как и другие (поскольку мои собственные открытия не были ни единственными и ни первыми в своем роде), находился под глубоким впечатлением от того, насколько всеохватывающей оказалась концепция трехцентровых связей для объяснения как наличия (например, в боранах), так и отсутствия химических связей. Я нашел единый и единственный геометрический мотив, который повторяется в органической, неорганической и металлоорганической химии: предпочтительной геометрической формой в координационных соединениях, боранах и металлических кластерах является многогранник, все грани которого правильные или почти правильные треугольники...»

Поскольку молекулы являются пространственными образованиями, описание их геометрического строения с помощью полиэдров имеет всеобщее значение. Чтобы подчеркнуть тот факт, что в такое описание включаются также молекулы с плоским строением и линейные структуры, лучше использовать термин «политопическое», чем «полиэдрическое» описание. Действительная польза от полиэдрического описания возникает для молекул, обладающих достаточной симметрией. Именно по этой причине, а также вследствие популярного характера нашего изложения мы рассмотрим только молекулы, которые имеют относительно высокую симметрию.

Диапазон геометрических структур, для описания которых полезно обращаться к многогранникам, чрезвычайно широк. Так, например, правильный тетраэдр симметрии T_d одинаково подходит как для молекулы тетрамера мышьяка, As_4 , так и для молекулы метана, CH_4 (рис. 3-27). Однако в их строении имеется одно существенное различие. Оно состоит в том, что в молекуле As_4 все четыре атомных ядра, входящих в ее состав, расположены в вершинах правильного тетраэдра, ребрами которого служат химические связи между атомами мышьяка. В молекуле же метана имеется центральный атом углерода, от которого четыре химические связи направлены к четырем вершинам тетраэдра, где находятся атомы водорода. В данном случае ребра тетраэдра уже не являются химическими связями.

Молекулы As_4 и CH_4 представляют собой примеры соединений с

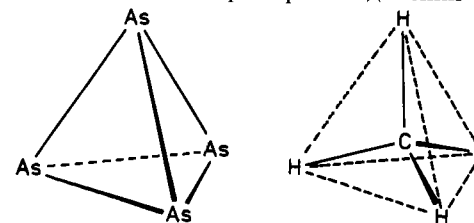


Рис. 3-27.
Форма молекул As_4 и CH_4 .

четким различием в расположении атомов. Однако такие различия не всегда столь однозначны, примером чего может служить структура боргидрида циркония, $Zr(BH_4)_4$. Эта молекула была изучена двумя независимыми группами авторов [17, 18], которые описали ее строение идентичной полиэдрической конфигурацией, но с различным расположением химических связей (рис. 3-28). Наиболее важное отличие в упомянутых двух интерпретациях касается связей центрального атома циркония с четырьмя атомами бора, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Первая группа авторов [17] считает, что в тетраэдрической координации имеются четыре связи $Zr-B$. Вторая группа авторов [18] не вводит непосредственных связей $Zr-B$, а считает, что они связаны друг с другом через тройной мостик из атомов водорода*. Боргидрид

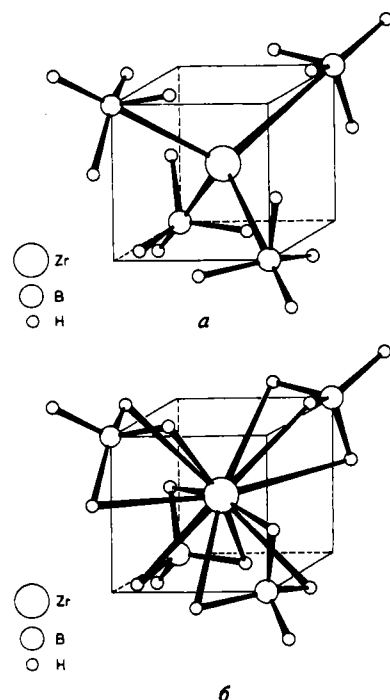


Рис. 3-28. Конфигурация молекулы боргидрида циркония, $Zr(BH_4)_4$, в двух интерпретациях, но описываемая одним и тем же типом полиэдра.

a – согласно одной интерпретации [17], атом циркония непосредственно связан с четырьмя атомами бора, имеющими тетраэдрическое окружение; *б* – согласно другой интерпретации [18], химическая связь между цирконием и тетраэдрическим атомом бора отсутствует, а взаимодействие осуществляется через четыре тройных водородных мостика.

* Здесь следует отметить, что, поскольку сам метод газовой электронографии, который использовался обеими группами авторов [17, 18], не дает принципиальной возможности решить вопрос о наличии или отсутствии химических связей, даваемая ими интерпретация (на что делают упор авторы книги) является в значительной степени делом вкуса. Трехцентровый формализм в описании, о чем упоминает выше Мьюттертиз, видимо, ближе по духу американским авторам [18] (рис. 3-28, *б*), чем советским [17]. Если же на рис. 3-28 не учитывать некоторые валентные штрихи, то обе структуры *a* и *б* абсолютно идентичны. – Прим. перев.

циркония – лишь один представитель интересного класса боргидридов металлов, установление строения которых служило серьезным вызовом структурной химии [10]. Бороводороды являются одним из самых необычных классов полиэдрических соединений, в которых можно найти почти все – от самых простых до самых сложных систем.

3.7.1. Каркасные гидриды бора

В этом разделе мы органичиваемся чисто феноменологическим изложением, лишь упомянув о наличии связи между характерным полиэдрическим строением гидридов бора и особенностями многоцентровых и, в частности, трехцентровых связей (см., например, [19, 20]).

Полиэдры гидридов бора отличаются тем, что их грани – это правильные или почти правильные треугольники*. Те бораны, которые имеют строение замкнутого, полного многогранника, называются *клозо*-боранами (от греческого слова “closo”, что означает «замкнутый, заверченный»). Одним из наиболее симметричных и соответственно наиболее устойчивых полиэдрических боранов является ион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Он имеет строение правильного икосаэдра, показанного на рис. 3-29. Структурная систематика *клозо*-боранов $B_nH_n^{2-}$ и их аналогов, *клозо*-карборанов $C_2B_{n-2}H_n$, представлена в табл. 3-2 [15]. По сравнению с боранами в карборанах некоторые из атомов бора заменены на атомы углерода.

Другой класс гидридов бора состоит из так называемых квази-*клозо*-боранов. Они получаются из *клозо*-боранов путем удаления одного остоного атома с заменой его на пару электронов. Таким образом,

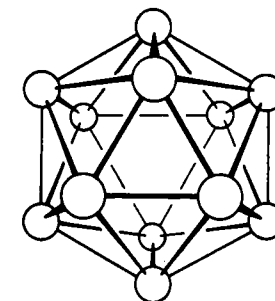


Рис. 3-29. Правильная икосаэдрическая конфигурация иона $B_{12}H_{12}^{2-}$; показан скелет из атомов бора.

* Теория молекулярных орбиталей позволяет объяснить этот факт следующим образом: наилучшее перекрывание трехцентровых связей достигается только тогда, когда атомы бора расположены в вершинах правильного треугольника. Другие возможные координации (четырёхугольник, пятиугольник) разрушают систему делокализованных связей подобно тому, как группа CH_2 нарушает систему сопряжения π -связей в углеводородах. – Прим. перев.

Таблица 3-2. Структурная систематика *клозо*-боранов $B_nH_n^{2-}$ и *клозо*-карборанов $C_2B_n-2H_n$ по Мьюттертизу [15]

Полиэдр и точечная группа	Бораны	Карбораны
Тетраэдр, T_d	$(B_4Cl_4)^a$	—
Тригональная бипирамида, D_{3h}	—	$C_2B_3H_5$
Октаэдр, O_h	$B_6H_6^{2-}$	$C_2B_4H_6$
Пентагональная бипирамида, D_{5h}	$B_5H_5^{2-}$	$C_2B_5H_7$
Додекаэдр (с треугольными гранями), D_{2d}	$B_8H_8^{2-}$	$C_2B_6H_8$
Трехшапочная тригональная призма, D_{3h}	$B_9H_9^{2-}$	$C_2B_7H_9$
Двухшапочная квадратная антипризма, D_{4d}	$B_{10}H_{10}^{2-}$	$C_2B_8H_{10}$
Октадекаэдр, C_{2v}	$B_{11}H_{11}^{2-}$	$C_2B_9H_{11}$
Икосаэдр, I_h	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$C_2B_{10}H_{12}$

^a Гидрид бора отсутствует.

одно из мест в полиэдрическом остове оказывается занятым электронной парой.

Существуют гидриды бора, форма которых напоминает полиэдр с одной или двумя отсутствующими вершинами. На рис. 3-30 это пояснено на примере систематики полиэдрических фрагментов, которые получают из *клозо*-боранов (взято из работ Уильямса [21] и Рудольфа [20]). Поскольку все грани в этих многогранниках имеют треугольную форму, сами полиэдры называют дельтаэдрами, а их фрагменты — дельтаэдрическими [22]. Исходными дельтаэдрами являются тетраэдр, тригональная бипирамида, октаэдр, пентагональная бипирамида, бисдисфеноид, симметричная трехшапочная тригональная призма, двухшапочная квадратная антипризма, октадекаэдр и икосаэдр.

Нидо-Бораны (от слова «гнездо») получают из *клозо*-боранов путем удаления одного из остовных атомов. Если исходный боран не был правильным многогранником, то удаляться будет атом с максимальным координационным числом. *Арахно*-Бораны (от слова «паутина») получают из *клозо*-структур удалением двух соседних вершин многогранника. Как и в предыдущем случае, один из двух удаляемых атомов должен иметь максимальное координационное число, если исходный полиэдр не был правильным. Возможные примеры *нидо*- и *арахно*-структур показаны на рис. 3-31 вместе с исходными *клозо*-боранами [15]. Стабилизация получающихся фрагментов достигается появлением дополнительных мостиковых и концевых атомов водорода.

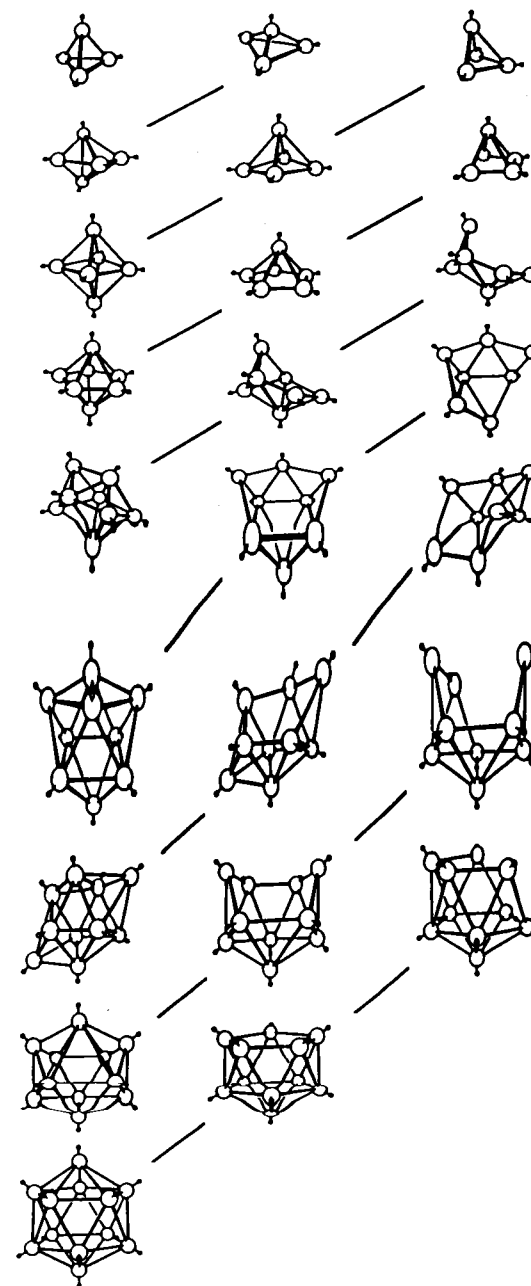


Рис. 3-30.

Семейство *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-боранов согласно Уильямсу [21] и Рудольфу [20]. Генетические связи показаны диагональными линиями. Воспроизводится с разрешения. © 1976 American Chemical Society.

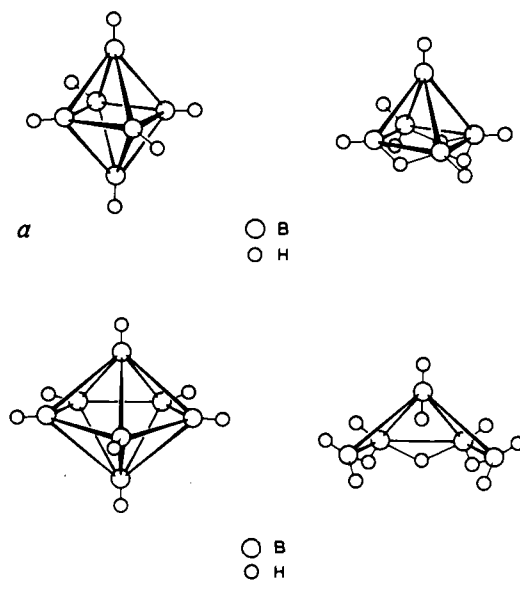


Рис. 3-31.

Примеры структурных соотношений типа *клозо-нидо* и *клозо-арахно* по Мьюлтертису [15].

а — *клозо*- $B_5H_6^{2-}$ и *нидо*- B_5H_9 ; *б* — *клозо*- $B_7H_7^{2-}$ и *арахно*- B_7H_{11} .

Приведенные выше примеры были, конечно, выбраны из простейших боранов и их производных*.

3.7.2. Полициклические углеводороды

В строении отдельных полициклических углеводородов воплотились некоторые из основополагающих полиэдрических форм, в которых нет центрального атома, а ребрами служат связи С—С. Осуществляемая в таких молекулах координация связей вокруг атомов углерода может быть далека от той, которая наиболее выгодна энергетически, обус-

* Дополнительный материал по карборанам и их геометрическому строению можно найти в книге Р. Граймса «Карбораны» (М.: Мир, 1974) и в обзоре В. С. Мاستрюкова, О. В. Дорофеевой, Л. В. Вилкова (Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2377). Геометрическое строение боранов, принадлежащих к триаде *клозо-нидо-арахно*, а также закономерности в структурах полиэдрических углеводородов (это относится к следующему разд. 3.7.2) обсуждаются в статье В. С. Мастрюкова (Вестник МГУ, сер. хим., 1988, т. 29, с. 539). — Прим. перев.

ловливая появление *напряжения** в этих молекулах [23, 24]. Напряжение может оказаться столь большим, что некоторые координации становятся слишком неустойчивыми для существования при любых возможных условиях. С другой стороны, основополагающий характер этих форм, их высокая симметрия и эстетическая привлекательность превращают эту область химии в заманчивое, но очень сложное поле деятельности для химика-органика [23, 25]**. По случайному совпадению эти вещества имеют также большое практическое значение, поскольку они являются строительными единицами таких природных соединений, как стероиды, алкалоиды, витамины, углеводы, антибиотики и т. д.

Тетраэдран, $(CH)_4$, должен был бы быть простейшим полициклическим углеводородом, имеющим строение правильного многогранника (рис. 3-32). Однако его синтез, видимо, неосуществим из-за чрезмерной энергии напряжения и легкости подхода со стороны атакующих реагентов. Тем не менее удалось получить его производное — тетра-*трет*-бутилтетраэдран*** [26]. Это вещество обладает поразительной устойчивостью, возможно, в силу того, что заместители помогают сдерживать молекулу от распада.

Следующее платоновое тело — это куб, и соответствующий полициклический углеводород кубан, $(CH)_8$ (рис. 3-32), уже достаточно известен [27]. Гораздо более поздним достижением является синтез додекаэдрана, выполненный Пакеттом и сотр. [13]. Почти за 20 лет до этой работы Шульдц [14], описывая возможную серию полиэдрических углеводородов, сделал следующее предсказание для додекаэдрана: «Додекаэдран — одно из веществ рассматриваемого ряда с почти идеальной геометрией: физически молекула является моделью миниатюрного шарикоподшипника! Можно ожидать, что это вещество будет обладать низкой вязкостью, высокой температурой плавления, но низкой температурой кипения, высокой термической устойчивостью, очень простым ИК-спектром и, возможно, спектром ПМР «ароматического» вида. С химической точки зрения можно ожидать относительно легкого удаления протонов от третичных атомов углерода (по сравнению с алифатическими углеводородами), поскольку остающийся на молекуле отрицательный заряд может находиться на любом из двадцати абсолютно эквивалентных атомов углерода; таким образом, стабилизация карб-

* Влиянию напряжения на геометрические параметры циклических углеводородов посвящен обзор М. П. Козиной, В. С. Мастрюкова, Е. М. Мильвицкой (Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1337). — Прим. перев.

** См. также книгу Н. С. Зефирова, С. С. Трача и О. С. Чижова «Каркасные и полициклические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения» (Итоги науки и техники. Органическая химия, Т. 3. — М.: 1979). — Прим. перев.

*** Строение этой молекулы в кристалле см. в работе: Irgartinger H., Goldman A., Jahn R., Nixdorf M., Rodewald H., Maier G., Malsch K.-D., Emrich R., Angew. Chem., 96, 967 (1984). — Прим. перев.

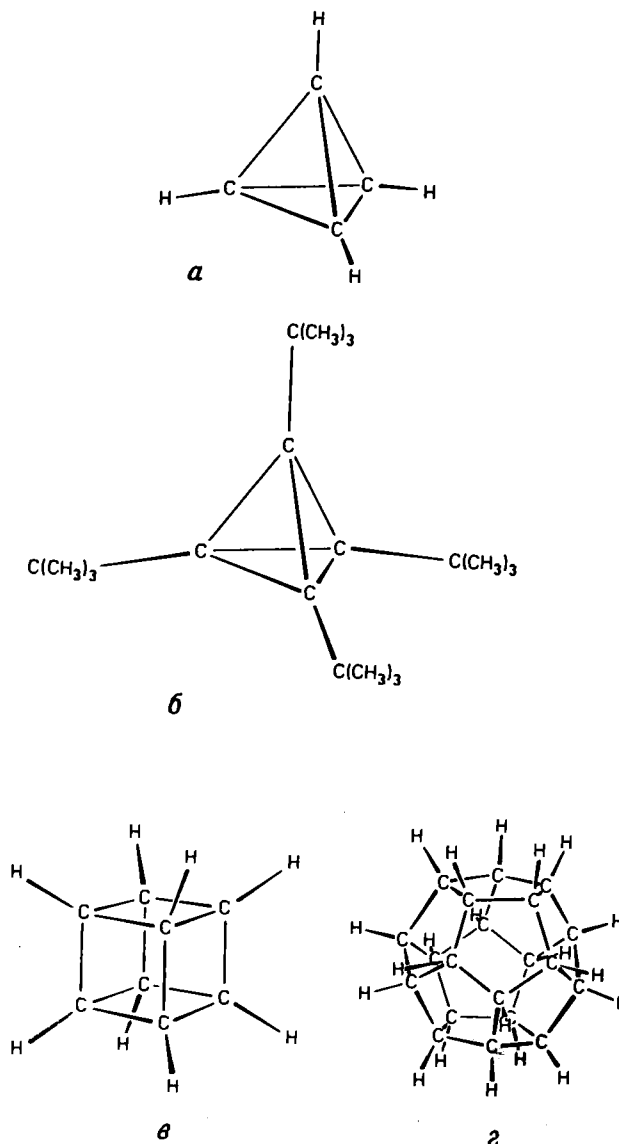


Рис. 3-32.

а – тетраэдр, (CH)₄. Имеет очень высокую энергию напряжения и пока еще не синтезирован (?); б – тетра-*трет*-бутилтетраэдр, {C[C(CH₃)₃]₄} [26]; в – кубан, (CH)₈ [27]; г – додекаэдр, (CH)₂₀ [13].

аниона достигается путем «перетекания заряда», с помощью которого делокализуется лишний электрон».

В серии выпуклых полиэдрических углеводородов каждый атом углерода связан с тремя другими атомами углерода. Четвертая связь направлена наружу к атому водорода, таким образом вокруг многогранника из атомов углерода существует аналогичный полиэдр, в вершинах которого находятся атомы водорода. Ребрами таких чисто «углеродных» полиэдров являются химические связи углерод-углерод, а ребрам большего по размеру полиэдра, состоящего из протонов, не соответствуют какие-либо химические связи. Именно такой тип построения полициклических углеводородов оказывается невозможным в двух оставшихся платоновых телах, поскольку в вершинах октаэдра встречается по четыре связи, а в вершинах икосаэдра – по пять. По аналогичным причинам только семь из 13 архимедовых многогранников могут выступать в роли полиэдрической серии (CH)_n. В табл. 3-3 собраны некоторые характеристики полиэдров, заимствованные из работы Шульца [14]. Нами только отмечены те углеводороды, которые уже были синтезированы к моменту написания данной книги.

Как видно из рассмотрения рис. 3-32 и 3-33, молекулу кубана можно считать и называть тетрапризматом. Ее можно описать в виде восьми идентичных метиновых групп, расположенных в вершинах правильной тетрагональной призмы симметрии O_h; химические связи имеются в двух параллельных четырехчленных циклах, которые соединены друг с другом так, что дополнительно возникают еще четыре четырехчленных кольца. Трипризм, (CH)₆ [28] и пентапризм, (CH)₁₀ [29] обладают симметрией D_{3h} и D_{5h} соответственно; обе молекулы показаны на рис. 3-33. Попытки синтеза пентапризмана представляли собой цепь неудач, но эта история имеет «счастливый конец» [29]. Следующий член ряда, гексапризм, (CH)₁₂, который можно рассматривать как димер бензола типа «лицом к лицу» (рис. 3-33), к моменту написания книги пока еще не синтезирован*. В табл. 3-4 представлены некоторые геометрические характеристики углеводородов, имеющих строение призматов (заимст-

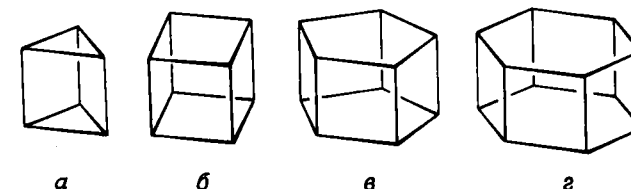


Рис. 3-33.

а – трипризм, (CH)₆ [28]; б – тетрапризм (кубан), (CH)₈ [27]; в – пентапризм, (CH)₁₀ [29]; г – гексапризма, (CH)₁₂, пока не синтезирован.

* Его геометрическое строение рассчитано методом молекулярной механики. См.: Allinger N. L., Eaton P. E., Tetrahedron Lett., 24, 3697 (1983). – Прим. перев.

Таблица 3-3. Характеристика полиэдрических молекул по Шульцу [14]

Молекула	Формула	Форма граней (правильные многоугольники) и их число	Углы граней	Синтезирован?
Тетраэдр	(CH) ₄	Треугольник, 4	60°	—
Кубан	(CH) ₈	Квадрат, 6	90°	Да
Усеченный тетраэдр	(CH) ₁₂	Треугольник, 4 Шестиугольник, 4	60°	—
Додекаэдр	(CH) ₂₀	Пятиугольник, 12	108°	Да
Усеченный октаэдр	(CH) ₂₄	Квадрат, 6 Шестиугольник, 8	90°	—
Усеченный кубан	(CH) ₂₄	Треугольник, 8 Восьмиугольник, 6	120°	—
Усеченный кубооктаэдр	(CH) ₄₈	Квадрат, 12 Шестиугольник, 8	90°	—
Усеченный икосаэдр	(CH) ₆₀	Восьмиугольник, 6 Пятиугольник, 12	135°	—
Усеченный додекаэдр	(CH) ₆₀	Шестиугольник, 20	108°	—
Усеченный икосододекаэдр	(CH) ₁₂₀	Треугольник, 20 Десятиугольник, 12	60°	—
		Квадрат, 30	144°	—
		Шестиугольник, 20	120°	—
		Десятиугольник, 12	144°	—

вовано у Шульца [14]). *n*-Призман в общем виде может быть описан как состоящий из $2n$ идентичных метиновых групп, расположенных в вершинах правильной призмы симметрии D_{nh} ; химические связи образуют два параллельных *n*-членных цикла, которые соединяются друг с другом, давая *n* четырехчленных колец.

Между прочим, *правильные* призмы и *правильные* антипризмы в то же время являются полуправильными, т. е. архимедовыми, телами. Более того, вторая призма в своей наиболее *симметричной конфигурации является правильным полиэдром — кубом, а первая антипризма в своей наиболее симметричной конфигурации также является правильным полиэдром — октаэдром.

Выше мы упомянули только несколько наиболее симметричных структур. Если же выйти за пределы наиболее симметричных выпуклых полиэдров, то вариации окажутся практически бесконечными. Так, например, число возможных изомеров для тетрациклического углеводорода $C_{12}H_{18}$ с 12 остовными атомами равно 5291 [30]. Из всех этих геометрических возможностей только несколько соответствуют устойчивым молекулам [31], одной из которых является *айсеан**, показанный на рис. 3-34 [32]. Эту молекулу можно представить себе в виде двух

* От английского слова «ice», что значит «лед». — Прим. перев.

Таблица 3-4. Характеристика молекул призм по Шульцу [14]

Молекула	Формула	Число граней	Углы граней	Синтезирован?
Трипризман	C_6H_6	Треугольник, 2 Квадрат, 3	60° 90°	Да
Тетрапризман (кубан)	C_8H_8	Квадрат, 6	90°	Да
Пентапризман	$C_{10}H_{10}$	Пятиугольник, 2 Квадрат, 5	108° 90°	Да
Гексапризман	$C_{12}H_{12}$	Шестиугольник, 2 Квадрат, 6	120° 90°	—
Гептапризман	$C_{14}H_{14}$	Семиугольник, 2 Квадрат, 7	128°34' 90°	—
Октапризман	$C_{16}H_{16}$	Восьмиугольник, 2 Квадрат, 8	135° 90°	—
Нонапризман	$C_{18}H_{18}$	Десятиугольник, 2 Квадрат, 9	140° 90°	—
Декапризман	$C_{20}H_{20}$	Десятиугольник, 2 Квадрат, 10	144° 90°	—
Ундекапризман	$C_{22}H_{22}$	Одиннадцатиугольник, 2 Квадрат, 12	147°16' 90°	—
Додекапризман	$C_{24}H_{24}$	Двенадцатиугольник, 2 Квадрат, 12	150° 90°	—
<i>n</i> -Призман	$C_{2n}H_{2n}$	<i>n</i> -Угольник, 2 Квадрат, <i>n</i>	180° (приближается) 90°	—

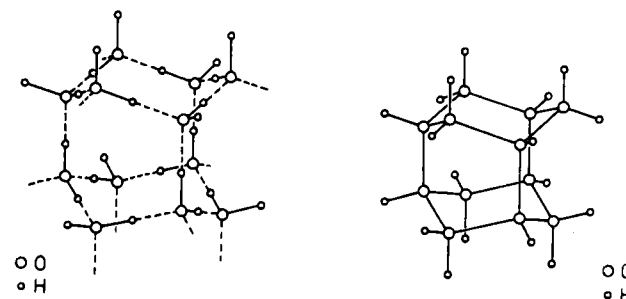


Рис. 3-34. Кристаллическая структура льда и молекула углеводорода айсеана согласно Физеру [33] и Купасу и Ходаковскому [32] соответственно.

циклогексановых «кресел», соединенных друг с другом тремя аксиальными связями. Структурное описание этой молекулы можно представить иначе, поскольку она выглядит как три сконденсированных конформера «ванна» того же циклогексана. Тривиальное название для айсеана было предложено Физером [33] почти за 10 лет до его синтеза [32]. Когда Физер рассматривал расположение молекул воды в кристалле льда (рис. 3-34), он заметил три вертикальных шестиугольника, находящихся в конформации «ванна». Однако при этом возникает горизонтальный гексамер $(\text{H}_2\text{O})_6$ с тремя экваториальными водородными связями, которые можно использовать для построения в горизонтальной плоскости. Физер [33] далее пишет, что такая структура льда «наводит на мысль о возможном существовании углеводорода $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, имеющего аналогичную конформацию, который может быть назван айсеаном. Молекулярная модель выглядит в виде устойчивой структуры, лишенной напряжения и аналогичной структуре адамантана и твистана. Таким образом, айсеан бросает вызов химии-синтетику». В течение последующих десяти лет вызов был принят [32].

Аналогичная тесная связь существует между молекулой адамантана, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, и кристаллом алмаза. Алмаз даже называли «бесконечным адамантологом адамантана» [34]. Если айсеан имеет симметрию D_{3h} , то симметрия адамантана T_d . Эту высокую симметрию легко уловить, описывая геометрию адамантана с помощью четырех воображаемых кубов, вписанных один в другой, два из которых показаны на рис. 3-35 [35]. Геометрическое строение адамантана можно охарактеризовать, например, следующими четырьмя параметрами: R_1 — длина связи $\text{C}—\text{C}$, R_2 — средняя длина связей $\text{C}—\text{H}$, R_3 — валентный угол $\text{C}—\text{CH}_2—\text{C}$ при

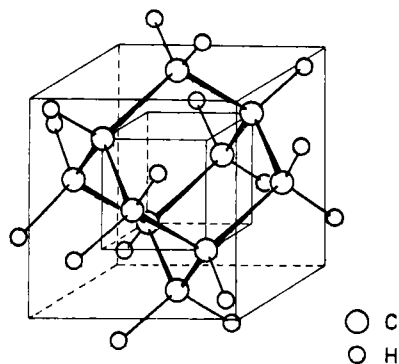


Рис. 3-35.
Адамантан, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ или $(\text{CH})_4(\text{CH}_2)_6$, в двух представлениях.

вторичном атоме углерода и R_4 — валентный угол $\text{H}—\text{C}—\text{H}$. Затем длины ребер четырех воображаемых кубов можно выразить через эти параметры. В наименьшем кубе четыре вершины заняты четырьмя третичными атомами углерода. Этот куб — меньший из двух кубов, показанных на рис. 3-35. Длина его ребра равна

$$\text{TC}^* = [2 R_1 \sin(R_3/2)]/\sqrt{2}$$

Атомы водорода, присоединенные к третичным атомам углерода, занимают четыре тетраэдрически связанные вершины куба, длина ребра которого равна

$$\text{TH} = 2(\text{TC} + R_2/\sqrt{3})$$

Этот куб не показан на рис. 3-35. Далее, шесть вторичных атомов углерода занимают гранецентрированные положения куба, длина ребра которого составляет

$$\text{SC} = 2[\text{TC} + R_1 \cos(R_3/2)]$$

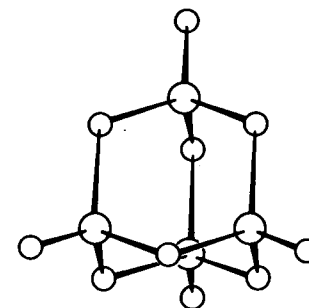
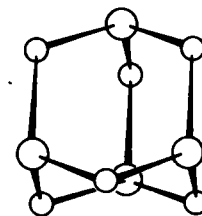


Рис. 3-36.
Аналоги адамантана среди неорганических полимерных оксидов, например P_4O_6 и $(\text{PO})_4\text{O}_6$.

* Используемые сокращения TC и SC относятся к третичному и вторичному атомам углерода, а TH и SH — к атомам водорода, присоединенным к соответствующим атомам углерода. — Прим. перев.

Рассматриваемая фигура соответствует большему из двух кубов, показанных на рис. 3-35. Наконец, атомы водорода, присоединенные к вторичным атомам углерода, лежат на диагоналях граней куба с длиной ребра

$$SH = 2[SC + R_2 \cos(R_4/2)]$$

Подобные геометрические структуры встречаются среди неорганических полиоксидов. По аналогии с адамантаном, $(CH)_4(CH_2)_6$, их общую формулу можно представить в виде A_4O_6 , где $A=P, As, Sb$ или группа $P=O$ (рис. 3-36).

Можно вообразить молекулы адамантана, соединенные через вершину, ребро и даже грани, как показано на рис. 3-37. Однако большинство из них пока не синтезировано (литературные ссылки см. в книге [23]).

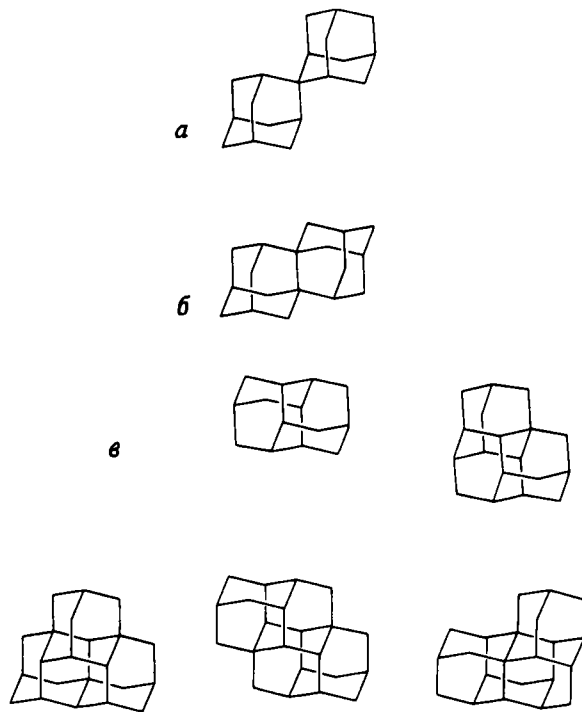


Рис. 3-37.

Сочлененные ядра адамантана.

a – вершинами: [1]диадамантан [36]; *b* – ребрами: [2]диадамантан [37]; *в* – гранями: диамантан (конгрессан) [34], триамантан [38] и три изомера тетрамантана [39]: «изо», C_{36} ; «анти», C_{24} ; «скошенный», C_{22} .

3.7.3. Молекулы с центральным атомом

Адамантан иногда считают каркасным аналогом метана, а диамантан и триамантан – аналогами этана и пропана. Конечно, метан имеет тетраэдрическую структуру с точечной группой T_d правильного тетраэдра. Интересные построения получаются, если соединить два тетраэдра или, например, два октаэдра по общей вершине, ребру или грани, как показано на рис. 3-38. Объединяя тетраэдры подобным образом, можно формально получить этан, H_3C-CH_3 , этилен, $H_2C=CH_2$, и ацетилен, $HC\equiv CH$. Такая аналогия с объединением тетраэдров становится даже более очевидной в структурах некоторых галогенидов металлов с мостиковыми атомами галогенов [40]. Так, например, ион $Al_2Cl_7^-$ как бы состоит из двух тетраэдров алюминийтетрахлорида, соединенных через общую вершину, а молекулу Al_2Cl_6 можно представить себе в виде двух таких же тетраэдров, объединенных по ребру. Эти примеры показаны на рис. 3-39.

В таких смешанных галогенных комплексах, как тетрафторалюминат калия, $KAlF_4$ [41], также существует тетраэдрическая координация вокруг атома металла. На самом деле наиболее четко установленной структурной единицей этой молекулы как раз является атом алюминия с четырьмя атомами фтора, имеющими форму правильного или почти правильного тетраэдра. Эта часть молекулы достаточно жесткая, а вот положение атома калия относительно тетраэдра AlF_4^- крайне неопределенно. Наиболее вероятные структуры этой молекулы представлены на рис. 3-40; первая из них с двумя галогенными мостиками дает наилучшее согласие с экспериментом [41]. Молекула $KAlF_4$ – всего лишь один представитель большого класса соединений, практическое применение

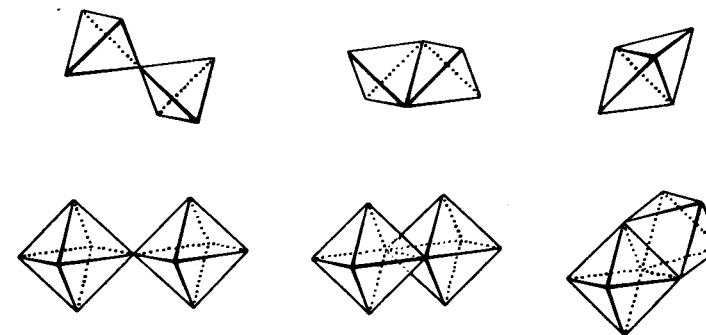


Рис. 3-38.

Сочлененные тетраэдры и октаэдры.

* Вант-Гофф, видимо, был одним из первых, кто высказал эту мысль. См. его книгу: Расположение атомов в пространстве. Пер. с нем. – М.: Межфак. изд. комисс. студ. Моск. ун-та, 1911. – Прим. перев.

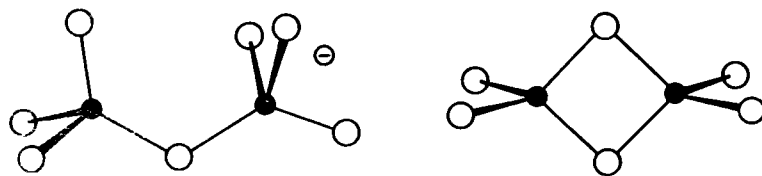


Рис. 3-39.
Конфигурации иона Al_2Cl_7^- и молекулы Al_2Cl_6 .

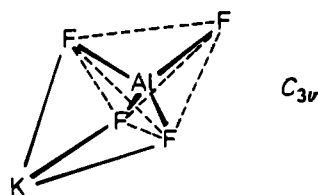
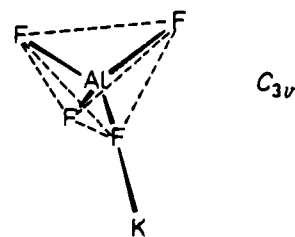
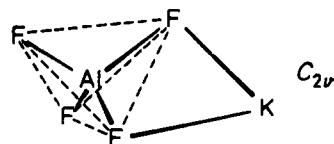


Рис. 3-40.
Модели молекулы KAIF_4 [41].

которых постоянно растет и связано с тем, что смешанные галогениды имеют гораздо более высокую летучесть, чем индивидуальные галогениды металлов.

Сложная ситуация, возникающая с моделями, показанными на рис. 3-40, — отнюдь не единичное явление среди систем с центральным атомом. Так, расчетным путем было найдено, что структура тетралитий-тетраэдрана, $(\text{CLi})_4$, с атомами лития, находящимися над гранями углеродного тетраэдра, более устойчива, чем аналогичная структура, но с атомами лития, расположенными над вершинами [42]. Обе модели показаны на рис. 3-41. Устойчивая форма $(\text{CLi})_4$ напоминает молекулу $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ [43], в которой метильные группы находятся над гранями тетраэдра, состоящего из атомов лития.

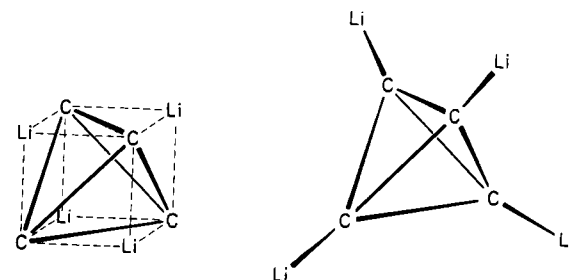


Рис. 3-41.
Модели молекулы $(\text{CLi})_4$ [42].

Призматические молекулы циклопентадиенильных и бензольных комплексов переходных металлов (см., например, [10]) напоминают призмы полициклических углеводородов. На рис. 3-42 показан ферроцен, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, для которого как барьер внутреннего вращения, так и разность энергий между призматической (затененной) и антипризматической (шахматной) конформациями очень невелики [44]. На рис. 3-42 также показана призматическая модель молекулы дибензолхрома, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, симметрии D_{6h} .

Красивы и симметричны молекулы, содержащие кратные связи металл-металл и часто имеющие полиэдрическую форму [45]. Мы здесь ограничимся упоминанием только двух примеров. Один из них — это ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, имеющий форму квадратной призмы (рис. 3-43) и сыгравший важную роль в истории открытия кратных связей металл-металл [46]. Другой пример — безводный димolibдентетраацетат, $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$, похожий на колесо с лопастями (рис. 3-44); его строение установлено в газовой фазе [47].

Кстати, имеется целый класс органических углеводородов, названных пэддланами*, поскольку они похожи на колеса с лопастями, которые

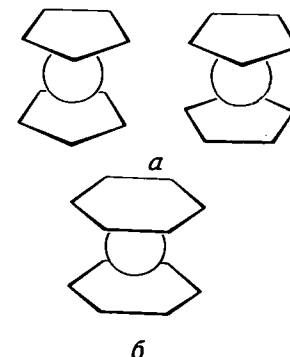


Рис. 3-42.
а — призматическая (D_{5h}) и антипризматическая (D_{5d}) модели молекулы ферроцена; б — призматическая модель молекулы дибензолхрома (D_{6h}).

* От английского слова «paddle», что означает «лопаст парового колеса». — Прим. перев.

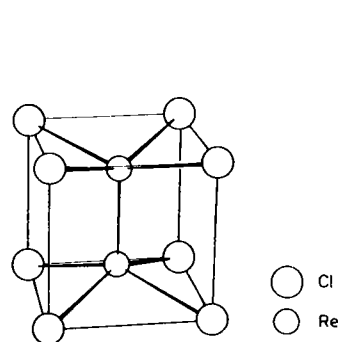


Рис. 3-43.

Ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, имеющий форму квадратной призмы и сыгравший историческую роль в открытии кратных связей металл—металл [45, 46].

использовались на речных пароходах [48]. Очень симметричный представитель, называемый [2.2.2]паддланом (рис. 3-45), пока еще не синтезирован по причине высокой энергии напряжения. В действительности наиболее необычным исходным полициклическим углеводородом, который известен в настоящее время [49], является [1.1.1]пропеллан, имеющий сходное строение и показанный на рис. 3-46,а. Это исключительно напряженная молекула интересна тем, что два атома углерода, находящиеся во главе моста, обладают инвертированной конфигурацией* и формально между ними нет химической связи. Тем не менее расстояние между этими атомами точно соответствует обычной химической связи согласно теоретическому исследованию Джексона и Аллена [50]. Эти авторы нашли, что аналогичная ситуация с точки зрения химической связи реализуется в 1,3-диборабицикло[1.1.1]пентане (рис. 3-46,б). Действительно, поскольку взаимодействие между двумя атомами углерода, стоящими во главе моста в [1.1.1]пропеллане, было интерпретировано с помощью трехцентровых двухэлектронных орбиталей, возникает естественная аналогия с типом химических связей в боранах и карборанах. Сравнение этих двух молекул является хорошим примером того, как понимание корреляции между природой химической связи и строением молекул облегчает наведение мостов между двумя областями органической и неорганической химии. Здесь вполне уместно также сослаться на фундаментальную работу Хоффмана [51], рас-

* Это означает, что все четыре связи атома углерода расположены по одну сторону от плоскости, т.е. одна из связей в нормальной тетраэдрической конфигурации инвертирована, имеет противоположное направление. О проблеме плоской координации углерода см., например, статью о [4.4.4]фенестране: Schulman J. M., Sabio M. L., Disch R. L., J. Am. Chem. Soc., **105**, 743 (1983).—Прим. перев.

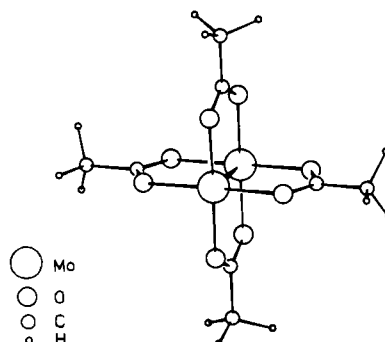


Рис. 3-44.

Структура безводного димолибдентетраацетата, $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$, имеющего форму колеса с лопастями согласно данным газовой электронографии [47].

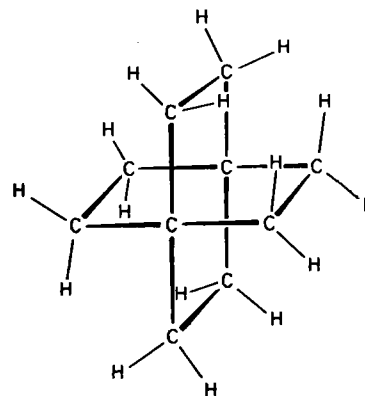
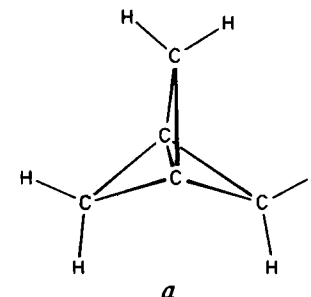
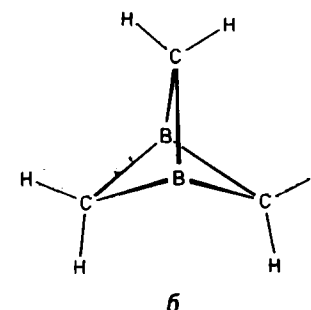


Рис. 3-45.

[2.2.2]паддлан—полициклический углеводород, отличающийся высоким напряжением; пока еще не синтезирован.



а



б

Рис. 3-46.

а—[1.1.1]пропеллан; б—1,3-диборабицикло[1.1.1]пентан. Аналогия в строении и образовании химических связей была найдена в теоретическом исследовании [50].

смаатривающего структурные концепции, которые объединяют органическую и неорганическую химию. Возвращаясь к [1.1.1]пропеллану, следует отметить, что его «электронодефицитность» компенсируется дополнительной электронной плотностью, находящейся за пределами молекулярного остова.

3.7.4. Закономерности в расстояниях между валентно-несвязанными атомами

Структура [1.1.1]пропеллана интересна в том отношении, что она представляет собой пример «псевдохимической связи», т.е. геометрическое строение молекулы согласуется с наличием валентного штриха между атомами углерода, стоящими во главе моста, между которыми, однако, нет химической связи. В некотором смысле обратная ситуация наблюдается в молекуле ONF_3 (рис. 3-47), которая имеет форму пра-

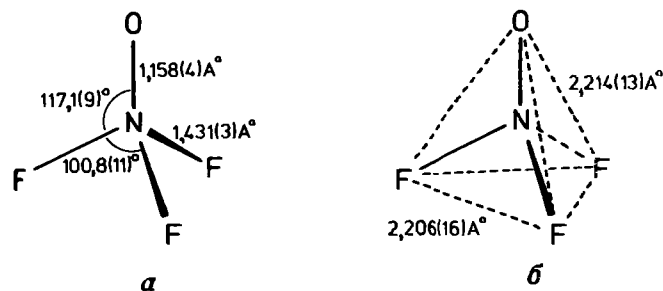


Рис. 3-47.

Строение молекулы ONF_3 [52].*a* – длина связей и валентные углы; *b* – валентно-несвязанные расстояния.

вильного тетраэдра, образованного тремя атомами фтора и одним атомом кислорода, хотя, конечно, в ней существуют настоящие химические связи между центральным атомом азота и всеми заместителями. Расстояния между валентно-несвязанными атомами $\text{F}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{O}$, т.е. ребра тетраэдра, оказываются равными в пределах экспериментальных погрешностей [52], как это видно из результатов, приведенных на рис. 3-47; там же можно найти и длины связей, а также валентные углы. Молекула имеет симметрию C_{3v} , и очевидно, что центральный атом азота находится не в центре действительно правильного тетраэдра, образованного его заместителями.

В структурах некоторых молекул можно заметить удивительное постоянство так называемых 1,3-контактов. Символ «1,3» означает, что взаимодействие относится к двум атомам в молекуле, разделенным третьим атомом. Приближенное равенство таких расстояний между валентно-несвязанными атомами в молекуле ONF_3 – особый случай. Обычно же наблюдается постоянство определенных 1,3-расстояний в последовательности родственных молекул. Существенно и то, что такое постоянство 1,3-расстояний может сопровождаться значительными изменениями длин связей и валентных углов внутри рассматриваемой тройки атомов. Внутримолекулярные 1,3-взаимодействия были также вызваны внутримолекулярными взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, для которых Бартелл [53] по аналогии постулативно ввел систему внутримолекулярных 1,3-радиусов. Эти 1,3-радиусы для валентно-несвязанных атомов по величине занимают промежуточное положение между соответствующими ковалентными и традиционными вандерваальсовыми радиусами; для некоторых элементов эти данные приведены в табл. 3-5.

На рис. 3-48 показаны те особенности строения молекул, которые первоначально побудили Бартелла [54] признать значимость внутримолекулярных взаимодействий между валентно-несвязанными атомами. Бартелл заметил, что три внешних атома углерода в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ разместились так, чтобы оказаться в вершинах почти правильного

Таблица 3-5. Ковалентные, внутримолекулярные 1,3- и вандерваальсовы радиусы некоторых элементов (в Å)

Элемент	Ковалентный радиус	Внутримолекулярный 1,3-радиус [53, 56]	Вандерваальсов радиус [55]
B	0,817	1,33	
C	0,772	1,25	
N	0,70	1,14	1,5
O	0,66	1,13	1,40
F	0,64	1,08	1,35
Al	1,202	1,66	
Si	1,17	1,55	
P	1,10	1,45	1,9
S	1,04	1,45	1,85
Cl	0,99	1,44	1,80
Ga	1,26	1,72	
Ge	1,22	1,58	
As	1,21	1,61	2,0
Se	1,17	1,58	2,00
Br	1,14	1,59	1,95

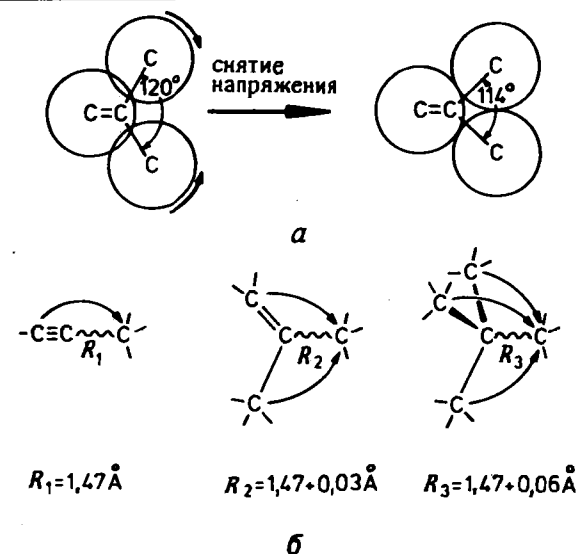


Рис. 3-48.

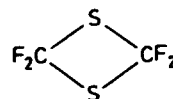
Геометрические следствия взаимодействий между валентно-несвязанными атомами [54].

a – три атома углерода в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ находятся в вершинах почти правильного треугольника, что обусловлено снятием напряжения между двумя метильными группами; *b* – учет взаимодействий между валентно-несвязанными атомами для интерпретации изменений длин связей $\text{C}-\text{C}$ в некоторых углеводородах.

правильного треугольника; это интересное наблюдение проиллюстрировано рис. 3-48,а. Поскольку центральный атом углерода в этой системе, очевидно, не находится в центре треугольника, валентный угол между объемистыми метильными группами становится меньше идеального угла 120° . Другой пример (рис. 3-48,б) демонстрирует, как удлинение связей С—С может быть обусловлено возрастающим числом взаимодействий между валентно-несвязанными атомами.

Разумеется, внутримолекулярные 1,3-радиусы (табл. 3-5) имеют чисто эмпирическую основу, но в этом они совершенно не отличаются от всех остальных систем радиусов. Некоторые из прежних значений 1,3-радиусов были обновлены [56] вследствие появления более современных экспериментальных данных. Особенно хорошо установленными следует считать 1,3-радиус фтора.

Некоторое время тому назад возникло противоречие между двумя структурными определениями молекулы тетрафтор-1,3-дитиетана



Оно было разрешено путем привлечения представлений о постоянстве расстояния $F\cdots F$ [57]. Среднее 1,3-расстояние $F\cdots F$ в 40 молекулах, содержащих группу CF_3 , равно $2,162\text{Å}$ со среднеквадратичным отклонением $0,008\text{Å}$. Отметим, что постулированный ранее [53] 1,3-радиус для фтора составлял $1,08\text{Å}$.

Было отмечено, что в довольно длинных рядах различных сульфонов XSO_2Y расстояния $O\cdots O$ постоянно находились вблизи величины $2,48\text{Å}$ [58]. В то же время изменение длины связи $S=O$ составляло до $0,05\text{Å}$, а угол $O=S=O$ менялся вплоть до 5° в зависимости от природы заместителей X и Y . График на рис. 3-49 иллюстрирует эту особенность. Геометрические изменения в ряду этих сульфонов можно наглядно изобразить (рис. 3-50,а): два атома кислорода в вершинах тетраэдра, предоставив возможность двигаться вдоль биссектрисы лигандов X и Y [59].

I_2SO_4 или $(HO)_2SO_2(OH)_2$ имеются в вершинах практически правильного тетраэдра атома серы (рис. 3-50,б). Наибольшим расстоянием $O\cdots O$ составляет только OSO достигает 20° и длины двух других до $0,15\text{Å}$ [60].

Рис. 3-32.

а — тетраэдр, синтезирован (?); б — $(CH)_8$ [27]; в — додекаэдр.

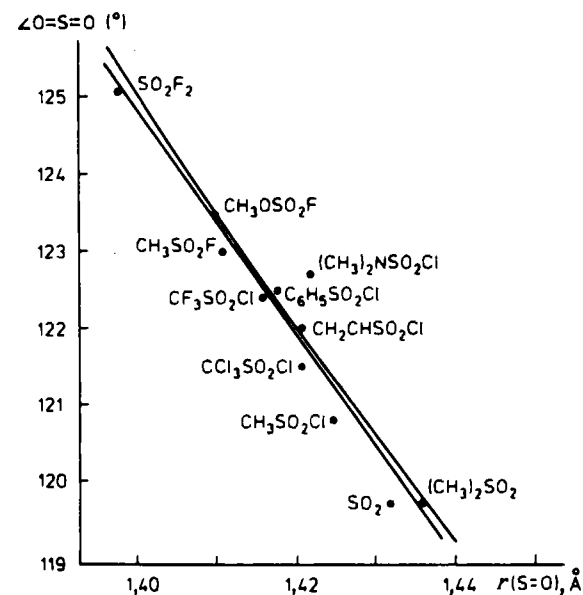
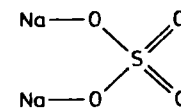


Рис. 3-49.

Две эмпирические зависимости, касающиеся геометрии фрагмента SO_2 в молекулах сульфонов XSO_2Y [58].

Одна из них — это линейная корреляция между длиной связи $r(S=O)$ и валентным углом (OSO): $\angle = -147,7r + 331,7$ ($\sigma = 0,6^\circ$). Другая зависимость использует наблюдающееся в этом ряду постоянство расстояния $O\cdots O$, равного $2,48\text{Å}$ ($\sigma = 0,004\text{Å}$): $\angle = 2\arcsin(2,484/2r)$.

В старых учебниках сульфаты щелочных металлов обычно изображались следующей структурной формулой:



Однако затем было установлено, что группа SO_4 в этих молекулах имеет форму почти правильного тетраэдра (см., например, [61]). Атомы металла оказались расположенными на осях, перпендикулярных ребрам тетраэдра SO_4 , сообщая структуре бициклический характер, как показано на рис. 3-50,а. Таким образом, имеется значительная аналогия между строением сульфата и тетрафторалюмината, $KAlF_4$; она состоит в том, что обе молекулы состоят из точно установленного и достаточно жесткого тетраэдрического ядра, вокруг которого атомы щелочных металлов распределены относительно неопределенным способом.

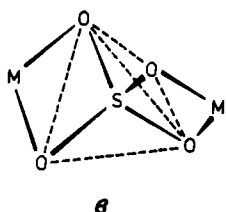
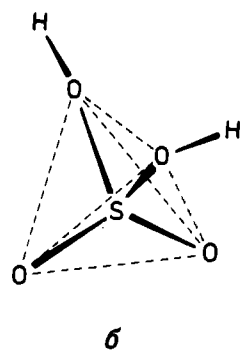
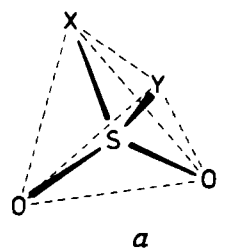


Рис. 3-50.
а — конфигурация молекул сульфонов, XSO_2Y ;
б — конфигурация молекулы серной кислоты; в —
конфигурация молекул сульфатов щелочных металлов, M_2SO_4 .

3.7.5. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

В предыдущих разделах были рассмотрены многочисленные примеры молекул с различным строением. Весь этот материал имеет современное экспериментальное и/или теоретическое обоснование. Однако нам хотелось бы знать не только *каково* строение той или иной молекулы и *какова* ее симметрия, но и *почему* осуществляется определенная структура с определенной симметрией.

Перед химиками уже давно была поставлена задача научиться экспериментально находить форму и размеры молекул, а также уметь теоретически рассчитать эти характеристики. В настоящее время кванто-

вая химия достигла такого уровня, что она в состоянии установить строение по крайней мере относительно простых молекул, основываясь лишь на знании атомного состава и не используя никакие опытные данные. Такие расчеты называют неэмпирическими (*ab initio*). Первичным результатом таких расчетов являются волновые функции и значения энергий, которые по аналогии с экспериментом можно назвать «исходными измерениями». В то же время у нас имеется большое желание найти простое объяснение строению той или иной молекулы, как, например, это делает метод локализованных химических связей, оказавшийся для химиков столь полезным. Таким образом, нам необходим мост, который связывал бы измерения и расчеты, с одной стороны, и простые качественные представления — с другой.

Такие модели были созданы, и они хорошо отвечали поставленной цели. Эти модели могут объяснить, например, почему молекула метана является правильным тетраэдром (T_d), а молекула аммиака пирамидальна (C_{3v}); почему молекула воды изогнута, а молекула тетрафторида ксенона является плоским квадратом (D_{4h}) и т. д. Важно также понимать, почему внешне сходные молекулы, подобно OPF_3 и OCIF_3 , имеют столь разное строение. Первая обладает симметрией C_{3v} , а вторая — C_s , как показано на рис. 3-51.

В данном разделе мы рассмотрим ряд простейших молекул общей формулы AX_n в рамках одной из таких полезных и эффективных качественных моделей. Атом А находится в центре, а X — это заместители и необязательно, что все они одинаковы. Все качественные модели обычно упрощают реальную картину, выделяя из многих существующих и взаимосвязанных факторов только несколько или просто один, главный. Мерой успеха подобных качественных моделей является их способность создать согласованную систему правил для интерпретации отдельных структур, а также структурных изменений в рядах сходных молекул; однако еще важнее, чтобы такие модели могли правильно предсказывать строение молекул, которые еще не изучены, а возможно еще и не синтезированы.

Одна из простейших моделей базируется на следующем постулате [62]: *геометрия молекулы зависит от отталкивания между валентными электронными парами центрального атома*. Валентная оболочка является внешней частью электронного облака, окружающего атомные ядра,

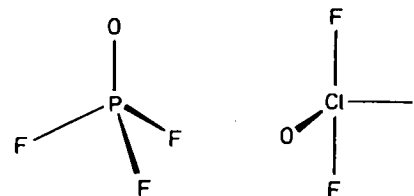


Рис. 3-51.
Конфигурация молекул OPF_3 и OCIF_3 .

и именно эти электроны принимают участие в образовании химической связи. Химическая связь осуществляется парой электронов, для образования которой каждый из участвующих атомов дает по одному электрону. Эта электронная пара называется связывающей. В валентной оболочке атома могут быть также другие электронные пары, не участвующие в образовании химической связи и целиком принадлежащие только этому атому; такие пары электронов называются неподеленными. Вышеприведенный постулат обращает внимание на то, что для геометрии молекулы одинаково важны обе электронные пары – связывающие и неподеленные. В согласии со сказанным, эта модель называется «отталкиванием электронных пар валентной оболочки» или моделью ОЭПВО*. Ее основное положение формулируется следующим образом: координация связей атома А в молекулах $AХ_n$, а следовательно, и геометрия этой молекулы таковы, что валентные электронные пары располагаются на максимальном расстоянии друг от друга, т.е. так, если бы они взаимно отталкивались. Таким образом, получается, что электронные пары занимают в пространстве вокруг атома вполне определенные места в соответствии с концепцией локализованных молекулярных орбиталей.

Если допустить, что, находясь в молекуле, центральный атом сохраняет сферичность своей валентной оболочки, то все его электронные пары расположатся на равных расстояниях от ядра центрального атома. В таком случае возникнут следующие координации, при которых расстояния между электронными парами будут максимальны:

Число валентных электронных пар	Координация
2	линейная
3	правильный треугольник
4	тетраэдр
5	тригональная бипирамида
6	октаэдр

В случае сферической симметрии каждую электронную пару можно представить в виде точки на поверхности шара. Далее, если соединить прямыми линиями эти точки, то возникнут указанные координации, как показано на рис. 3-52. Из трех многогранников, фигурирующих на рис. 3-52, только два – тетраэдр и октаэдр – являются правильными. Тригональная бипирамида не удовлетворяет условию правильности, поскольку ее ребра и вершины неэквивалентны, хотя шесть ее граней и состоят из правильных треугольников. Кстати, тригональная бипирамида – не единственное решение для задачи о пяти точках на сфере. Другим решением, которое энергетически только незначительно менее выгодно, является конфигурация квадратной пирамиды, а также многочисленные

* В англоязычной литературе эта модель имеет сокращенное название VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). – Прим. перев.

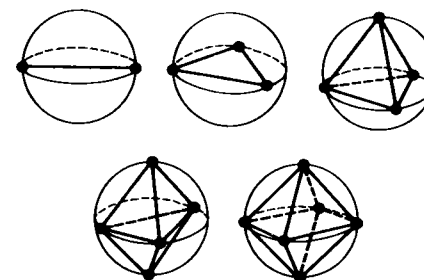


Рис. 3-52.

Формы молекул, которые следуют из модели «точечные заряды на сфере».

промежуточные формы между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой.

Отталкивание, которое служит основой модели ОЭПВО, можно выразить в виде члена потенциальной энергии:

$$V_{ij} = K/r_{ij}^n$$

где K – постоянная, r_{ij} – расстояние между точками i и j , а показатель n велик для сильного отталкивания, или «жесткого» взаимодействия, и мал для слабого отталкивания, или «мягкого» взаимодействия. Накопленный материал [63] свидетельствует о том, что n гораздо больше, чем в случае простого кулоновского взаимодействия. В действительности, если $n > 3$, то результаты становятся практически нечувствительными к истинной величине показателя. Это обстоятельство можно считать большой удачей, поскольку точное значение n не известно. Именно эта нечувствительность к выбору определяет широкую применимость модели ОЭПВО.

3.7.5.1. Аналогии. Легко представить себе следствия, вытекающие из модели ОЭПВО, в трехмерном пространстве и одинаково легко найти их проявления в реальной действительности. Для этого достаточно надуть несколько воздушных шаров, которыми забавляются дети [64]. Результирующие координации из двух: трех, четырех, пяти и шести шаров, связанных у оснований, показаны на рис. 3-53. Очевидно, что форма и симметрия отдельных связок определяются пространственными требованиями самих взаимно отталкивающихся шаров. Не составляет большого труда заметить, что два шара образуют линейную конфигурацию, три – плоский треугольник, четыре – правильный тетраэдр, пять – тригональную бипирамиду, а шесть – октаэдр. Таким образом, здесь воздушные шары играют роль валентных электронных пар.

Другая прекрасная аналогия с моделью ОЭПВО, которую можно найти в природе в готовом виде, показана на рис. 3-54. Это – зарисовки грецких орехов (см. [65]). Грозди, состоящие из двух, трех, четырех и пяти орехов, имеют точно такую конфигурацию, какую предсказывает модель ОЭПВО для валентных электронных пар, т.е. то же, что было и в

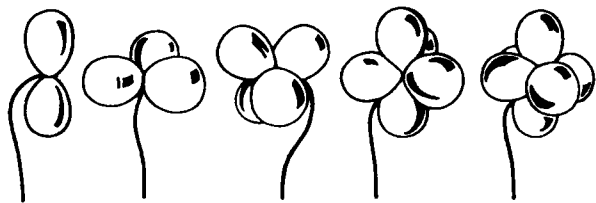


Рис. 3-53.

Связки различного количества воздушных шаров.

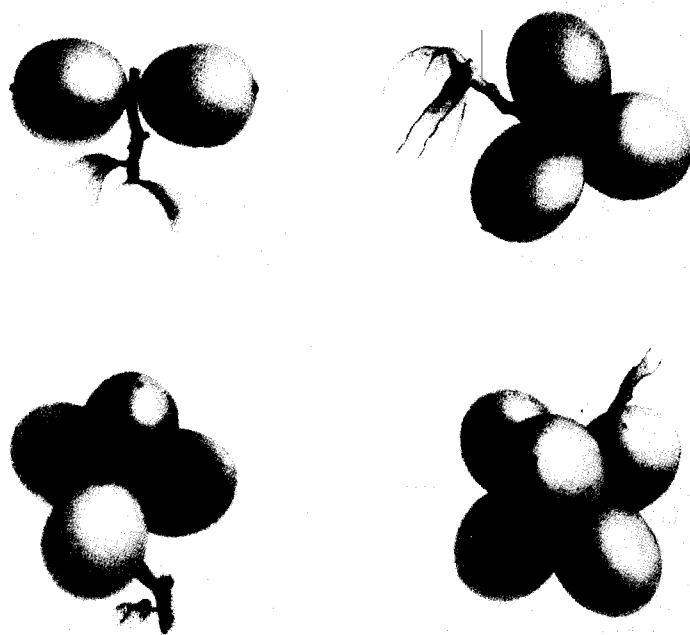


Рис. 3-54.

Грозди грецких орехов (рисунок Ференца Лантоша).

случае воздушных шаров. Одинаковые орехи размещаются так, чтобы найти наиболее выгодную конфигурацию, одновременно учитывающую потребности в пространстве всех участников. Кстати, воздушные шары и грецкие орехи можно рассматривать в виде прообразов «мягких» и «жестких» предметов, со слабыми и сильными взаимодействиями соответственно. Приятно отметить, что их результирующие конфигурации полностью совпадают.

3.7.5.2. Формы молекул. Исходя из модели ОЭПВО, легко предсказать форму молекулы и ее симметрию, зная *полное* число электронных пар в валентной оболочке центрального атома. Если в молекуле имеется *n* связывающих и *m* неподеленных пар, обозначаемых буквой E, то молекулу следует записать в виде AX_nE_m . В данном подразделе в иллюстративных целях мы обсудим только несколько примеров, а для исчерпывающего рассмотрения можно рекомендовать, например, книгу [62].

Начнем с молекулы метана, показанной вместе с молекулами аммиака и воды на рис. 3-55. Первоначально в валентной оболочке атома углерода имелись четыре электрона, которые, объединившись с таким же числом электронов, отданных атомами водорода, образовали четыре связи C—H. Таким образом, молекулу метана можно представить в виде AX_4 , поэтому она обладает симметрией правильного тетраэдра.

У атома азота, входящего в молекулу аммиака, первоначально имелось пять валентных электронов, а при образовании трех связей N—H появились еще три электрона. С учетом того, что из четырех электронных пар три являются связывающими, а одна пара — неподеленной, молекулу аммиака следует представить в виде AX_3E , т.е. ее строение также имеет отношение к тетраэдрической координации. Однако только в трех направлениях мы находим химические связи с заместителями, а четвертая позиция занята неподеленной парой, определяя в конечном счете пирамидальную форму молекулы аммиака. С помощью подобных рассуждений можно сделать вывод также об изогнутой координации связей в молекуле воды.

Чтобы установить полное число валентных электронных пар, нужно знать первоначальное число электронов в атоме, а также число образованных химических связей. Возможные координации связей, получающиеся в различных простых молекулах, показаны на рис. 3-56.

Если говорить о валентных углах, то их значения в большой степени зависят от формы молекулы. Так, валентный угол $X-A-X$ равен 180° в линейной молекуле AX_2 , в плоской тригональной молекуле AX_3 он равен 120° , а в тетраэдрической молекуле AX_4 составляет $109^\circ 28'$. Конфигурации, приведенные на рис. 3-56, соответствуют допущению об одинаковом отталкивании между всеми электронными парами. Однако в действительности пространственные требования, а следовательно, и

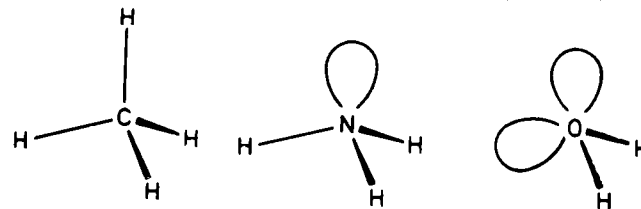


Рис. 3-55.

Конфигурация молекул метана, аммиака и воды.

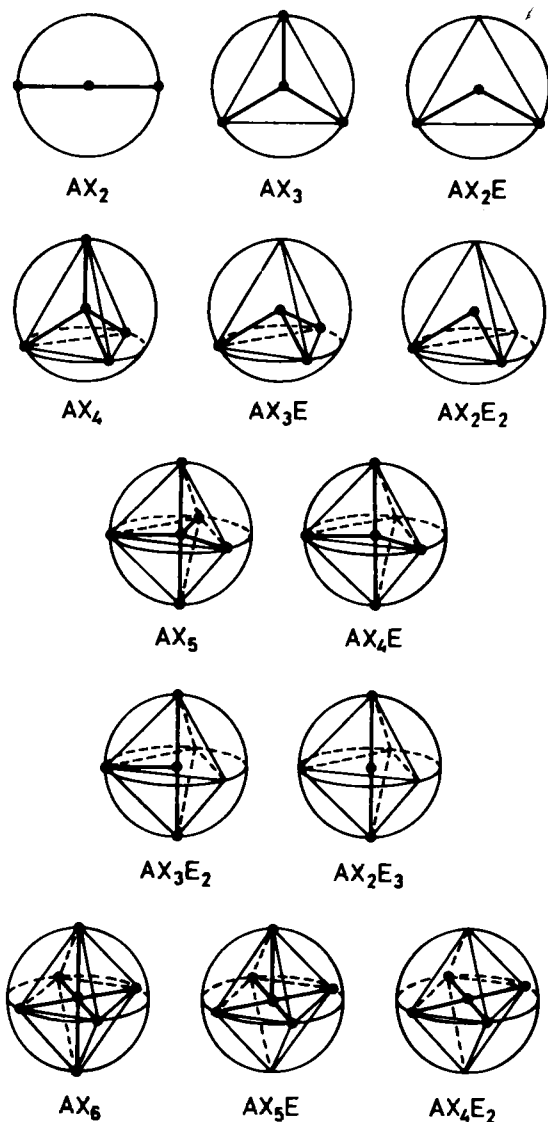


Рис. 3-56.

Получающиеся конфигурации связей, когда центральный атом содержит в валентной оболочке 2, 3, 4, 5 и 6 электронных пар [62]. Воспроизводится с разрешения Р. Гиллеспы.

силы отталкивания от различных видов электронных пар не одинаковы и зависят от ряда факторов, уточняемых следующими тремя дополнительными правилами [62].

1. Неподеленная электронная пара E в валентной оболочке центрального атома занимает больше места вблизи этого атома, чем связывающая пара. Таким образом, неподделенная пара сильнее, чем связывающая пара, отталкивает остальные электроны. Сила отталкивания убывает в следующем порядке (c — связывающая пара):

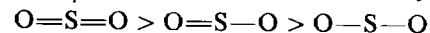
$$E/E > E/c > c/c$$

Хорошей иллюстрацией для такой последовательности могут быть значения различных углов в молекуле дифторида серы (рис. 3-57), полученные из неэмпирического расчета [66]. Вторым примером является угол $H-N-H$ в молекуле аммиака, который равен $106,7^\circ$ [67], т. е. меньше, чем тетраэдрический угол $109,5^\circ$ (в дальнейшем, если нет специальных указаний, это значит, что геометрические параметры взяты из справочника [67]).

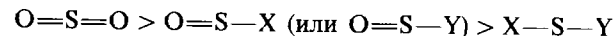
2. Электронные облака кратных связей занимают в пространстве больше места, чем облака простых связей, и поэтому они сильнее отталкивают соседние электронные пары, чем в случае простых связей. Сила отталкивания убывает в следующем порядке (k — кратная связь):

$$c_k/c_k > c_k/c > c/c$$

Отсюда следует, что валентные углы с участием кратных связей будут больше, чем для простых связей. Хорошей иллюстрацией этого положения может служить структура диметилсульфата, показанная на рис. 3-58. В этой молекуле имеются три различных вида валентных углов OSO , значения которых уменьшаются в следующем порядке:



Другой пример — молекула серной кислоты, или, в более общем виде, произвольного сульфата XSO_2Y (см. также рис. 3-50), для которого выполняется следующее неравенство:



3. Более электроотрицательный лиганд по сравнению с менее электроотрицательным лигандом уменьшает электронную плотность

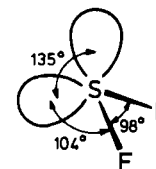


Рис. 3-57.

Неэмпирический расчет углов в молекуле дифторида серы [66].

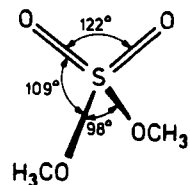


Рис. 3-58.

Три вида валентных углов кислород-сера-кислород в молекуле диметилсульфата согласно электронографическим данным [68].

вблизи центрального атома. По этой причине связь с менее электроотрицательным лигандом c_X занимает в пространстве больше места, чем связь с более электроотрицательным лигандом c_Y . Сила отталкивания убывает в следующем порядке:

$$c_X/c_X > c_X/c_Y > c_Y/c_Y$$

Следовательно, валентные углы тем меньше, чем выше электроотрицательность заместителей. В этом можно убедиться, сравнивая валентные углы дифторида серы и дихлорида серы на рис. 3-59. Вторым примером опять могут служить сульфоны XSO_2Y , представленные на рис. 3-49. По мере того как электроотрицательность лигандов X и Y растет, связи $S=O$ укорачиваются, а угол $O=S=O$ открывается. С уменьшением электроотрицательности наблюдается противоположный эффект.

Вышеприведенные уточнения, фигурирующие в дополнительных правилах, можно проиллюстрировать графиками локализованных молекулярных орбиталей, взятых из работы [66] и приведенных на рис. 3-60. На этих графиках хорошо видно, что действительно неподеленная пара занимает вблизи центрального атома больше места, чем связывающие пары. Кроме того, связь с более электроотрицательным заместителем, таким, как фтор, занимает в пространстве меньше места, чем связь с менее электроотрицательным заместителем, таким, как водород. Видно также, что двойная связь более объемиста, чем простая. Все углы между соответствующими контурами на этих картах электронной плотности находятся в хорошем качественном согласии с постулатами модели ОЭПВО, причем разница в величинах, относящихся к неподеленным и связывающим парам, оказалась особенно велика.

Концепция ОЭПВО имеет еще четвертое дополнительное правило, которое касается имеющегося пространства в валентной оболочке.

4. В полностью заполненной валентной оболочке меньше доступного пространства, чем в частично заполненной. По этой причине в заполненной оболочке отталкивания проявляются сильнее, а возможности для угловых изменений меньше, чем в частично заполненной оболочке. Так,



Рис. 3-59.

Экспериментальные значения валентных углов в молекулах дифторида серы [69] и дихлорида серы [70].

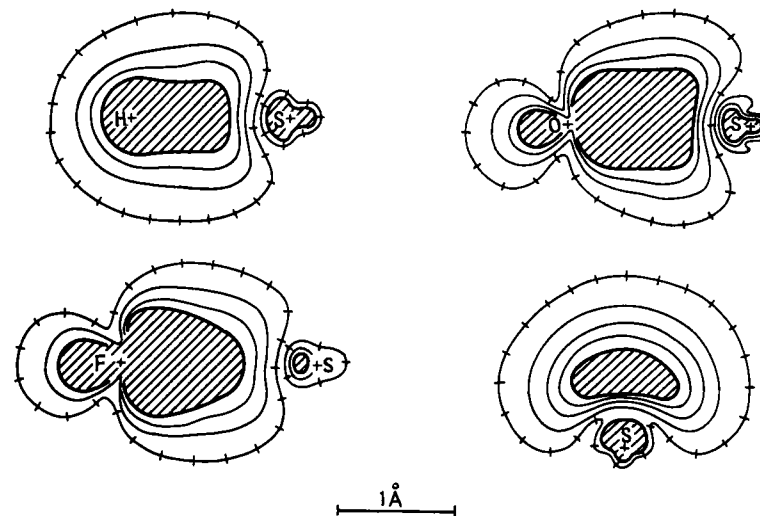


Рис. 3-60.

Локализованные молекулярные орбитали представлены рассчитанными контурными линиями, которые соответствуют электронным плотностям 0,02, 0,04, 0,06 электрон/бор³ и т. д. [66].

например, валентные углы в молекуле аммиака ближе к тетраэдрической величине, чем в молекуле фосфина. Экспериментальные значения представлены на рис. 3-61.

Выше было показано, что различия в отталкивании электронных пар поясняют изменения валентных углов в нескольких рядах молекул. Теперь возникает вопрос, насколько эти различия могут повлиять на симметрию той или иной молекулы. Если взять систему с четырьмя электронными парами, то разница в силе отталкивания играет решающую роль в том, что молекулы типа AX_4 , EBX_3 и E_2CX_2 имеют симметрию T_d , C_{3v} и C_{2v} соответственно. Однако внутри каждого класса молекул симметрия сохраняется независимо от электроотрицательности

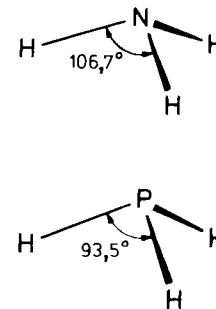


Рис. 3-61.

Валентные углы в молекулах аммиака и фосфина [67].

заместителей. Так, например, в молекулах EBX_3 и EBY_3 будут меняться только валентные углы, а симметрия останется постоянной.

Тем не менее различия в электроотрицательности могут оказывать решающее влияние на выбор симметрии в различных бипирамидальных конфигурациях, среди которых тригональная бипирамида является простейшей.

Когда в валентной оболочке центрального атома присутствуют пять электронных пар, обычно реализуется конфигурация тригональной бипирамиды, хотя в некоторых случаях возможна и тетрагональная пирамида, а также и промежуточные конфигурации, найденные в ряде специальных структур. Тригональная бипирамида с правильным треугольником в экваториальной плоскости имеет симметрию D_{3h} , а квадратной пирамиде присуща симметрия C_{4v} . Промежуточные конфигурации имеют точную или приближенную симметрию C_{2v} . На самом деле для тригонально-бипирамидальных структур характерны перегруппировки, сопровождающиеся низкочастотным движением большой амплитуды. О таких перегруппировках речь будет впереди.

В тригональной бипирамиде симметрии D_{3h} не все положения эквивалентны. Если в выражении $V = K/r^n$ показатель $n > 3,4$, то аксиальный заместитель располагается дальше от центрального атома, чем экваториальный. Как показано на рис. 3-62, обратная ситуация справедлива, если $n < 3,4$. При $n = 3,4$ аксиальные и экваториальные лиганды расположены на одинаковых расстояниях от центрального атома. Эти изменения, однако, не оказывают никакого влияния на симметрию системы AX_5 ; этот вывод утешителен с точки зрения применимости

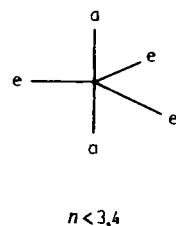
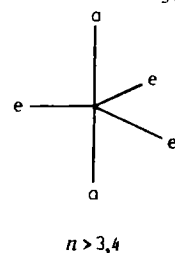


Рис. 3-62.
Изменение соотношения длин аксиальных и экваториальных связей в зависимости от силы отталкивания.

модели ОЭПВО для нахождения точечной группы симметрии подобных молекул.

С другой стороны, если такая неэквивалентность электронных пар существует, то различие в аксиальном и экваториальном положениях имеет важные последствия с точки зрения симметрии. Так, например, молекуле PF_5 , принадлежащей к типу AX_5 и имеющей форму тригональной бипирамиды, присуща симметрия D_{3h} . Однако менее очевидным выглядит предсказание симметрии для молекулы SF_4 , которая принадлежит к типу AX_4E . Вопрос, возникающий в связи со структурой SF_4 , таков: какое место занимает неподеленная электронная пара?

Аксиальный заместитель в тригональной бипирамиде имеет три ближайших соседа, расположенных под углом 90° и одного отдаленного соседа под углом 180° . Для экваториального лиганда имеются два ближайших соседа, расположенных под углом 90° , и два более отдаленных соседа под углами 120° . Поскольку сильнее всего отталкиваются самые близкие электронные пары, в аксиальном положении этот эффект проявляется заметнее, чем в экваториальном. Согласно этому рассуждению, обычно аксиальные связи оказываются длиннее экваториальных. Если же теперь появляется неподеленная пара, занимающая достаточно много места, то наиболее выгодным для нее будет экваториальное положение. По этой причине молекула SF_4 имеет симметрию C_{2v} , как и молекула ClF_3 , принадлежащая к типу AX_3E_2 . Наконец, в молекуле XeF_2 типа AX_2E_3 все три неподеленные пары размещаются в экваториальной плоскости; следовательно, она имеет симметрию $D_{\infty h}$. Все эти структуры представлены на рис. 3-63.

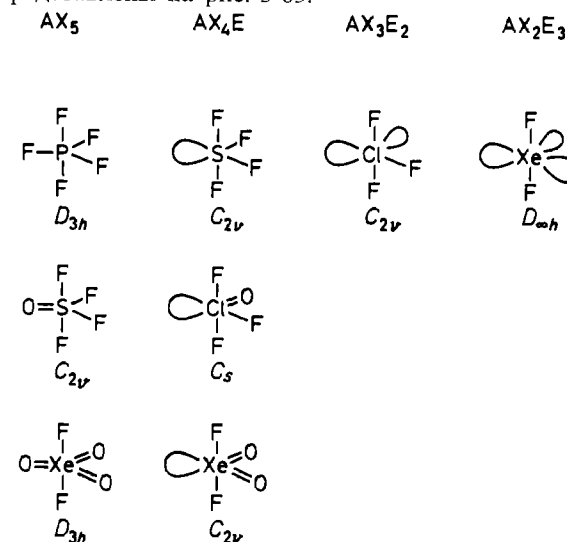


Рис. 3-63.
Тригонально-бипирамидальные молекулы и родственные им системы.

Путем сходных рассуждений модель ОЭПВО предсказывает для двойной связи экваториальное положение. Таким образом, легко найти точечную группу для молекул $\text{O}=\text{SF}_4$, $\text{O}=\text{ClF}_3$, XeO_3F_2 и XeO_2F_2 , также показанных на рис. 3-63. Отметим, что симметрия C_s молекулы OSClF_3 (см. также рис. 3-51) возникает вследствие того, что в бипирамидальной конфигурации как двойная связь $\text{Cl}=\text{O}$, так и неподеленная пара находятся в экваториальной плоскости. Молекула OPF_3 (см. также рис. 3-51) только с первого взгляда может показаться аналогичной, но в валентной оболочке фосфора нет неподеленной пары, и поэтому осуществляется искаженная тетраэдрическая координация. Двойная связь $\text{P}=\text{O}$ направлена вдоль тройной оси, и получается точечная группа C_{3v} , как у молекулы аммиака.

Из координаций, представленных на рис. 3-63, равносторонняя тригональная пирамида реализуется только для PF_5 , XeO_3F_2 и XeF_2 ; остальные молекулы не имеют тригональной симметрии.

В вышеприведенных примерах простые связи заменялись двойными и/или неподеленными парами. Сходные рассуждения применимы, когда имеет место только изменение электроотрицательности заместителей. Типичным и очень простым примером является сопоставление структур PF_2Cl_3 и PF_3Cl_2 [71]. Атомы хлора менее электроотрицательны, чем атомы фтора, поэтому в *обеих* структурах, показанных на рис. 3-64, они находятся в экваториальных положениях. Молекулы PF_3Cl_2 и PF_2Cl_3 имеют точечные группы C_{2v} и D_{3h} соответственно. Будь атомы хлора в аксиальных положениях молекулы PF_3Cl_2 , она также имела бы более высокую симметрию D_{3h} .

Для молекул, получающихся из PF_5 путем замещения атомов фтора на метильные группы, отмечены различные интересные структурные изменения. Некоторые геометрические особенности молекул PF_5 , CH_3PF_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ представлены на рис. 3-65. Как было показано [74], все эти особенности находят естественное объяснение в рамках модели ОЭПВО. Здесь мы ограничимся перечислением только следующих особенностей [74]:

1. Молекулы имеют форму тригональной бипирамиды.

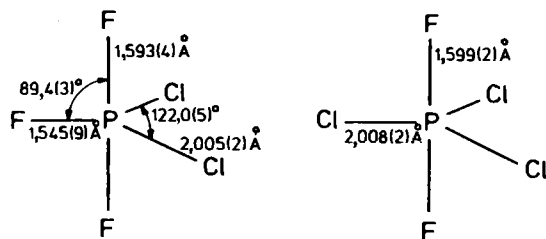


Рис. 3-64.

В структурах молекул PF_3Cl_2 и PF_2Cl_3 нет аналогии, так как в обоих случаях атомы хлора занимают экваториальные положения [71].

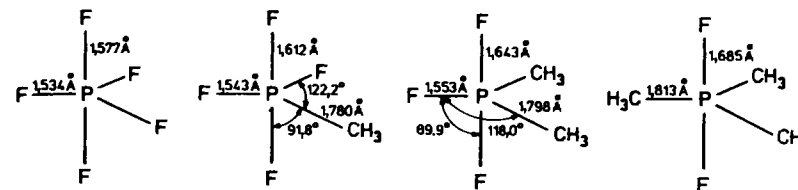
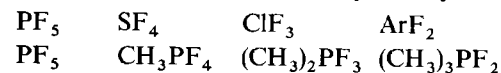


Рис. 3-65.

Строение молекул PF_5 [75], CH_3PF_4 [72], $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ [72], $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ [73].

2. Метильные группы находятся в экваториальных положениях.
3. Аксиальные связи длиннее экваториальных.
4. По мере увеличения числа метильных групп все длины связей растут, увеличивается и отношение длины аксиальной связи к длине экваториальной.
5. Связи $\text{P}-\text{F}$ отклоняются от связей $\text{P}-\text{C}$.

Имеется полная аналогия в двух следующих рядах:



Среди указанных соединений дифторид аргона еще не изучен, но на основании указанной аналогии [73] для него предложена линейная структура с длиной связи 1,76 Å.

Модель ОЭПВО также хорошо объясняет конфигурации CF_3 -производных пентахлорида фосфора. В аксиальных положениях находятся несколько более электроотрицательные трифторметильные лиганды, как показано на рис. 3-66.

Однако структурные результаты для аналогичных CF_3 -производных пентафторида фосфора кажутся менее однозначными. Конфигурации этих соединений изображены на рис. 3-67. Здесь, правда, возникает необходимость сравнивать результаты различных экспериментальных методов. Согласно электронографии [79], для монозамещенного пента-

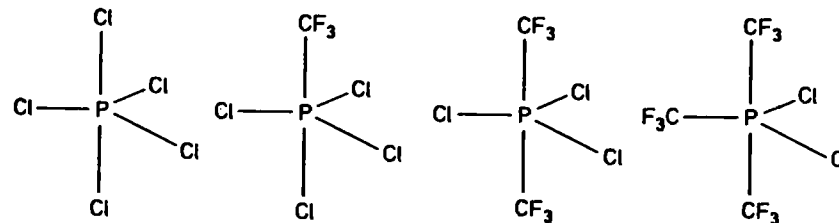


Рис. 3-66.

Конфигурации молекул пентахлорида фосфора и его CF_3 -замещенных: PCl_5 [75], CF_3PCl_4 [76], $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}_3$ [77, 78], $(\text{CF}_3)_3\text{PCl}_2$ [79].

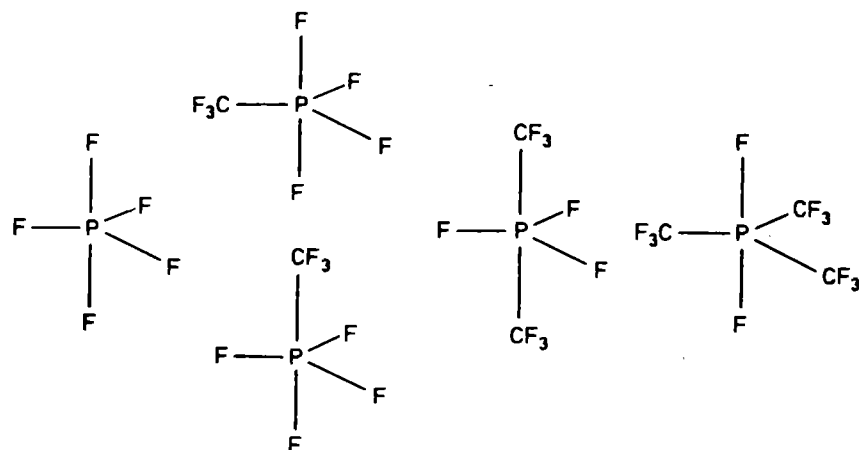


Рис. 3-67.

Конфигурации молекул пентафторида фосфора и его CF_3 -замещенных: PF_5 [72], CF_3PF_4 [79–81], $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ [79], $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ [79].

фторида фосфора, CF_3PF_4 , имеется равновесие двух конфигураций. Интерпретация спектров ЯМР была противоречивой и зависела от ядра, магнитный резонанс которого регистрировался. Так, по данным для ^{19}F , группа CF_3 находится в аксиальном положении [80], а по данным для ^{13}C , она должна быть экваториальной [81]. Оберхаммер и сотр. [79] предположили, что обе конфигурации сосуществуют и быстро превращаются друг в друга. Такая гипотеза может разрешить имеющееся противоречие в данных ЯМР. С точки зрения газовой электронографии быстрое взаимопревращение двух конфигураций должно выглядеть как смесь молекул разного строения, поскольку характеристическое время этого метода намного меньше времени интерконверсии или же характеристического времени метода ЯМР. Конфигурация молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$ опять находится в полном согласии с концепцией ОЭПВО. В отличие от этого для молекулы $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ наблюдается загадочное расхождение, так как на основании отталкивания электронных пар с учетом электроотрицательности для групп CF_3 можно ожидать экваториального положения. Экспериментально найденная структура обладает более высокой симметрией, чем это может быть предсказано моделью ОЭПВО. Между молекулами $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_3$ и $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}_3$ имеется формальная аналогия, но для второй молекулы нет противоречия с моделью ОЭПВО, поскольку электроотрицательность группы CF_3 немного выше, чем у хлора. Как уже указывалось ранее, метильные группы в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ находятся в экваториальном положении (рис. 3-65) в соответствии с моделью ОЭПВО.

В молекуле AX_6 все шесть электронных пар эквивалентны, поэтому октаэдрическая симметрия O_h устанавливается однозначно. Примером

служит молекула SF_6 . Молекула IF_5 должна быть отнесена к типу AX_5E и ее конфигурация квадратной пирамиды имеет симметрию C_{4v} . В данном случае не возникает вопроса о положении неподеленной электронной пары, поскольку каждое из шести эквивалентных мест может быть занято. Когда же появляется вторая неподеленная пара, она будет стремиться остаться на максимальном удалении от первой пары. Так получается конфигурация плоского квадрата (D_{4h}) в молекуле XeF_4 , принадлежащей к типу AX_4E_2 . Три вышеупомянутые структуры представлены на рис. 3-68.

Трудности, возникающие при рассмотрении пяти электронных пар в валентной оболочке, еще усиливаются при переходе к случаю семи электронных пар. Здесь снова различные конфигурации лигандов не отличаются резкими изменениями в энергии, как это наблюдается для ближайших координационных соседей, т. е. с числом заместителей шесть и восемь. Нет никакой возможности разместить семь эквивалентных точек в вершинах правильного многогранника, хотя общее число полиэдров с семью вершинами достаточно велико и равно 34 [82]. Однако ни один из них не выделяется по своей относительной стабильности от других. Некоторые из возможных конфигураций показаны на рис. 3-69. Между ними могут происходить быстрые перегруппировки.

Одно из первых успешных приложений концепции ОЭПВО состояло в правильном предсказании искаженной структуры XeF_6 , поскольку эта молекула принадлежит к случаю семи электронных пар, AX_6E . Две возможные искаженные октаэдрические структуры, которые согласуются с экспериментом, показаны на рис. 3-70.

3.7.5.3. Обобщенный тест применимости. С самого начала модель ОЭПВО обычно применялась для предсказания только изменений валентных углов. Хотя влияние неподеленных электронных пар на валентные углы оценивалось правильно, в значительной степени игнорировался тот факт, что валентные углы представляют собой лишь часть от

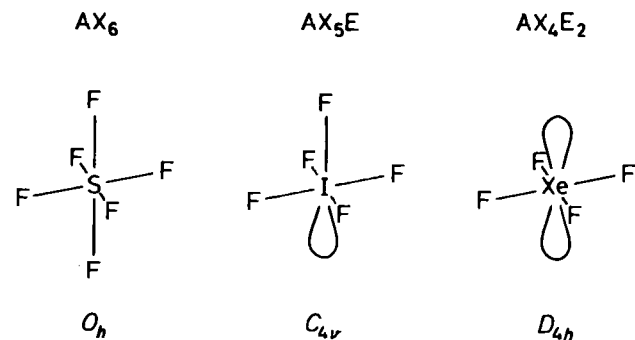


Рис. 3-68.

Молекулы с октаэдрической и родственными конфигурациями.

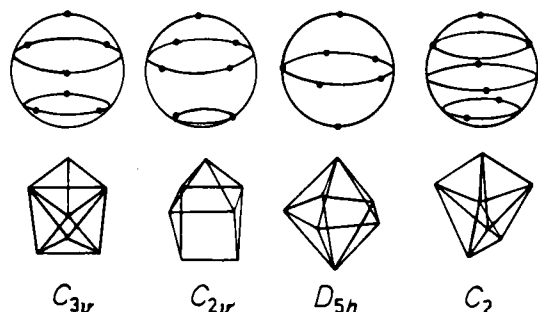


Рис. 3-69.

Расположение 7 электронных пар в валентной оболочке центрального атома.

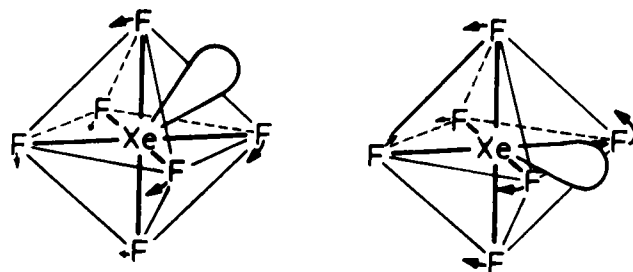


Рис. 3-70.

Искаженные октаэдрические структуры молекулы гексафторида ксенона.

Бартелл отмечает, что «неподеленная электронная пара не похожа на бейсбольную битку круглой формы, а скорее напоминает плоскую клюшку для английского крокета» [83].

общей геометрической характеристики валентной электронной оболочки в целом.

Было замечено, например, что некоторые изменения валентных углов казались несовместимыми с указанной моделью (см., например, [84–87]). Эти разногласия были тем загадочнее, что они проявлялись в простых молекулах, т.е. там, где применимость модели ОЭПВО не вызывала сомнений. Ниже мы рассмотрим некоторые примеры, но сначала сформулируем более обобщенный принцип для проверки применимости модели ОЭПВО. Эта формулировка непосредственно вытекает из основной идеи метода ОЭПВО.

Поскольку предполагается, что форма и геометрическое строение молекулы определяются отталкиванием между всеми электронными парами валентной оболочки, вопрос о том, насколько структура или структурные изменения совместимы с предсказаниями модели ОЭПВО, должен решаться при рассмотрении *всех* углов *между* электронными парами, а не только одних валентных углов [88].

Действительно, обычно наблюдают за изменениями только валентных углов, поскольку именно они непосредственно измеряются в эксперименте. Иногда из экспериментальных данных можно извлечь и углы с участием неподеленных электронных пар, если воспользоваться соображениями симметрии. Например, в молекуле PF_3 угол $E-P-F$ можно рассчитать из угла $F-P-F$, принимая для молекулы трифторфосфина симметрию C_{3v} . В отличие от этого углы $E-S-E$ и $E-S-F$ в молекуле SF_2 уже нельзя рассчитать из валентного угла $F-S-F$, полагая, что симметрией молекулы является C_{2v} . Однако во многих случаях, когда углы, образованные неподеленными парами, могут быть легко рассчитаны из определенных валентных углов или же когда они получаются в результате квантовохимических вычислений, они часто не получают должной оценки. Тем не менее при правильном применении модели ОЭПВО следует обращать по крайней мере такое же внимание на углы с участием неподеленных пар и на их изменения, как и на сами валентные углы.

Сначала рассмотрим изменения экспериментальных значений валентных углов в рядах молекул (рис. 3-71), принадлежащих к типам AX_4 , EBX_3 и E_2CX_2 . Первоначально утверждалось, что «... в ряду CH_4 , NH_3 и H_2O валентный угол убывает ..., поскольку число несвязывающих пар

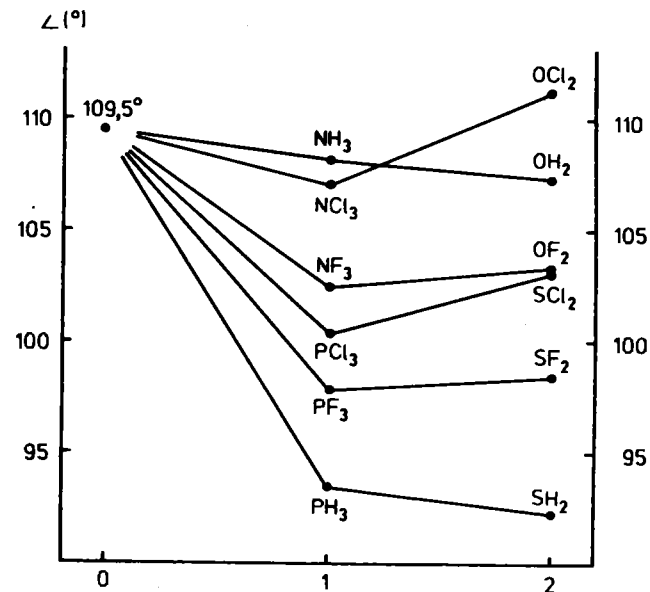


Рис. 3-71.

Экспериментальные значения валентных углов в рядах молекул, имеющих формулы AX_4 , BX_3 , CX_2 . Цифры 0, 1 и 2 означают число неподеленных электронных пар в валентной оболочке центрального атома. Литературные ссылки см. в [86].

растет» [62]. Хотя постоянно наблюдалось, что при переходе от AX_4 к EBX_3 валентные углы убывают, замена дополнительной связи на вторую неподеленную пару уже не приводила в E_2CX_2 к дальнейшему уменьшению валентного угла, за исключением молекул гидридов.

Поскольку не все углы, образованные неподеленными парами в этих тетраэдрических системах, могут быть рассчитаны из экспериментальных данных, для ряда молекул были проведены неэмпирические расчеты [66, 69]. За положение неподеленной пары принимался центр распределения ее заряда. Все возможные углы для ряда SiF_4 , PF_3 , SF_2 , ClF и Ar приведены в табл. 3-6. Этому ряду соответствуют следующие общие формулы: AX_4E_0 , AX_3E_1 , AX_2E_2 , AX_1E_3 и AX_0E_4 . Отмечено, что изменения углов в каждой из выбранных молекул находятся в согласии с моделью ОЭПВО. Рассчитанные валентные углы меняются симбатно с результатами эксперимента, показанными на рис. 3-71.

При переходе от угла $F-Si-F$ к $F-P-F$ наблюдается уменьшение, и последний угол меньше, чем $F-S-F$. В отличие от этого угол $E-P-F$ много больше угла $E-S-F$. Причина такого различия имеет принципиальное значение, поскольку относительная сила отталкивания убывает в последовательности

$$E/E > E/c > c/c$$

Кроме того, в валентной оболочке SF_2 существуют четыре взаимодействия E/c и только одно взаимодействие c/c . Ситуация в этой молекуле осложняется еще тем, что здесь имеется сильное взаимодействие E/E .

Другим примером являются экспериментальные валентные углы $98,0^\circ$ в SF_2 [69] и $92,2^\circ$ в SH_2 [67]. Их разность имеет обратный знак по сравнению с тем, что можно было бы ожидать из дополнительного правила об электроотрицательности. Однако не надо упускать из виду структурные изменения в остальной части валентной оболочки. Рассчитанные углы независимо от того, являются ли они валентными или относятся к неподеленным парам, представлены на рис. 3-72. Прежде

Таблица 3-6. Валентные углы, образованные связями и неподеленными парами, в ряде изоэлектронных молекул

Общая формула	AX_4E_0	AX_3E_1	AX_2E_2	AX_1E_3	AX_0E_4
Молекула	SiF_4	PF_3	SF_2	ClF	Ar
Симметрия	T_d	C_{3v}	C_{2v}	$C_{\infty v}$	—
Валентный угол	$F-Si-F$ $109,5^\circ$	$F-P-F$ $96,9^\circ$	$F-S-F$ $98,1^\circ$	—	—
Другие углы		$E-P-F$ $120,2^\circ$	$E-S-F$ $104,3^\circ$	$E-Cl-F$ $101,6^\circ$	
			$E-S-E$ $135,8^\circ$	$E-Cl-E$ $116,1^\circ$	$E-Ar-E$ $109,5^\circ$
Литература	—	66	66	89	—

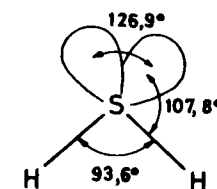
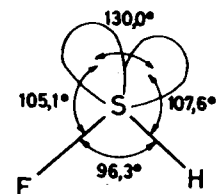
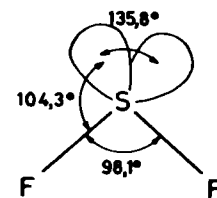


Рис. 3-72.

Теоретические значения всех возможных углов в молекулах SF_2 , HSF и SH_2 (неэмпирический расчет) [66].

всего нужно отметить, что углы $E-S-E$, $E-S-c$ и $c-S-c$ в каждой из молекул относятся друг к другу так, как это следует из модели ОЭПВО, учитывая различный объем неподеленной и связывающих электронных пар. Кроме того, в согласии с дополнительным правилом об электроотрицательности угол $E-S-H$ больше угла $E-S-F$. В обеих молекулах имеются по четыре сильных взаимодействия E/c и только по одному слабому взаимодействию c/c . Очевидно, что первый из указанных эффектов преобладает. Среди структур, для которых приведен расчет, фигурирует также пока не изученная экспериментально молекула HSF . Интересно отметить, что и в этой молекуле угол $E-S-F$ несколько меньше, чем угол $E-S-H$.

Общее требование к объему, занимаемому различными связями и неподеленными парами, удобно характеризовать с помощью так называемых средних тройных углов [66]. Средний тройной угол равен среднеарифметическому углов, образованных связью или неподеленной парой в тетраэдрической конфигурации. Такие средние тройные углы для ряда связей и неподеленных пар приведены в табл. 3-7; их значения в различных молекулах выглядят достаточно постоянными. Объем, занимаемый связями с участием фтора, несколько меньше, чем объем аналогичных связей с участием водорода. Двойная связь $S=O$ значительно больше по объему, чем простые связи, и только немного меньше,

Таблица 3-7. Средние тройные углы для связей и неподеленных пар, полученные из неэмпирического расчета [66]

Орбиталь	Молекула	Средний тройной угол (°)
S—F	HSF	102,2
	SF ₂	102,4
	SOF ₂	102,9 ^a
S—H	HSF	103,8
	SH ₂	103,1
	SOH ₂	103,1
S=O	SO ₂ H ₂	104,7
	SOH ₂	113,6
	SO ₂ H ₂	113,3
S—F	SOF ₂	113,7 ^a
	SH ₂	114,2
	HSF	114,2
	SOH ₂	114,8
	SF ₂	114,7
	SOF ₂	114,9 ^a
O—H	OH ₂	107,1
O—F	OF ₂	103,5
O—E	OH ₂	111,6
	OF ₂	114,1
N—F	NF ₃	106,9 ^a
N—H	NH ₃	108,0
N—E	NF ₃	115,9 ^a
	NH ₃	113,3
P—F	PF ₃	104,7 ^a
P—H	PH ₃	103,5
P—E	PF ₃	120,2 ^a
	PH ₃	122,4

^a Вычисления проведены в базисе *sp*; во всех остальных случаях использовался базис *spd*.

чем неподеленные пары. Удивительное постоянство указанных общих объемов помогает понять изменение валентных углов, проявляемое, например, в молекулах SF₂ и SH₂ или же в ряду молекул, представленных на рис. 3-71. Изменение валентного угла при атоме серы в аналогичных сульфонах, сульфоксидах и сульфидах показано на рис. 3-73, и оно подобно тому, что представлено на рис. 3-71. Разница заключается в том, что сначала одна, а затем и другая двойная связь S=O заменяется на неподеленные пары. Эта проблема подробно обсуждается в работе [66].

Если сравнивать только валентные углы в молекулах SF₄ [102] и S(CF₃)₂F₂ (рис. 3-74), то опять очевидна несовместимость с моделью

$\angle X-S-X$ (°)

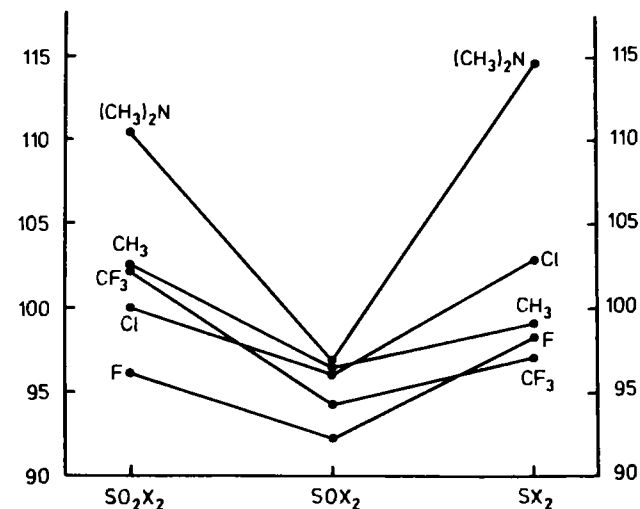


Рис. 3-73.

Экспериментальные значения валентных углов X—S—X в молекулах XSO₂Y, XSX и XSX. Ниже приведены литературные ссылки:

X	Сульфоны	Сульфоксиды	Сульфиды
(CH ₃) ₂ N	90	91	92
CH ₃	93	94	95
CF ₃	96	98	97
Cl	98	99	70
F	100	101	69

ОЭПВО [87]. Однако модель однозначно предсказывает их общую тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Кроме того, для бис-(трифторметил)производного правильно предсказано экваториальное положение менее электроотрицательных групп CF₃. Согласно дополнительному правилу об электроотрицательности, следует ожидать, что валентный угол C—S—C в S(CF₃)₂F₂ должен быть больше угла F_c—S—F_c в SF₄. Еще раз отметим, что такой результат возможен, если пренебречь другими взаимодействиями. Кстати, если бы преобладающим фактором над отталкиванием электронных пар было стерическое взаимодействие, то опять для объемистых групп CF₃ можно ожидать увеличения угла C—S—C по сравнению с валентным углом F_c—S—F_c. На самом деле, как показано на рис. 3-74, валентный угол C—S—C меньше угла F_c—S—F_c.

К счастью, благодаря симметрии C_{2v}-конфигурации валентностей атома серы углы с участием неподеленных пар легко вычисляются из

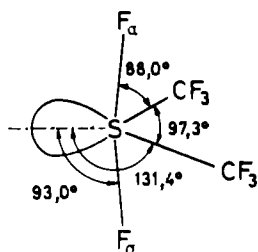
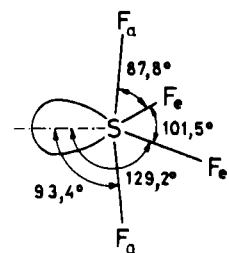


Рис. 3-74.

Углы в молекулах SF_4 и $S(CF_3)_2F_2$. Экспериментальные значения валентных углов взяты из работ [102] и [87] соответственно.

измеренных валентных углов. В экваториальной плоскости имеются два типа взаимодействий E/c_y и c_y/c_y в одной молекуле и E/c_x и c_x/c_x в другой. Более сильное взаимодействие E/c встречается дважды, а более слабое взаимодействие c/c встречается в обеих молекулах только один раз. Оба угла, $E-S-c$ и $c-S-c$, находятся в экваториальной плоскости. Поскольку более сильное и дважды встречающееся взаимодействие E/c , очевидно, преобладает над взаимодействием c/c , окончательный вопрос звучит так: согласуется ли с моделью ОЭПВО различие углов $E-S-c$ в обеих молекулах? Действительно, угол $E-S-c$ больше угла $E-S-F_e$, как точно предсказывает модель ОЭПВО при условии, что все взаимодействия учтены правильно. Итак, наблюдаемое изменение в валентных углах согласуется с изменением преобладающих взаимодействий в обеих молекулах. В проведенном сравнении мы не принимали во внимание углы, относящиеся к аксиальным атомам фтора, поскольку они одинаковы в обеих молекулах в пределах экспериментальных ошибок.

Для характеристики занимаемых объемов в тригонально-бипирамидальных молекулах поучительно также рассмотреть так называемые средние четверные углы [103]. Средний четверной угол — это среднеарифметическое от четырех углов, образованных линией $Q-A$ в молекуле QAX_4 , где Q — лиганд или неподеленная пара, а все заместители X могут быть одинаковыми, но могут и различаться. В рассматриваемых молекулах средние четверные углы составляют:

SF_4	111,4°
$S(CF_3)_2F_2$	112,2°

Хотя разность и мала, но ее знак находится в полном соответствии с предсказанием модели ОЭПВО, постулирующей большую силу отталкивания для взаимодействий E/c с участием менее электроотрицательных лигандов. Мы опять допускаем, что взаимодействия $E/S-F_a$ одинаковы в обеих молекулах.

Интересно провести сравнение средних тройных углов с участием неподеленных пар и двойных связей в тетраэдрических системах с аналогичными средними четверными углами в тригонально-бипирамидальных системах. Отмечалось, что средние тройные углы для двойной связи $S=O$ только немного меньше аналогичных углов для неподеленной пары. В электронографической работе [104] найдено, что строение тионилтетрафторида соответствует среднему четверному углу 110,65° для связи $S=O$. Эта структура была предложена [103] на основании рассмотрения как раз средних четверных углов, которые сильно различались в четырех моделях этой молекулы, одинаково согласующихся с электронографическими данными [105]. Удивительное постоянство средних четверных углов в производных QSF_4 уже отмечалось, и оно контрастирует с большими вариациями экваториальных валентных углов [103]. Соответствующие результаты приведены на рис. 3-75. Даже в таких производных, как $XN=SF_4$, в которых симметрия молекулы сильно искажена аксиальной ориентацией лиганда X , средний четверной угол около двойной связи $N=S$ не изменяется; сохраняется и его постоянство, как это проиллюстрировано на рис. 3-76.

3.7.5.4. Отталкивательные эффекты, имеющие направленность. Кристи и Оберхаммер [109] обратили внимание на направленное отталкивание неподеленных пар и двойных связей в тригонально-бипирамидальных структурах. На рис. 3-77 показаны «идеальные» валентные углы в молекулах AX_5 и отклонения от них, которые встречаются в молекулах SF_4 , OSF_4 и H_2CSF_4 . Если считать, что неподеленная пара в SF_4 обладает осевой симметрией, то различные угловые инкременты по отношению к идеальным величинам в аксиальном и экваториальном

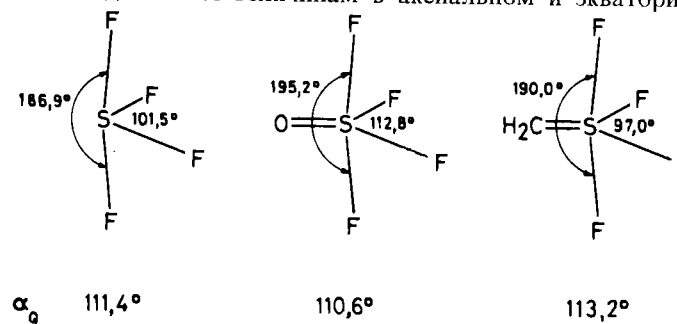


Рис. 3-75.

Валентные углы и средние четверные углы (α_Q) в некоторых производных типа QSF_4 . Литературные ссылки: SF_4 [102], OSF_4 [104], H_2CSF_4 [106].

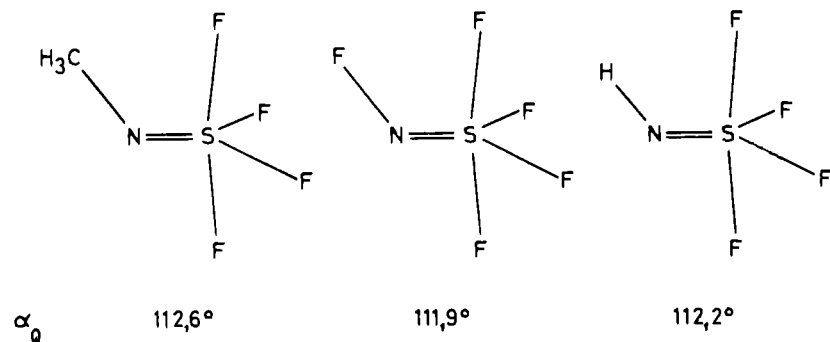


Рис. 3-76.

Конфигурация двойной связи азот-сера в производных типа $\text{XN}=\text{SF}_4$: CH_3NSF_4 [107], FNSF_4 [108], HNSF_4 [109].

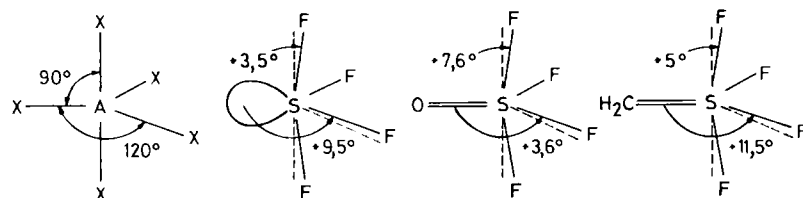


Рис. 3-77.

«Идеальные» валентные углы в тригональной бипирамиде и отклонения от этих величин в молекулах SF_4 , OSF_4 и H_2CSF_4 .

положениях свидетельствуют о различии силы отталкивания в зависимости от направления. Различия в угловых инкрементах, найденные в SF_4 , указывают на то, что для экваториального направления характерна большая «мягкость», а для аксиального — большая «жесткость». Двойная связь $\text{C}=\text{S}$ оказывает сходное, но несколько большее влияние, чем неподеленная пара. В отличие от этого двойная связь $\text{S}=\text{O}$ характеризуется не только меньшим общим отталкиванием, но и проявляет большее влияние в аксиальном направлении.

Удивителен пример молекулы XeO_2F_2 , изученной нейтронографически [110] и демонстрирующей важность эффектов, связанных с направленностью. Молекула принадлежит к типу EAX_4 , и ее неподеленная пара и две двойные связи расположены в экваториальной плоскости в соответствии с предсказаниями ОЭПВО, что показано на рис. 3-78. Валентный угол $\text{O}=\text{Xe}=\text{O}$, несмотря на то что он заключен между двойными связями, существенно меньше 120° . Очевидно, что в экваториальной плоскости два взаимодействия $\text{E}/\text{Xe}=\text{O}$ преобладают над взаимодействием $\text{Xe}=\text{O}/\text{Xe}=\text{O}$. Несколько удивительно то, что ак-

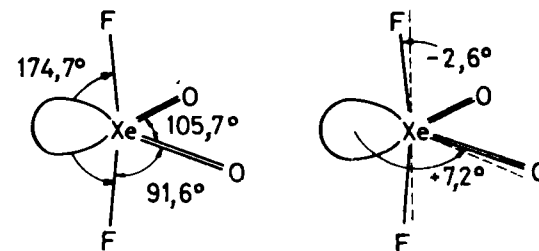


Рис. 3-78.

Валентные углы в молекуле XeO_2F_2 , а также отклонения от «идеальных» значений согласно нейтронографическим данным Петерсона и др. [110].

сиальные связи $\text{Xe}-\text{F}$ наклонились в сторону неподеленной пары, а не от нее. Этот факт служит указанием на большее отталкивание со стороны двойных связей $\text{Xe}=\text{O}$, а не со стороны неподеленной пары.

Следует отметить, что XeO_2F_2 в данном обсуждении модели ОЭПВО является единственным соединением, для которого использованы кристаллографические данные; во всех остальных случаях полученные результаты относятся к газовой фазе. Вследствие образования межмолекулярных мостиков $\text{Xe}\cdots\text{O}$ соединение XeO_2F_2 имеет слоистую структуру в кристалле, как показано на рис. 3-79. Можно считать, что взаимодействие $\text{Xe}\cdots\text{O}$ уменьшит силу отталкивания от неподеленной пары ксенона и двойных связей $\text{Xe}=\text{O}$. Однако в отсутствие данных для газовой фазы нет никакой возможности без точного сравнения оценить величину такого эффекта. Для нас не важно отметить, что отклонения углов от «идеальных» значений в экваториальном и аксиальном направлениях имеют противоположный знак. Этот эффект определенно указывает на различную направленность сил отталкивания от неподеленной пары и двойной связи $\text{Xe}=\text{O}$.

3.7.5.5. История вопроса. Вышеописанные структурные особенности, которые могут быть объяснены эффектами различной направленности, выходят за пределы первоначальной модели ОЭПВО. Такие расширения применимости модели полезны и могут быть даже необходимы для

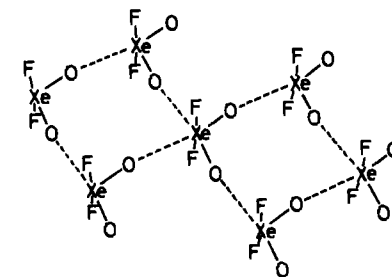


Рис. 3-79.

Фрагмент слоистой структуры в кристалле XeO_2F_2 [110].

объяснения частных структурных изменений, однако они усложняют первоначально простую модель. Это скорее уже дело вкуса — остаться ли в рамках первоначальной модели и строго применять ее, наблюдая за ограничениями, или же расширить возможное применение модели, пожертвовав ее исходной простотой.

Простота модели ОЭПВО является одним из ее важных достоинств. Модель служит иллюстрацией непрерывного развития качественных представлений о природе химической связи и ее корреляции со строением молекул. Непосредственными предвестниками этой модели следует считать правило «октета» Абега [111] и теорию Льюиса [112] о связывающих электронных парах.

Кубическая модель атома по Льюису [112] заслуживает специального упоминания. Она оказала влияние на формирование концепции связывающих электронных пар. Представление о ней позволило разрешить кажущееся противоречие между двумя типами различных химических связей: совместное использование пары электронов в ковалентной связи и ионная связь с переносом электронов. В рамках теории Льюиса эти два типа связи выглядят просто, как два предельных случая. Кубические модели атомов по Льюису показаны на рис. 3-80. Они также примечательны, как примеры полезного, хотя необязательно правильного использования полиэдрических представлений.

Сиджвик и Пауэлл [113] оказались первыми, кто смог связать число электронных пар в валентной оболочке центрального атома с конфигурацией его связей. Затем Гиллеспи и Найхолм [114] ввели различие между связывающими и неподеленными парами и применили модель к обширному классу неорганических соединений. Само название модели (ОЭПВО) было предложено Гиллеспи [115], который чрезвычайно усердно популяризировал ее на протяжении нескольких лет (см., например, [62, 116, 117]). Модель стала использоваться в большинстве начальных курсов по химии, оставаясь в то же время орудием современного исследователя. Хотя изначальная направленность модели касалась

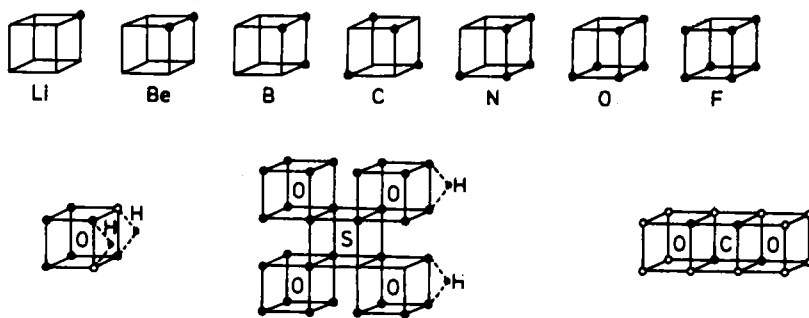


Рис. 3-80.

Кубическая модель атома по Льюису, а также некоторые молекулы, построенные из таких атомов [112].

только геометрического строения молекул, в настоящее время она успешно применяется при изучении молекулярных силовых полей [118, 119].

Делались попытки разработать для модели ОЭПВО квантовомеханическое обоснование (см., например, [118]). Упрощенно эти попытки можно разделить на две группы. В первой из них авторы пытались сформулировать для модели строгую теоретическую основу, пользуясь главным образом принципом Паули; дошло даже до того, что применение модели было предложено назвать «механикой Паули» [63]. Однако не следует забывать, что модель ОЭПВО является сугубо качественной; она переоценивает роль некоторых взаимодействий, пренебрегая многими другими. Поэтому нельзя ожидать, что строгая квантовомеханическая трактовка по своей сути будет всегда симбатна модели. Ко второй группе можно отнести многочисленные квантовомеханические расчеты (см., например, [66, 120]), из которых было извлечено очень много структурной информации, находящейся в полном согласии с предсказаниями модели ОЭПВО; эти результаты свидетельствуют о том, что модель вобрала в себя некоторые очень важные факторы, которые доминируют в определенных структурных классах молекул.

В частности, можно отметить, что модель ОЭПВО подчеркивает роль отталкивания между электронными парами, но пренебрегает взаимодействиями между лигандами. Такое относительное выделение одного из факторов хорошо только там, где велик центральный атом и малы лиганды. Однако, если размер заместителей увеличивается относительно размера центрального атома, взаимодействия между валентно-несвязанными атомами становятся все более существенными. Очевидно, что в некоторых молекулах оба фактора могут стать соизмеримыми и в конце концов взаимодействия лиганд-лиганд могут стать преобладающими. Второе основополагающее допущение модели ОЭПВО касается сферичности валентной оболочки центрального атома. В тех случаях, когда это допущение нарушается, предсказательная сила модели уменьшается. Следует ожидать, что дальнейшие исследования путем изучения и нахождения ограничений модели сделают ее более надежной.

3.7.6. Последствия внутримолекулярного движения

На рис. 3-81 воспроизведена картина Анри Матисса «Танец» [121]. Она полна динамизма. Согласно замыслу хореографа, один из танцоров подпрыгивает и таким образом выходит из плоскости, в которой находятся остальные четыре его партнера. Как только этот танцор возвращается в первоначальное положение, настает очередь соседа подпрыгнуть вверх и т. д. Обмен ролями между танцорами совершается так быстро, что если сфотографировать их обычным способом, то изображения танцоров получатся размытыми. Однако если взять очень чувствительную фотопленку, то, выбрав достаточно малую экспозицию,



Рис. 3-81.

Анри Матисс: «Танец» (Эрмитаж, Ленинград). Воспроизводится с разрешения.

можно будет уловить очередные положения танцоров в некоторые моменты времени.

Вышеприведенное описание хорошо моделирует *псевдовращение* в молекуле циклопентана, хотя оно и совершается в другой временной шкале. Молекула циклопентана, $(\text{CH}_2)_5$, имеет особую степень свободы, когда атом углерода, выведенный из плоскости, затем обменивается своим положением с одним из двух соседей по кольцу (а также с их атомами водорода). Это явление совершенно эквивалентно повороту на угол $2\pi/5$ относительно оси, перпендикулярной плоскости, в которой находятся четыре атома углерода [122].

При рассмотрении вопросов, касающихся строения молекул, следует отметить один крайний подход, который состоит в пренебрежении внутримолекулярным движением молекулы, считая ее неподвижной системой. Полностью жесткая молекула — это гипотетическое состояние, соответствующее минимуму для функции потенциальной энергии. Такая неподвижная структура имеет важный и точно определенный физический смысл; она даже получила специальное название «равновесная структура». Именно такая структура является результатом квантовохимических расчетов. В противоположность этому реальные молекулы никогда не находятся в состоянии покоя, и их строение устанавливается с помощью ряда различных физических методов. Как показало наше рассмотрение картины Матисса «Танец», решающее значение имеет взаимосвязь между временем жизни отдельной исследуемой конфигурации и характеристическим временем выбранного физического метода [123]. Хорошей иллюстрацией этого положения являются структурные свойства молекулы CF_3PF_4 , получающейся заменой одного атома фтора в молекуле PF_5 на группу CF_3 . Физические методы с различными характеристическими временами давали различное положение заместителя CF_3 . Ясно, что в

этом различии отразилась связь между характеристическим временем метода и временем перемещения лиганда из одного места в другое.

Высокосимметричная структура в равновесном состоянии под влиянием низкочастотных колебаний большой амплитуды может выглядеть менее симметричной в некотором усредненном состоянии. Ряд примеров молекул галогенидов металлов показан на рис. 3-82. В действительности до сих пор точно не установлено, соответствуют ли все равновесные структуры тем, которые показаны на рис. 3-82. Мы приходим к такому выводу, потому что не был проанализирован вопрос о характере смещений ядер в той временной шкале, которая соответствует указанным внутримолекулярным колебаниям. К настоящему времени исследованы структуры следующих соединений: MnCl_2 [124], MnBr_2 , Mn_2Br_4 [125], FeCl_2 [126], FeBr_2 , Fe_2Br_4 [127], CoCl_2 [128], CoBr_2 , Co_2Br_4 [129], NiCl_2 [130], NiBr_2 [131], AlCl_3 [132], FeCl_3 [133], Al_2Cl_6 [134] и Fe_2Cl_6 [135]. Все они являются примерами того, как деформационные колебания большой амплитуды понижают симметрию средней структуры по сравнению с симметрией равновесного состояния. Разумеется, не все дигалогениды металлов имеют линейную равновесную и изогнутую среднюю структуры. Так, известны случаи нелинейности равновесной структуры даже для дигалогенидов переходных металлов I группы [136].

Быстрый обмен ядрами происходит в молекуле бульвалена при очень мягких условиях в жидкой фазе. Этот процесс состоит из образования и разрыва химических связей, сопровождаемый очень небольшими сдвигами в положениях ядер. Общая формула этой молекулы — $(\text{CH})_{10}$, а ее углеродный остов показан на рис. 3-83. Имеется только четыре различных положения для атомов углерода (а соответственно и связанных с ними атомов водорода), и эти положения постоянно обмениваются местами друг с другом [137]. Гипострофен — второй углеводород такой же формулы, $(\text{CH})_{10}$, тривиальное название для которого было выбрано

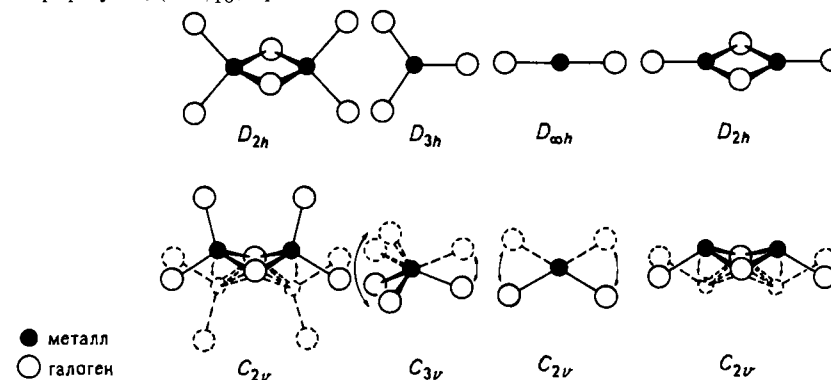


Рис. 3-82.

Сопоставление равновесных и усредненных структур молекул галогенидов металлов, имеющих низкочастотные деформационные колебания большой амплитуды.

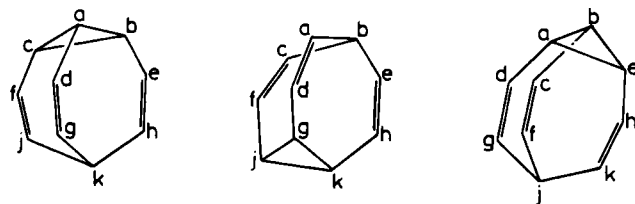


Рис. 3-83.
Переупорядковки бульвалена [137].

с целью описания его поведения [138]. В греческом языке «гипостроф» означает «поворот, периодическое повторение». Молекула гипострофена постоянно испытывает внутримолекулярные переупорядковки, схематически показанные на рис. 3-84. Все атомы при усреднении по времени эквиваленты, однако гипострофен не может быть превращен в пентапризм (см., например, [29]).

Пермутационный (перестановочный) изомеризм в неорганической химии был открыт Берри [139] на примере тригонально-бипирамидальных структур. Хотя тригональная бипирамида и квадратная пирамида очень сильно различаются по симметрии (D_{3h} и C_{4v}), они легко переходят друг в друга посредством деформационных колебаний (рис. 3-85). На этом рисунке также показано возможное изменение энергии в процессе переупорядковки. Перестановочный изомеризм в молекулах AX_5 , например в PF_5 , легко представить себе в виде замены двух аксиальных лигандов на два из трех экваториальных лигандов, в то время как третий экваториальный лиганд становится аксиальным лигандом в переходном состоянии, имеющем форму квадратной пирамиды. Переупорядковки быстро следуют одна за другой так, что никакая конфигурация не остается постоянной в течение длительного промежутка времени. Структура C_{4v} получается из D_{3h} и затем порождает другую форму D_{3h} . Сходный механизм был установлен для молекулы

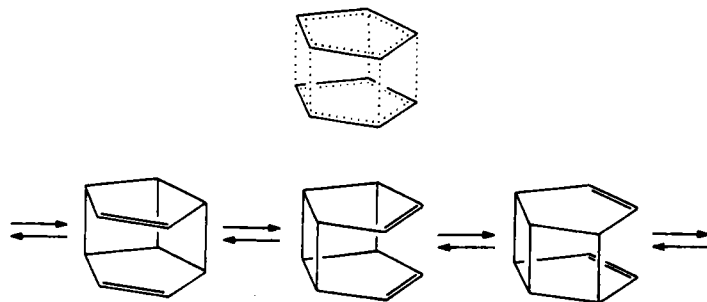


Рис. 3-84.
Переупорядковки гипострофена [138].

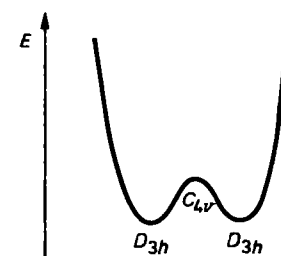
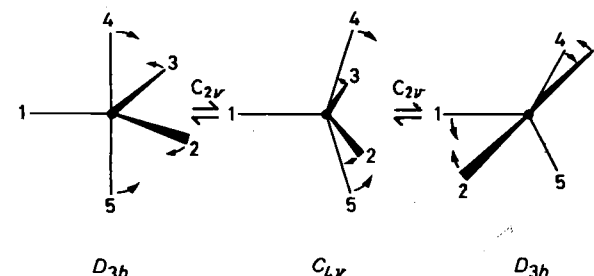


Рис. 3-85.
Псевдовращение Берри в молекулах типа PF_5 [139].

$(CH_3)_2NPF_4$ [140], в которой диметиламинная группа постоянно закреплена в экваториальном положении, а атомы фтора попарно обмениваются друг с другом без остановок.

Гептафторид иода, IF_7 , имеет интересную структуру, в которой отмечено небольшое отклонение от симметрии D_{5h} [141]. Три предложенных варианта структуры показаны на рис. 3-86. Модели с симметрией C_2 и C_s являются результатом статических деформаций более симметричной структуры D_{5h} . Описание гептафторида иода в рамках этих структур аналогично описанию циклопентана с помощью конформаций «полукресло» и «конверт», изображенных на рис. 3-87. В противоположность этому динамическая модель молекулы гептафторида иода может быть построена с помощью псевдовращения.

Особое значение для структуры IF_7 имеет то обстоятельство, что модель ОЭПВО и расчет типа «точечные заряды на поверхности шара» предсказывают менее выгодное (с точки зрения пространственных соотношений) экваториальное положение по сравнению с аксиальным. В то время как в тригонально-бипирамидальной конфигурации в экваториальном положении заместители испытывают меньше стерических затруднений, т.е. они меньше отталкиваются от соседних пар, чем в аксиальном положении, по-видимому, противоположное утверждение справедливо для пентагонально-бипирамидальной конфигурации и сходных систем. Прямым следствием вышеуказанного соотношения является

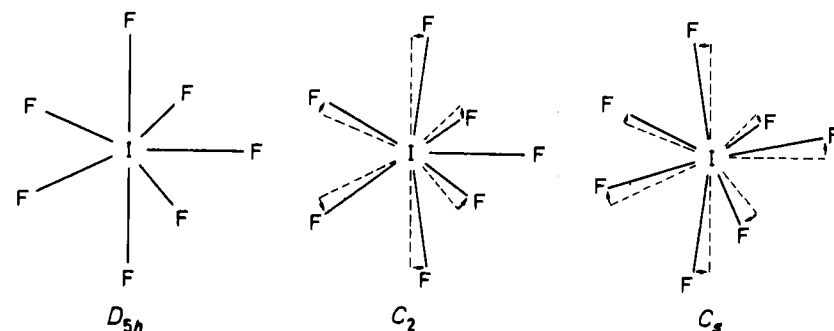


Рис. 3-86.
Модели молекулы гептафторида иода с симметрией D_{5h} , C_2 и C_s [142].

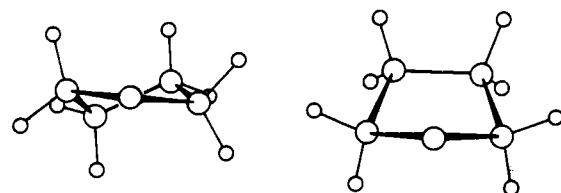


Рис. 3-87.
Конформации цикlopentана «полукресло» (C_2) и «конверт» (C_s).

то, что аксиальные связи I—F короче экваториальных [142]. Большая «скупенность» в экваториальном положении вызывает большую упругость деформационных колебаний в плоскости по сравнению с другими видами деформационных колебаний. Признание этого факта привело к изменению отнесений в колебательном спектре гептафторида иода [141].

Переупорядочивка, характерная для молекулы PF_5 , оказывается также подходящей для описания перестановки атомных ядер в пятиатомных полиэдрических борных скелетах молекул боранов [143].

Липском [144] разработан общую концепцию для описания переупорядочивок в полиэдрических боранах. Согласно этой концепции, в полиэдрических боранах две соседние треугольные грани растягиваются в квадратную грань. Этот тип структуры с квадратными гранями является переходным состоянием. На последнем этапе переупорядочивки промежуточная конфигурация может вернуться к исходному полиэдру, не вызвав никаких изменений, но может превратиться и в совершенно отличную конфигурацию. В этой конфигурации фрагменты будут иметь такую же форму, но некоторые химические связи повернутся на 90° по сравнению с исходной структурой [143]. Схематически это показано на рис. 3-88. Можно привести много примеров, подтверждающих справед-

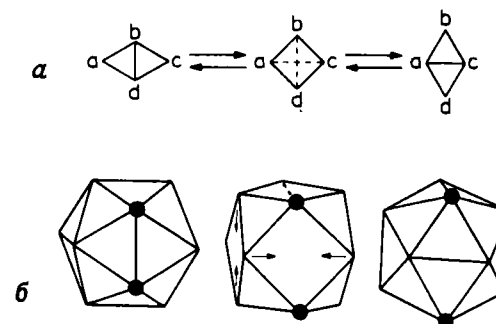


Рис. 3-88.
a — модель Липскома для переупорядочивки в полиэдрических боранах [144];
б — пример переупорядочивки икосаэдр — кубооктаэдр — икосаэдр.

ливость этого механизма; один из них — переупорядочивка дикарба-клозо-додекаборанов (рис. 3-89). Эта красивая молекула существует в виде трех изомеров: 1,2-дикарба-клозо-додекаборан, или *o*- $C_2B_{10}H_{12}$; 1,7-дикарба-клозо-додекаборан, или *m*- $C_2B_{10}H_{12}$; 1,12-дикарба-клозо-додека-

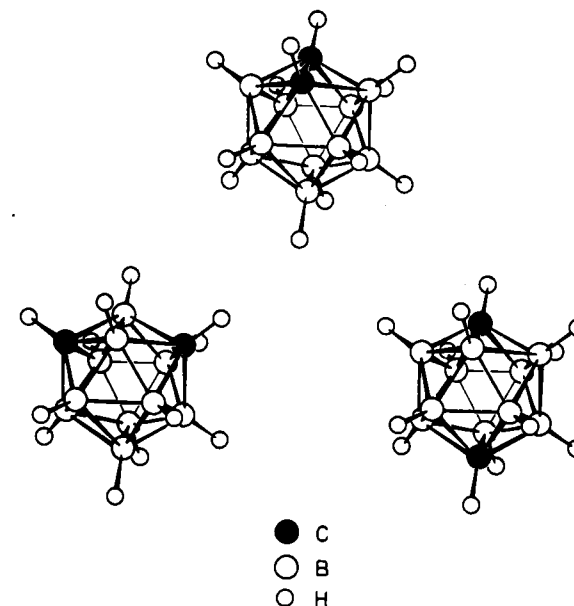


Рис. 3-89.
Структуры *орто*-, *мета* и *пара*-дикарба-клозо-додекаборанов [145]. В то время как *орто*-изомер легко переходит в *мета*-изомер, *пара*-изомер получается только в жестких условиях и с небольшим выходом [144].

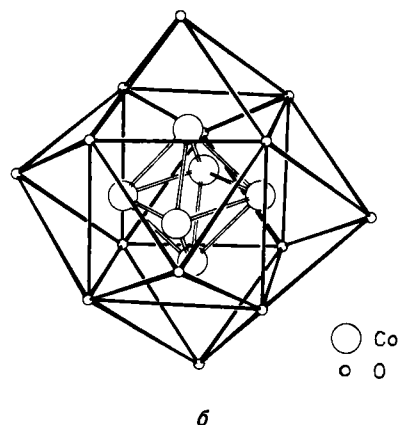
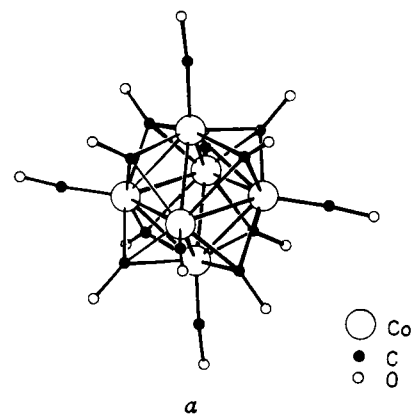


Рис. 3-90.

Два варианта представления структуры $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ согласно Бенфилду и др. [148].

a – в октаэдрическом кластере из атомов кобальта имеется шесть концевых и восемь мостиковых (с участием трех атомов кобальта) карбонильных групп; б – октаэдр из атомов кобальта вписан в шестишапочный куб, образованный карбонильными атомами кислорода.

боран, или $n\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Если орто-изомер легко переходит в мета-изомер в соответствии с предложенной моделью, то пара-изомер получается только в более жестких условиях и в небольшом количестве [144]. Впоследствии сходный механизм был предложен [146] для так называемого смешивания карбонильных групп в молекулах $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

Кстати, для карбонильных лигандов характерно несколько способов координации; они могут быть концевыми или мостиковыми группами нескольких разновидностей. Быстрый обмен между группами, находящимися в различных положениях, возможен даже в твердом состоянии [147]. Упомянутые карбонилы металлов принадлежат к большому классу соединений общей формулы $\text{M}_m(\text{CO})_n$, где М – переходный металл. Эти молекулы как бы состоят из двух полиэдров: внутренний

соответствует m -атомному кластеру, а внешний образован из атомов кислорода карбонильных групп [148]. Хорошим примером является структура $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$; в ней имеется октаэдрический кластер из атомов кобальта, а также шесть концевых и восемь мостиковых (с участием трех атомов кобальта) карбонильных групп, как показано на рис. 3-90, а. Эту структуру можно представить себе в виде шестишапочного куба, в который вписан октаэдр (рис. 3-90, б) [148]. Эти модели напоминают нам уже что-то встречавшееся ранее, когда одни полиэдры были вписаны в другие. Действительно, такой была планетарная модель Кеплера [149], приведенная на рис. 2-73.

Литература

1. Hargittai I., J. Chem. Educ., **60**, 94 (1983).
2. Цветные репродукции картин Дега можно найти в специальных изданиях. а) Оригинал находится в Лувре, Музей импрессионизма, Париж. б) Оригинал находится в Эрмитаже, Ленинград.
3. Hounshell W.D., Dougherty D.A., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., **100**, 3149 (1978).
4. Henry N.F.M., Lonsdale K. (Eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups, Kynoch Press, Birmingham, 1969.
5. Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1971.
6. Orchin M., Jaffe H.H., J. Chem. Educ., **47**, 372 (1970).
7. а) Baer Capitman B., American Trademark Design, Dover Publications, New York, 1976; б) Wolf K.L., Wolff R., Symmetrie, Böhlau-Verlag, Münster/Köln, 1956.
8. Rozsondai B., Zelei B., Hargittai I., J. Mol. Struct., **95**, 187 (1982).
9. Литературные ссылки на структурные данные по молекулам $\text{XC}_6\text{H}_4\text{X}$: X = F, Domenicano A., Schultz G., Hargittai I., J. Mol. Struct., **78**, 97 (1982); X = NO_2 , Пенюижевич Н. П., Садова Н. И., Потик Н. И., Вилков Л. В., Панкрушев Ю. А. – Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 603; X = CN, Colapietro M., Domenicano A., Portalone G., Schultz G., Hargittai I., J. Mol. Struct., **112**, 141 (1984); X = Cl, Schultz G., Hargittai I., Domenicano A., J. Mol. Struct., **68**, 281 (1980); X = CH_3 , Domenicano A., Schultz G., Kolonits M., Hargittai I., J. Mol. Struct., **53**, 197 (1979); X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [8].
10. Харгиттай М., Харгиттай И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976.
11. Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 750 (1973).
12. Coxeter H.S.M., Regular Polytopes, Third Edition, Dover Publications, New York, 1973.
13. Ternansky R.J., Balogh D.W., Paquette L.A., J. Am. Chem. Soc., **104**, 4503 (1982).
14. Schultz H.P., J. Org. Chem., **30**, 1361 (1965).
15. Muetterties E.L., In: Boron Hydride Chemistry, Muetterties E.L., Ed., Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975. Цитируемый отрывок приводится с разрешения Academic Press.
16. MacGillivray C.H., Symmetry Aspects of M.C. Escher's Periodic Drawings, Bohn, Scheltema and Holkema, Utrecht, 1976.
17. Спиридонов В. П., Мамаева Г. И. – Ж. структ. химии, 1969, т. 10, с. 133.

18. *Plato V., Hedberg K.*, Inorg. Chem., **10**, 590 (1970).
19. *Lipscomb W.N.*, In: Boron Hydride Chemistry, Muettterties E.L., Ed., Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975.
20. *Rudolph R.W.*, Acc. Chem. Res., **9**, 446 (1976).
21. *Williams R.E.*, Inorg. Chem., **10**, 210 (1971).
22. *Rudolph R.W., Pretzer W.R.*, Inorg. Chem., **11**, 1974 (1972).
23. *Greenberg A., Liebman J.F.*, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York, 1978.
24. *Liebman J.F., Greenberg A.*, Chem. Rev., **76**, 311 (1976).
25. *Ferguson L.N.*, J. Chem. Educ., **46**, 404 (1969).
26. *Maier G., Pfriem S., Schafer U., Matush R.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17**, 520 (1978).
27. *Eaton P.E., Cole T.J.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3157 (1964).
28. *Katz T.J., Acton N.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2738 (1973); *Turro N.J., Ramamurthy V., Katz T.J.*, Nouv. J. Chim., **1**, 363 (1977).
29. *Eaton P.E., Or Y.S., Branca S.J.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 2134 (1981).
30. Расчеты, выполненные Випке В.Т., цитируется по [21].
31. *Farcasiu D., Wiskott E., Osawa E., Thielecke W., Engler E.M., Slutsky J., Schleyer P.v.R.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 4669 (1974).
32. *Cupas C.A., Hodakowski L.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 4668 (1974).
33. *Fieser L.F.*, J. Chem. Educ., **42**, 408 (1965).
34. *Cupas C.A., Schleyer P.v.R., Trecker D.J.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 917 (1965); *Gund T.M., Osawa E., Williams V.Z., Schleyer P.v.R.*, J. Org. Chem., **39**, 2979 (1974).
35. *Hargittai I., Hedberg K.*, In: Molecular Structures and Vibrations, Cyvin S.J., Ed., Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1972.
36. *Boelema E., Strating J., Wynberg H.*, Tetrahedron Lett., 1175 (1972); *Graham W.D., Schleyer P.v.R.*, Tetrahedron Lett., 1179 (1972).
37. *Graham W.D., Schleyer P.v.R., Hagaman E.W., Wenkert E.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 5785 (1973).
38. *Williams W.Z., Schleyer P.v.R., Gleicher G.J., Rodewald L.B.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3862 (1966).
39. *Burns W., Mitchell T.R.B., McKervey M.A., Rooney J.J., Ferguson G., Roberts P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 893 (1976).
40. *Hargittai M.*, Kém. Közlem., **50**, 371 (1978); **50**, 489 (1978).
41. *Vajda E., Hargittai I., Tremmel J.*, Inorg. Chim. Acta, **25**, L143 (1977).
42. *Rauscher G., Clark T., Poppinger D., Schleyer P.v.R.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17**, 276 (1978).
43. *Weiss E., Hencken G.*, J. Organometal. Chem., **21**, 265 (1970).
44. *Haaland A., Nilsson J.E.*, Acta Chem. Scand., **22**, 2653 (1968).
45. *Коммон Ф., Уолтон Р.* Кратные связи металл-металл. Пер. с англ.-М.: Мир, 1985.
46. *Cotton F.A., Harris C.B.*, Inorg. Chem., **4**, 330 (1965); *Кузнецов В.Г., Козьмин П.А.*-Ж. структ. химии, 1963, т. 4, с. 55.
47. *Kelly M.H., Fink M.*, J. Chem. Phys., **76**, 1407 (1982).
48. *Hahn E.H., Bohm H., Ginsburg D.*, Tetrahedron Lett., 507 (1973).
49. *Wiberg K.B., Walker F.H.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5239 (1982).
50. *Jackson J.E., Allen L.C.*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 591 (1984).
51. *Hoffmann R.*, Science, **211**, 995 (1981).
52. *Plato V., Hartford W.D., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **53**, 3488 (1970).
53. *Bartell L.S.*, J. Chem. Phys., **32**, 827 (1960).

54. *Bartell L.S.*, J. Chem. Educ., **45**, 754 (1968).
55. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
56. *Glidewell C.*, Inorg. Chim. Acta, **20**, 113 (1976).
57. *Hargittai I.*, J. Mol. Struct., **54**, 287 (1979).
58. *Hargittai I.*, Z. Naturforsch., **34a**, 755 (1979).
59. *Харзуммау И.* Структурная химия соединений серы.- М.: Наука, 1986.
60. *Kuczkowski R.L., Suenram R.D., Lovas F.J.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 2561 (1981).
61. *Петров К.П., Узаров В.В., Рамбиди Н.Г.*-Ж. структ. химии, 1980, т. 21, с. 159.
62. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. Пер. с англ.-М.: Мир, 1975.
63. *Bartell L.S.*, Kém. Közlem., **43**, 497 (1975).
64. *Jones H.R., Bentley R.B.*, Proc. Chem. Soc., 438 (1961).
65. *Niac G., Florea C.*, J. Chem. Educ., **57**, 429 (1980).
66. *Schmiedekamp A., Cruickshank D.W.J., Skaarup S., Pulay P., Hargittai I., Boggs J.E.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 2002 (1979).
67. *Landolt-Börnstein*, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series), Hellwege K.-H., Hellwege A.M., Eds., Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Vol. 7, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.
68. *Brunvoll J., Exner O., Hargittai I.*, J. Mol. Struct., **73**, 99 (1981).
69. *Endo Y., Saito S., Hirota E., Chikaraishi T.*, J. Mol. Spectrosc., **77**, 222 (1979).
70. *Davis R.W., Gerry M.C.L.*, J. Mol. Spectrosc., **65**, 455 (1977).
71. *French R.J., Hedberg K., Shreeve J.M.*, Tenth Austin Symposium on Molecular Structure, Abstracts, p. 51, Austin, Texas, 1984.
72. *Bartell L.S., Hansen K.W.*, Inorg. Chem., **4**, 1775 (1965).
73. *Yow H., Bartell L.S.*, J. Mol. Struct., **15**, 209 (1973).
74. *Gillespie R.J.*, Inorg. Chem., **5**, 1634 (1966).
75. *Adams W.J., Bartell L.S.*, J. Mol. Struct., **8**, 23 (1971).
76. *Griffiths J.E.*, J. Chem. Phys., **41**, 3510 (1964).
77. *Griffiths J.E., Beach A.L.*, J. Chem. Phys., **44**, 2686 (1966).
78. *Oberhammer H., Grobe J.*, Z. Naturforsch., **30b**, 506 (1975).
79. *Oberhammer H., Grobe J., Le Van D.*, Inorg. Chem., **21**, 275 (1982).
80. *Muettterties E.L., Mahler W., Schmutzler R.*, Inorg. Chem., **2**, 613 (1963).
81. *Cavell R.G., Gibson J.A., The K.I.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 7841 (1977).
82. *Hoffmann R., Beier B.F., Muettterties E.L., Rossi A.*, Inorg. Chem., **16**, 511 (1977).
83. *Bartell L.S.*, Trans. Am. Crystallogr. Assoc., **2**, 134 (1966).
84. *Hargittai I.*, Természeti Világa, **104**, 78 (1973).
85. *Hargittai I., Baranyi A.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **93**, 279 (1977).
86. *Hargittai I.*, Sulphone Molecular Structures, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 6, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1978.
87. *Oberhammer H., Kumar R.C., Knerr G.D., Shreeve J.M.*, Inorg. Chem., **20**, 3871 (1981).
88. *Hargittai I.*, Inorg. Chem., **21**, 4334 (1982).
89. *Scharfenberg P., Harsányi L., Hargittai I.*, unpublished calculations, 1984.
90. *Hargittai I., Vajda E., Szöke A.*, J. Mol. Struct., **18**, 381 (1973).
91. *Hargittai I., Vilkov L.V.*, Acta Chim. (Budapest), **63**, 143 (1970).
92. *Hargittai I., Hargittai M.*, Acta Chim. (Budapest), **75**, 129 (1973).
93. *Hargittai M., Hargittai I.*, J. Mol. Struct., **20**, 283 (1974).
94. *Typke V.*, Z. Naturforsch., **33a**, 842 (1978).
95. *Iijima T., Tsuchiya S., Kimura M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, 2564 (1977); *Radnai T., Hargittai I., Kolonits M., Gregory D.C.*, unpublished results, 1975.

96. Oberhammer H., Knerr G.D., Shreeve J.M., J. Mol. Struct., **82**, 143 (1982).
97. Oberhammer H., Willner H., Gombler W., J. Mol. Struct., **70**, 273 (1981).
98. Hargittai M., Hargittai I., J. Mol. Struct., **73**, 253 (1981).
99. Hargittai I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **60**, 231 (1969).
100. Hagen K., Cross V.R., Hedberg K., J. Mol. Struct., **44**, 187 (1978).
101. Hargittai I., Mijlhoff F.C., J. Mol. Struct., **16**, 69 (1973).
102. Tolles M.W., Gwinn W.D., J. Chem. Phys., **36**, 1119 (1962).
103. Hargittai I., J. Mol. Struct., **56**, 301 (1979).
104. Hedberg L., Hedberg K., J. Phys. Chem., **86**, 598 (1982).
105. Gundersen G., Hedberg K., J. Chem. Phys., **51**, 2500 (1969).
106. Oberhammer H., Boggs J.E., J. Mol. Struct., **56**, 107 (1979).
107. Gunther H., Oberhammer H., Mews R., Stahl I., Inorg. Chem., **21**, 1872 (1982).
108. DesMarteau D.D., Eysel H.H., Oberhammer H., Gunther H., Inorg. Chem., **21**, 1607 (1982).
109. Christe K.O., Oberhammer H., Inorg. Chem., **20**, 297 (1981).
110. Peterson S.W., Willett R.D., Huston J.L., J. Chem. Phys., **59**, 453 (1973).
111. Jensen W.B., J. Chem. Educ., **61**, 191 (1984).
112. Lewis G.N., J. Am. Chem. Soc., **38**, 762 (1916); Lewis G.N., Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Co., New York, 1923.
113. Sidgwick N.V., Powell H.M., Proc. R. Soc. London, Ser. A, **176**, 153 (1940).
114. Gillespie R.J., Nyholm R.S., Quart. Rev. Chem. Soc., **11**, 339 (1957).
115. Gillespie R.J., Current Contents, **24**, 14 (1984).
116. Gillespie R.J., J. Chem. Educ., **40**, 295 (1963).
117. Gillespie R.J., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **6**, 819 (1967).
118. Bartell L.S., Croatica Chem. Acta, **57**, 927 (1984).
119. Bartell L.S., Barshad Y.Z., J. A. Chem. Soc., **106**, 7700 (1984).
120. Bader R.E., MacDougall P.J., Lau C.D.H., J. Am. Chem. Soc., **106**, 1594 (1984).
121. Матусс А. Танец, Эрмитаж, Ленинград.
122. Berry R.S., In: Quantum Dynamics of Molecules. The New Experimental Challenge to Theorists, Wooley R.G., Ed., Plenum Press, New York and London, 1980.
123. Muetterties E.L., Inorg. Chem., **4**, 769 (1965).
124. Hargittai I., Tremmel J., Schultz G., J. Mol. Struct., **26**, 116 (1975).
125. Hargittai M., Hargittai I., Tremmel J., Chem. Phys. Lett., **83**, 207 (1981).
126. Hargittai M., Hargittai I., J. Mol. Spectrosc., **108**, 155 (1984).
127. Vajda E., Tremmel J., Hargittai I., J. Mol. Struct., **44**, 101 (1978).
128. Tremmel J., Ivanov A.A., Schultz G., Hargittai I., Cyvin S.J., Eriksson A., Chem. Phys. Lett., **23**, 533 (1973).
129. Hargittai M., Dorofeeva O.V., Tremmel J., Inorg. Chem., **24**, 245 (1985).
130. Eddy L., Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1973.
131. Molnár Z., Schultz G., Tremmel J., Hargittai I., Acta Chim. (Budapest), **86**, 223 (1975).
132. Spiridonov V.P., Gershikov A.G., Zasorin E.Z., Popenko N.I., Ivanov A.A., Ermolaeva L.I., High Temp. Sci., **14**, 285 (1981).
133. Hargittai I., Hargittai M., Magy. Kém. L., **39**, 80 (1984).
134. Shen Q., Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1973.
135. Hargittai M., Tremmel J., Hargittai I., J. Chem. Soc. Dalton Trans., **87** (1980).
136. Hargittai M., Dorofeeva O.V., Tremmel J., Inorg. Chem., **24**, 3963 (1985).
137. Doering W.v.E., Roth W.R., Tetrahedron, **19**, 715 (1963); Schroeder G., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **2**, 481 (1963); Saunders M., Tetrahedron Lett., 1699 (1963).
138. McKennis J.S., Brenner L., Ward J.S., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **93**, 4957 (1971).
139. Berry R.S., J. Chem. Phys., **32**, 933 (1960).
140. Whitesides G.M., Mitchell H.L., J. Am. Chem. Soc. **91**, 5384 (1969).
141. Bartell L.S., Rothman M.J., Gavezzotti A., J. Chem. Phys., **76**, 4136 (1982) and reference therein.
142. Adams W.J., Thompson H.B., Bartell L.S., J. Chem. Phys., **53**, 4040 (1970).
143. Muetterties E.L., Knoth W.H., Polyhedral Boranes, Marcel Dekker, New York, 1968.
144. Lipscomb W.N., Science, **153**, 373 (1966).
145. Bohn R.K., Bohn M.D., Inorg. Chem., **10**, 350 (1971).
146. Johnson B.F.G., Benfield R.E., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1554 (1978).
147. Hanson B.E., Sullivan M.J., Davis R.J., J. Am. Chem. Soc., **106**, 251 (1984).
148. Benfield R.E., Johnson B.F.G., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1743 (1980).
149. Kepler J., Mysterium cosmographicum, 1595.

4.1. Группы

До сих пор наше рассмотрение предмета не носило математического характера. Однако совсем необязательно, что пренебрежение математикой упрощает изложение. В математике имеется специальный раздел (теория групп), созданный для описания операций симметрии. Эта теория облегчает понимание и использование концепции симметрии. Следует отметить, что без теории групп было бы просто невозможно решить ряд сложных задач. Кроме того, группы вызывают чувство восхищения.

В этой вводной главе сообщаются сведения, необходимые для понимания трех следующих глав, посвященных колебаниям молекул, электронному строению и химическим реакциям. Для более глубокого понимания данного предмета рекомендуем дополнительную литературу [1–5].

Математическая группа – это очень общее понятие, частным случаем которого является тот вариант, когда элементы группы – операции симметрии. Если симметрия молекулы обозначается символами Шёнфлиса (например, C_{2v} , C_{3v} или C_{2h}), то оказывается, что они представляют собой строго определенные группы операций симметрии. Рассмотрим сначала точечную группу C_{2v} . Она состоит из поворотной оси второго порядка C_2 и двух отражений во взаимно перпендикулярных плоскостях σ_v и σ'_v , пересечение которых совпадает с поворотной осью. Все эти элементы симметрии показаны на рис. 4-1. К ним можно еще добавить один элемент, называемый операцией идентичности*, E . Ее применение оставляет молекулу неизменной. Полный набор всех операций C_2 , σ_v , σ'_v и E образует математическую группу.

Математическая группа – совокупность некоторых элементов, связанных друг с другом определенными правилами. Мы проиллюстрируем это на примере операций симметрии.

1. Произведение любых двух элементов группы является элементом группы. В данном случае термин «произведение» означает последовательное применение этих двух элементов, а не обычное перемножение.

* Синонимами этого термина являются «тождественная операция» и «единичная операция». Прим. перев.

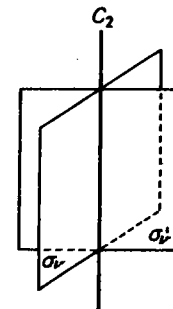


Рис. 4-1.
Операции симметрии в точечной группе C_{2v} .

Так, например, произведение $\sigma_v \cdot C_2$ означает, что сначала к какому-либо выражению* применяют ось симметрии второго порядка, а затем уже на получившееся выражение действуют операцией отражения. Теперь применим все эти операции к положениям атомов в молекуле сульфурхлорида (рис. 4-2, а). Очевидно, тот же самый результат может быть достигнут просто отражением в плоскости σ'_v , что показано на рис. 4-2, б. Таким образом, имеем

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma'_v$$

2. В общем случае произведение элементов группы не обладает свойством коммутативности. Это означает, что результат последовательного применения операций симметрии зависит от того порядка, в котором они применяются. На рис. 4-3 показан пример с молекулой аммиака, принадлежащей к точечной группе C_{3v} . Результат различается в зависимости от того, применяется ли сначала операция C_3 , а затем σ'_v или же наоборот. Произведение операции идентичности с любым элементом группы обладает свойством коммутативности по определению. Так, например,

$$C_3 \cdot E = E \cdot C_3 \text{ и } \sigma_v \cdot E = E \cdot \sigma_v$$

Точечная группа C_{2v} необычна в том отношении, что все возможные произведения ее элементов обладают свойством коммутативности. Так, на рис. 4-2, а мы могли бы получить тот же самый результат, сначала применив отражение σ_v , а уже потом поворот второго порядка.

3. Произведения элементов группы всегда обладают свойством ассоциативности. Это означает, что, если имеется последовательность применения нескольких операций симметрии, они могут быть сгруппированы любым образом, не повлияв на окончательный результат, при условии, что порядок их применения сохраняется. Так, например,

$$C_2 \cdot \sigma_v \cdot \sigma'_v = C_2 \cdot (\sigma_v \cdot \sigma'_v) = (C_2 \cdot \sigma_v) \cdot \sigma'_v$$

* Вскоре мы познакомимся с такими выражениями, имеющими отношение к строению молекул.

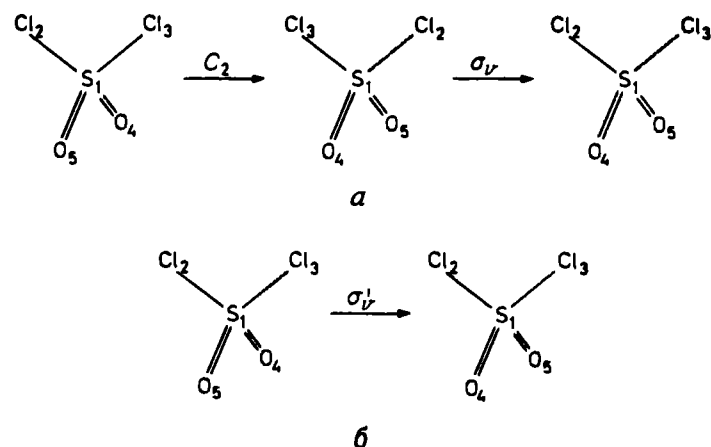


Рис. 4-2.

a – последовательное применение двух операций симметрии, C_2 и σ_v , к положениям атомов в молекуле SO_2Cl_2 ; *b* – применение операции σ'_v к SO_2Cl_2 .

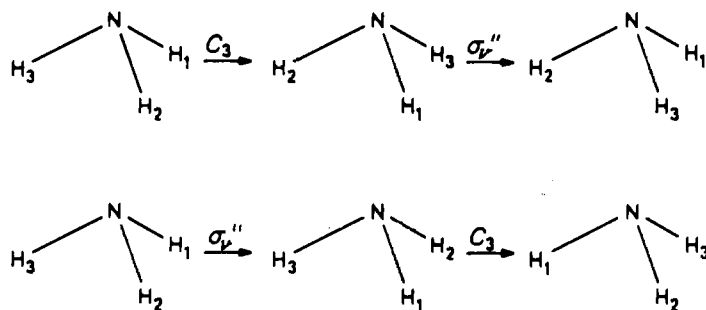


Рис. 4-3.

Иллюстрация некоммутативности операций симметрии.

4. Для каждого элемента X группы имеется обратная или взаимная операция X^{-1} , удовлетворяющая условию

$$X \cdot X^{-1} = X^{-1} \cdot X = E$$

Например,

$$C_2 \cdot C_2^{-1} = C_2^{-1} \cdot C_2 = E$$

или

$$\sigma_v \cdot \sigma_v^{-1} = \sigma_v^{-1} \cdot \sigma_v = E$$

Операции симметрии и обратные им операции можно найти в таблицах умножения групп. Эти таблицы состоят из произведений элементов групп. Примером подобной таблицы для точечной группы C_{2v} является табл. 4-1. Она построена следующим образом: каждый элемент группы, т.е. операция симметрии, выписан без повторений в верхней строке и в левом столбце таблицы. Произведение двух элементов образуется так: первый элемент берется из строки, а второй из столбца, причем порядок применения этих элементов должен строго соблюдаться. Результат находится на пересечении соответствующего столбца и строки. Любой из этих результатов является операцией симметрии, также принадлежащей к точечной группе C_{2v} . Действительно, каждая строка и каждый столбец самой таблицы состоят из тех же первоначальных операций, но перераспределенных некоторым образом; однако вы не найдете двух совершенно одинаковых строк или столбцов. Из этой таблицы умножения для группы C_{2v} видно, что обратной операцией для C_2 является сама C_2 , так как на месте их пересечения находится E ; сходным образом обратной операцией для σ_v является σ_v в этой группе.

По аналогии с табл. 4-1 в табл. 4-2 приводится таблица умножения для точечной группы C_{3v} . Здесь вводится новое обозначение – возведение в квадрат:

$$C_3 \cdot C_3 = C_3^2$$

Таблица 4-1. Таблица умножения для точечной группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Таблица 4-2. Таблица умножения для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3	C_3	C_3^2	E	σ'_v	σ_v	σ''_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ''_v	σ''_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	σ''_v	E	C_3	C_3^2
σ'_v	σ'_v	σ''_v	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ''_v	σ''_v	σ_v	σ'_v	C_3	C_3	E

которое означает два последовательных применения поворотной оси третьего порядка. Применив такую операцию один раз, мы получаем поворот на 120° , а C_3^2 означает поворот сразу на 240° . Соответственно обозначение C_3^2 означает поворот на $2 \cdot (360^\circ/5) = 144^\circ$.

Число элементов в группе называется *порядком группы*; для его обозначения обычно используется символ h . Таблицы умножения для групп показывают, что $h = 4$ для точечной группы C_{2v} и $h = 6$ для C_{3v} .

Группа может иногда распадаться на два вида меньших образований, называемых подгруппами и классами. *Подгруппа* — это меньшая по размеру группа, входящая в данную и обладающая всеми четырьмя основными свойствами группы. Операция идентичности E всегда образует свою собственную подгруппу, являясь обязательным элементом всех остальных возможных подгрупп.

Класс — это полный набор элементов (в нашем случае, операций симметрии) группы, сопряженные один с другим. Сопряжение означает, что, если A и B принадлежат к одному классу, в группе имеется некоторый элемент Z ; для него

$$B = Z^{-1} \cdot A \cdot Z$$

Такая операция называется *преобразованием подобия*. Другими словами, B является результатом преобразования подобия для A с помощью Z , т.е. A и B сопряжены. Обратная операция может быть применена с помощью таблицы умножения и правила 4, упомянутого выше:

$$Z^{-1} \cdot Z = Z \cdot Z^{-1} = E$$

Для выяснения вопроса, какие операции внутри данной группы принадлежат к одному классу, нужно провести все возможные преобразования подобия. Проведем необходимые выкладки для точечной группы C_{3v} , начав с операции идентичности:

$$E^{-1} \cdot (E \cdot E) = E^{-1} \cdot E = E$$

$$C_3^{-1} \cdot (E \cdot C_3) = C_3^{-1} \cdot C_3 = C_3^2 \cdot C_3 = E$$

$$(C_3^2)^{-1} \cdot (E \cdot C_3^2) = (C_3^2)^{-1} \cdot C_3^2 \cdot C_3^2 = E$$

$$\sigma_v^{-1} \cdot (E \cdot \sigma_v) = \sigma_v^{-1} \cdot \sigma_v = \sigma_v \cdot \sigma_v = E$$

$$\sigma_v'^{-1} \cdot (E \cdot \sigma_v') = \sigma_v'^{-1} \cdot \sigma_v' = \sigma_v' \cdot \sigma_v' = E$$

$$\sigma_v''^{-1} \cdot (E \cdot \sigma_v'') = \sigma_v''^{-1} \cdot \sigma_v'' = \sigma_v'' \cdot \sigma_v'' = E$$

Отсюда можно сделать вывод, что сама операция E является классом; она коммутирует со всеми другими элементами группы, оставляя их неизменными. Следовательно, она не может быть сопряжена с любым другим элементом. Это общее положение в одинаковой мере справедливо для всех остальных групп.

Теперь рассмотрим σ_v :

$$E^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot E) = E^{-1} \cdot \sigma_v = E \cdot \sigma_v = \sigma_v$$

$$C_3^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot C_3) = C_3^{-1} \cdot \sigma_v' = C_3^2 \cdot \sigma_v' = \sigma_v''$$

$$(C_3^2)^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot C_3^2) = (C_3^2)^{-1} \cdot \sigma_v'' = C_3 \cdot \sigma_v'' = \sigma_v'$$

$$\sigma_v^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot \sigma_v) = \sigma_v^{-1} \cdot E = \sigma_v \cdot E = \sigma_v$$

$$\sigma_v'^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot \sigma_v') = \sigma_v'^{-1} \cdot C_3 = \sigma_v' \cdot C_3 = \sigma_v''$$

$$\sigma_v''^{-1} \cdot (\sigma_v \cdot \sigma_v'') = \sigma_v''^{-1} \cdot C_3^2 = \sigma_v'' \cdot C_3^2 = \sigma_v'$$

Мы проделали все возможные преобразования подобия для операции σ_v . Видно, что три операции, относящиеся к вертикальным плоскостям симметрии, принадлежат к одному классу. Мы пришли бы к такому же выводу, если бы рассмотрели преобразования подобия с участием двух остальных операций σ_v .

Теперь рассмотрим C_3 :

$$E^{-1} \cdot (C_3 \cdot E) = E^{-1} \cdot C_3 = E \cdot C_3 = C_3$$

$$C_3^{-1} \cdot (C_3 \cdot C_3) = C_3^{-1} \cdot C_3^2 = C_3^2 \cdot C_3^2 = C_3$$

$$(C_3^2)^{-1} \cdot (C_3 \cdot C_3^2) = (C_3^2)^{-1} \cdot E = C_3 \cdot E = C_3$$

$$\sigma_v^{-1} \cdot (C_3 \cdot \sigma_v) = \sigma_v^{-1} \cdot \sigma_v'' = \sigma_v \cdot \sigma_v'' = C_3^2$$

$$\sigma_v'^{-1} \cdot (C_3 \cdot \sigma_v') = \sigma_v'^{-1} \cdot \sigma_v = \sigma_v' \cdot \sigma_v = C_3^2$$

$$\sigma_v''^{-1} \cdot (C_3 \cdot \sigma_v'') = \sigma_v''^{-1} \cdot \sigma_v' = \sigma_v'' \cdot \sigma_v' = C_3^2$$

Согласно этим преобразованиям, C_3 и C_3^2 сопряжены и, следовательно, принадлежат к одному классу.

Порядок класса определяется числом элементов в классе. Так, например, класс операций отражения имеет порядок 3 в группе C_{3v} , а класс операций вращения имеет порядок 2. В общем случае порядок класса или подгруппы является делителем порядка группы*.

Математическое описание операций симметрии производится с помощью матриц.

4.2. Матрицы

Матрица представляет собой прямоугольную по форме совокупность чисел или символов. Эти элементы заключаются в квадратные скобки. Пример матрицы, составленной из чисел, приводится ниже:

$$\begin{bmatrix} 3 & 1 & 0 & 2 \\ 5 & 7 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

Обычно матрица имеет m строк и n столбцов:

* Из этого утверждения, известного как теорема Лагранжа, вытекает очевидное следствие: группа, порядок которой является простым числом, не имеет подгрупп. — Прим. перев.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

Вышеприведенная матрица изображается заглавной буквой A . Другое обозначение выглядит так: $[a_{ij}]$, где подстрочный индекс i обозначает число строк, $0 \leq i \leq m$, а индекс j обозначает число столбцов, $0 \leq j \leq n$.

Имеются некоторые специальные матрицы, которые потребуются для нашего изложения. *Квадратная матрица* — матрица с одинаковым числом строк и столбцов. В соответствии с общим обозначением матрица $[a_{ij}]$ является квадратной, если $m = n$. Такой пример приведен ниже:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 3 & 4 & 5 \\ 6 & 7 & 8 \end{bmatrix}$$

Особая разновидность квадратных матриц — *единичная матрица*, в которой все элементы, стоящие на диагонали, проходящей из левого верхнего в правый нижний угол, равны 1, а все остальные элементы равны нулю. Единичная матрица обозначается буквой E . Три единичные матрицы приведены ниже:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Столбцовая матрица состоит только из одного столбца, например:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$$

Столбцовые матрицы используются для представления векторов. *Вектор* характеризуется длиной и направлением. Вектор в трехмерном пространстве показан на рис. 4-4. Если вектор расположить так, что его начало совпадает с началом декартовой системы координат, то три координаты, описывающие положение противоположного конца, целиком определяют вектор. Эти три декартовы координаты записываются в виде столбцовой матрицы:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}$$

Таким образом, эта столбцовая матрица представляет собой вектор.

Если столбцовые матрицы используются для описания векторов, то квадратные матрицы применяются для *представления операций симметрии*. Выполнение операций симметрии с вектором фактически является геометрическим преобразованием. Как же можно эти геометрические преобразования перевести на матричный «язык»? Рассмотрим специальный случай и проанализируем, как операции симметрии, характерные для групп симметрии C_s , могут быть применены к вектору, изображенному на рис. 4-4. В матричной форме мы сначала записываем (или обычно представляем себе это в уме) координаты первоначального вектора в верхней строке, а координаты вектора, получающегося в результате операций симметрии, в левом столбце:

$$\begin{array}{l} \text{результатирующий} \\ \text{вектор} \end{array} \begin{bmatrix} x'_1 \\ y'_1 \\ z'_1 \end{bmatrix} \begin{matrix} x_1 & y_1 & z_1 \leftarrow \text{исходный вектор} \end{matrix}$$

Затем мы подробно исследуем результат применения операций симметрии. Если данная координата преобразуется сама в себя, то на место

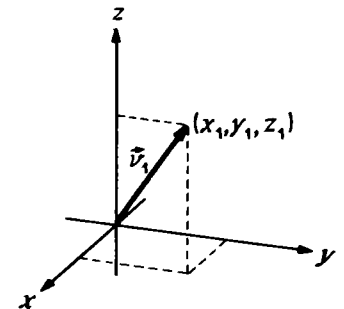


Рис. 4-4.
Представление вектора в трехмерном пространстве.

их пересечения ставится 1; если при преобразовании меняется знак, то ставится -1 . Эти символы появятся на диагонали матрицы. Если же координата преобразуется в другую координату со знаками $+$ или $-$, то в местах соответствующих пересечений появятся 1 или -1 ; это будут уже недиагональные элементы.

В точечной группе C_s имеются две операции симметрии, E и σ_h . Операция идентичности E не меняет положения вектора, поэтому она может быть представлена в виде единичной матрицы:

$$\begin{matrix} & x_1 & y_1 & z_1 \\ \begin{matrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

В другом обозначении это выглядит так:

$$E \cdot \vec{v}_1 = \vec{v}_1$$

Если a_{ij} — элементы матрицы, а b_j — компоненты вектора, то компоненты вектора c_i , являющегося произведением, выражаются следующим образом:

$$c_i = \sum_j a_{ij} \cdot b_j$$

Чтобы получить первый матричный элемент результирующего вектора, все элементы первой строки квадратной матрицы умножаются на соответствующие элементы столбцовой матрицы, а затем складываются. Чтобы получить второй матричный элемент, повторяется та же самая процедура со второй строкой матрицы и т. д., как показано ниже*:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \\ 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \\ 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 1 \cdot z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}$$

Другой операцией симметрии в точечной группе C_s является отражение в горизонтальной плоскости (рис. 4-5). На матричном языке эта операция записывается так:

* Отсюда следует, что произведение двух матриц можно определить только в том случае, если число столбцов первой матрицы равно числу строк второй матрицы. — Прим. перев.

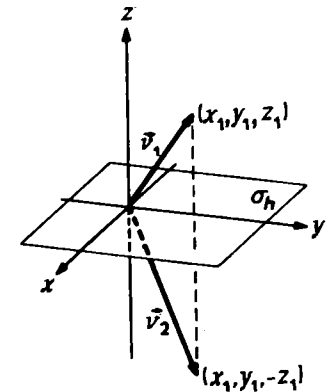


Рис. 4-5. Отражение вектора в горизонтальной плоскости.

$$\begin{matrix} & x_1 & y_1 & z_1 \\ \begin{matrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \\ 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1 \\ 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + (-1) \cdot z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\sigma_h \cdot \vec{v}_1 = -\vec{v}_2$$

Часто случается, что координаты не только просто преобразуются друг в друга с помощью операций симметрии. Например, в случае применения оси вращения третьего порядка приходится прибегать к тригонометрическим выражениям.

На рис. 4-6 показан вектор, повернутый на угол α в плоскости xy . Координаты результирующего вектора связаны с координатами исходного вектора следующим образом (β — вспомогательный угол, введение которого пояснено на рис. 4-6):

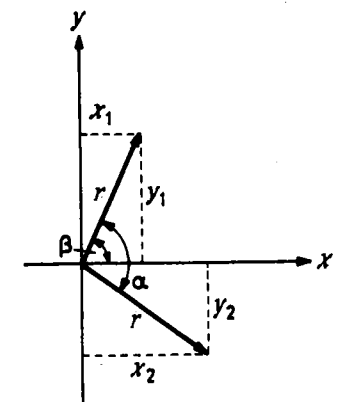


Рис. 4-6. Поворот вектора на угол α в плоскости xy .

$$x_1 = r \cdot \cos \beta \text{ и } y_1 = r \cdot \sin \beta \quad (4-1)$$

$$x_2 = r \cdot \cos (\alpha - \beta) \text{ и } y_2 = -r \cdot \sin (\alpha - \beta) \quad (4-2)$$

Используя тригонометрические выражения, получаем

$$\cos (\alpha - \beta) = \cos \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta \quad (4-3)$$

$$\sin (\alpha - \beta) = \sin \alpha \cdot \cos \beta - \cos \alpha \cdot \sin \beta$$

Теперь подставим уравнения (4-3) и (4-1) в (4-2):

$$x_2 = r \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta + r \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta = x_1 \cdot \cos \alpha + y_1 \cdot \sin \alpha \quad (4-4)$$

$$y_2 = -r \cdot \sin \alpha \cdot \cos \beta + r \cdot \cos \alpha \cdot \sin \beta = -x_1 \cdot \sin \alpha + y_1 \cdot \cos \alpha$$

Те же самые уравнения в матричной формулировке выглядят так:

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Квадратная матрица, приведенная выше, — это матричное представление вращения на угол α .

Поскольку матрицы можно использовать для описания операций симметрии, набор матриц, отражающих все операции симметрии точечной группы, будет представлением этой группы. Более того, если набор матриц образует представление группы симметрии, то он будет подчиняться всем правилам, характерным для математической группы. Для этого набора будет также справедлива таблица умножения группы. Возьмем опять в качестве примера молекулу SO_2Cl_2 . Эта молекула принадлежит к точечной группе C_{2v} , и некоторые из ее операций симметрии уже отмечались на рис. 4-2. Чтобы построить соответствующие матрицы, можно воспользоваться тем же методом, который уже применялся нами для вектора. Запишем исходные положения ядер молекулы в верхней строке, а положения ядер после применения операции симметрии в левом столбце.

В точечной группе C_{2v} имеются четыре операции. Операция E оставляет молекулу неизменной, поэтому соответствующая матрица является единичной:

$$\begin{array}{ccccc} & S_1 & Cl_2 & Cl_3 & O_4 & O_5 \\ E = S_1' & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

Ось вращения второго порядка заставляет два атома хлора и два атома кислорода соответственно поменяться своими местами, а атом серы остается на месте:

$$\begin{array}{ccccc} & S_1 & Cl_2 & Cl_3 & O_4 & O_5 \\ C_2 = Cl_3' & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

Плоскость отражения σ_v меняет положение атомов хлора, оставляя три других атома на своих местах (теперь мы опускаем вспомогательную верхнюю строку и левый столбец):

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Наконец, плоскость σ_v' меняет положения атомов кислорода, оставляя на своих местах атом серы и два атома хлора:

$$\sigma_v' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Поскольку каждая из этих четырех 5×5 матриц представляет собой одну из операций симметрии точечной группы C_{2v} , полный набор этих четырех матриц является представлением данной группы. Эти матрицы также подчиняются правилам, суммированным в таблице умножения для C_{2v} . Как было показано на рис. 4-2,

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma_v'$$

Соответствующие матричные представления имеют вид

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} =$$

σ_v C_2

$$= \begin{bmatrix} 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 \\ 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 \\ 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 \dots \\ 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 \\ 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

σ_v'

Умножение здесь подробно показано только для первых двух столбцов получающихся матриц. Матричные элементы произведения даются следующим выражением:

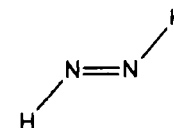
$$c_{ik} = \sum_j a_{ij} \cdot b_{jk}$$

Чтобы получить первый член первой строки, все элементы начальной строки первой матрицы умножаются на соответствующие элементы первого столбца второй матрицы и затем результаты складываются. Чтобы получить второй член первой строки, все элементы начальной строки первой матрицы умножаются на соответствующие члены второго столбца второй матрицы, а результаты складываются; таким же образом эта процедура продолжается далее. Чтобы получить члены второй строки, указанные операции повторяются с элементами второй строки первой матрицы и т.д. Можно также вообразить себе вторую матрицу в виде совокупности столбцовых матриц и затем последовательно рассматривать умножение каждой из этих столбцовых матриц на первую матрицу.

4.3. Представления группы

Любой набор чисел, подчиняющихся таблице умножения группы, является *представлением* группы [2]. В наших примерах эти числа показывают, как определенные характеристики молекулы ведут себя при выполнении операций симметрии данной группы. Операции симметрии могут применяться к различным характеристикам или описаниям молекулы. Конкретное описание, к которому применяются операции симметрии, образует *базис* для представления группы. Вообще говоря, любой набор алгебраических функций или векторов может выступать в роли базиса для представления группы [1]. Наш выбор подходящего базиса целиком зависит от характера данной задачи, которую надо решить. После выбора базиса цель состоит в том, чтобы построить матрицы, которые преобразуют базис или его отдельные компоненты согласно каждой из операций симметрии. Наиболее употребляемые в химических задачах базисные наборы суммированы в разд. 4.11. Некоторые из них будут использованы в следующем обсуждении.

Постараемся построить представление точечной группы для очень простого базиса. Для этого выберем *изменения* (Δr_1 и Δr_2) двух длин связей N—H в молекуле диимида, N_2H_2 :



Оба вектора можно использовать при описании валентных колебаний этой молекулы, имеющей симметрию C_{2h} . Рис. 4-7 помогает наглядно проследить, как действуют операции симметрии данной группы в выбранном базисе. В точечной группе C_{2h} имеются четыре операции симметрии: E , C_2 , i и σ_h . Операция E оставляет базис неизменным, так что соответствующее матричное представление выражается единичной матрицей:

$$E \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix}$$

Как C_2 , так и i заставляют Δr_1 и Δr_2 поменяться местами:

$$C_2 \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix}$$

$$i \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix}$$

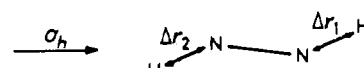
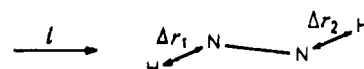
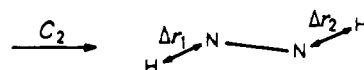
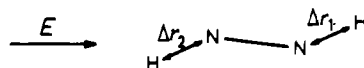
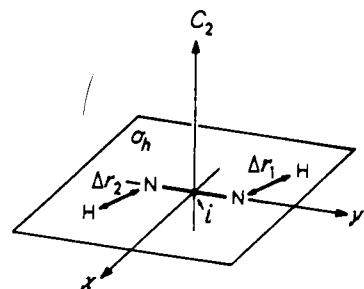


Рис. 4-7.
Четыре операции симметрии точечной группы C_{2h} , примененные к изменениям длин двух связей N—H молекулы HNNH.

Наконец, операция σ_h оставляет молекулу неизменной:

$$\sigma_h \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \end{bmatrix}$$

В выбранном базисе представление состоит из четырех матриц размера 2×2 .

Теперь усложним базис и рассмотрим положения всех ядер в молекуле HNNH, как показано на рис. 4-8, а. Здесь вводятся так называемые векторы смещений, которые обсуждаются в гл. 5, посвященной колебаниям молекул. Найдем матричное представление для операции σ_h (см. рис. 4-8, б). Горизонтальная плоскость симметрии оставляет все координаты x и y без изменения, а z меняет знак. В матричном обозначении это имеет вид

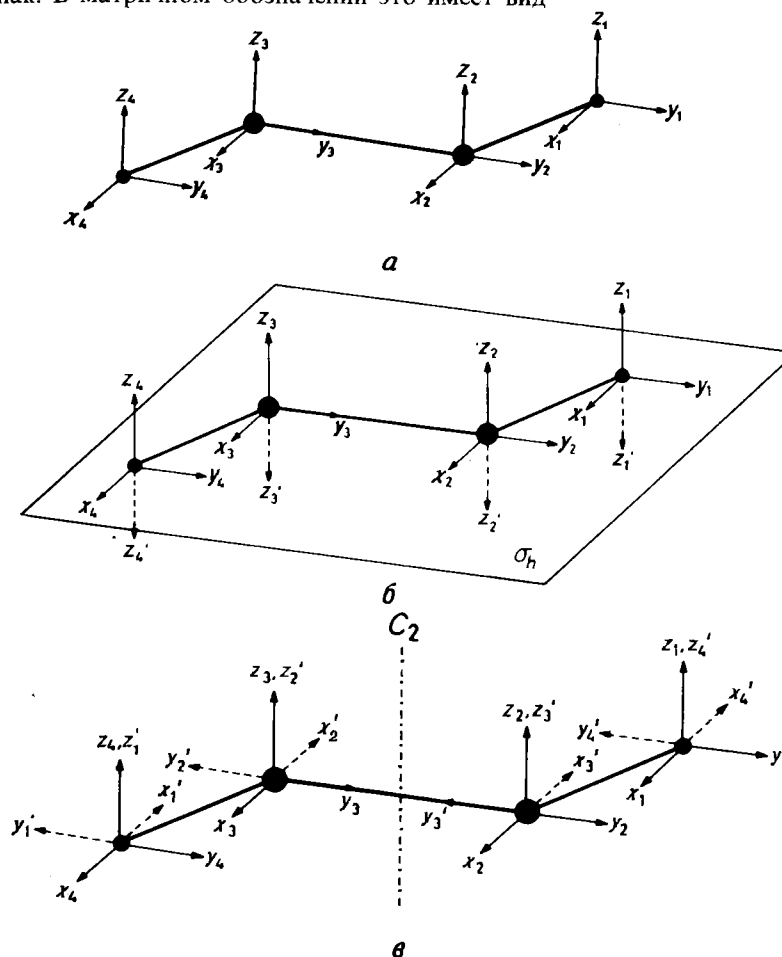


Рис. 4-8.
а — декартовы координаты как базис для представления; б — действие плоскости σ_h ; в — действие оси C_2 .

$$\sigma_8 \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{bmatrix}$$

Далее рассмотрим операцию C_2 —ось вращения второго порядка (рис. 4-8, в). Эта операция вносит следующие изменения:

x_1, y_1 и z_1 переводит в $-x_4, -y_4$ и z_4

x_2, y_2 и z_2 переводит в $-x_3, -y_3$ и z_3

x_3, y_3 и z_3 переводит в $-x_2, -y_2$ и z_2

x_4, y_4 и z_4 переводит в $-x_1, -y_1$ и z_1

В матричном обозначении это выглядит так:

$$C_2 \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{bmatrix}$$

Рассмотрев все четыре операции в точечной группе C_{2h} , найдем, что полное представление в базисе координат смещения для молекулы HNNH состоит из четырех матриц размера 12×12 . Оперирование такими большими матрицами затруднено и требует много машинного времени. Эту задачу можно упростить. Мы здесь не будем подробно обсуждать, как это можно сделать в общем случае, поскольку в следующих главах используется самый легкий и быстрый способ, связанный с применением матричных представлений. Мы просто кратко поясним метод, который приводит малопривлекательные и громоздкие представления операций симметрии к более простой форме [1]. С помощью подходящего преобразования подобия обычную матрицу можно превратить в так называемую блочно-диагональную матрицу. В такой матрице ненулевые элементы сгруппированы только в квадратные блоки, расположенных вдоль диагонали, проходящей из левого верхнего в правый нижний угол. Например, типичная блочно-диагональная матрица имеет вид

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}$$

Достоинства таких матриц лучше всего проявляются при их умножении. Допустим, например, что нужно перемножить две матрицы размера 5×5 :

$$\begin{bmatrix} 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 & 7 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Нахождение элементов первой строки уже достаточно сложно:

$$2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = 8$$

$$2 \cdot 2 + 3 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = 7$$

$$2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 0$$

$$2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 0 = 0$$

$$2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1 = 0$$

Обратите внимание на то, что произведение двух одинаковых блочно-диагональных матриц (как в вышеприведенном примере) также является блочно-диагональной матрицей идентичной конструкции. Но особенно важно то, что эта результирующая матрица получается просто умножением соответствующих индивидуальных блоков исходных матриц. Проверим это для рассматриваемого случая:

$$\begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 & 2 \cdot 2 + 3 \cdot 1 \\ 1 \cdot 1 + 2 \cdot 2 & 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 & 7 \\ 5 & 4 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 & 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \\ 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 & 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & 4 \\ 3 & 4 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}$$

В общем виде, если две матрицы A и B с помощью преобразования подобия могут быть приведены к блочно-диагональным матрицам, имеющим одинаковую форму, их произведение C имеет аналогичный вид:

$$\begin{bmatrix} A_1 & & \\ & A_2 & \\ & & A_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B_1 & & \\ & B_2 & \\ & & B_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1 & & \\ & C_2 & \\ & & C_3 \end{bmatrix}$$

Операция умножения справедлива и для индивидуальных блоков:

$$A_1 \cdot B_1 = C_1$$

$$A_2 \cdot B_2 = C_2$$

$$A_3 \cdot B_3 = C_3$$

Поскольку сами блоки подчиняются той же таблице умножения, что и большие матрицы, каждый блок будет новым представлением для некоторой операции группы. Так если вышеупомянутые матрицы A и B являются представлениями для соответствующих операций симметрии σ_r и σ'_r в точечной группе C_{2v} , то это же самое относится и к матрицам A_1, A_2, A_3 и B_1, B_2, B_3 соответственно. Таблица умножения для C_{2v} (табл. 4-1) свидетельствует, что

$$\sigma_r \cdot \sigma'_r = C_2$$

По этой же причине не только полная матрица C , но и малые матрицы C_1, C_2, C_3 будут представлениями операции C_2 . Указанным способом большие матрицы могут приводиться к малым матрицам, с которыми легче оперировать. Предположим, что обсуждаемые большие матрицы A, B и C вместе с единичной матрицей E образуют представление для точечной группы C_{2v} . В данном случае это называется *приводимым представлением* группы, желая этим показать, что существует преобразование подобия для приведения матриц. Затем мы берем каждый индивидуальный блок и пытаемся снова найти такое преобразование подобия, которое еще больше упростило бы их. Эта операция повторяется до тех пор, пока вдоль диагонали каждой из больших матриц не появятся простейшие блоки. Это состояние будет соответствовать *неприводимым представлениям*. Теперь допустим, что в упомянутом примере малые матрицы уже больше не могут быть упрощены с помощью преобразования подобия. В таком случае каждый набор малых матриц, сгруппированных вдоль диагоналей больших матриц, будет неприводимым представлением точечной группы C_{2v} , т.е. наборы A_1, B_1, C_1 и $E_1; A_2, B_2, C_2$ и E_2 , а также A_3, B_3, C_3 и E_3 — неприводимые представления. Таким образом, приводимое представление распалось на три неприводимых представления. Поскольку операции симметрии могут применяться ко всем видам возможных базисов, выбранных для данной молекулы, существует бесконечное число приводимых представлений. Важной особенностью является то, что все эти представления могут быть сведены к *небольшому и конечному числу* неприводимых представлений практически для всех точечных групп. Эти неприводимые представления часто называют *типами симметрии*; они находят применение во многих областях химии для описания свойств симметрии.

4.4. Характер представления

Введение неприводимых представлений — значительный шаг вперед в решении проблемы, связанной с размером исходных матриц. К счастью, возможно даже и дальнейшее упрощение. Вместо работы с неприводимыми представлениями можно просто использовать их *характеры*. Преимущества такого подхода будут достаточно хорошо продемонстрированы позже. Пока же дадим определение: *характер* (или след) *матрицы* — это сумма ее диагональных элементов. Для следующей матрицы

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 3 \\ 0 & 7 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 3 & -4 \end{bmatrix}$$

характер равен

$$1 + 7 + 0 + (-4) = 4$$

Поскольку представление, будь то приводимое или неприводимое, — это набор матриц, соответствующих всем операциям симметрии данной точечной группы, *характер представления* является совокупностью характеров всех этих матриц. В простом базисе Δr_1 и Δr_2 , использованном ранее для молекулы HNNH, имеющей симметрию C_{2h} , представление состояло из четырех матриц размера 2×2 :

	характеры
$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$1 + 1 = 2$
$C_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$0 + 0 = 0$
$i = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$0 + 0 = 0$
$\sigma_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$1 + 1 = 2$

Таким образом, характер этого представления выражается следующей совокупностью чисел:

$$2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

Однако мы пока не знаем, приводимо или же неприводимо данное представление. Чтобы ответить на этот вопрос, мы сначала должны знать характеры неприводимых представлений точечной группы C_{2h} .

4.5. Таблицы характеров

Характеры неприводимых представлений сведены в специальные *таблицы характеров*. Мы здесь не будем касаться того, как находят характеры данного неприводимого представления*. Таблицы харак-

* Тем, кто захочет узнать, как это делается, можно порекомендовать книгу Р. Хоштрассера «Молекулярные аспекты симметрии» (М.: Мир, 1968). — Прим. перев.

теров всегда можно найти в учебниках и справочниках, а некоторые из них приводятся в последующих главах настоящей книги. Таблица характеров для точечной группы C_{2h} показана в табл. 4-3. В верхней строке приводится полный набор операций симметрии данной группы. В

Таблица 4-3. Предварительная таблица характеров для точечной группы C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	1	-1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

левом столбце стоят некоторые временные обозначения, относящиеся к рассматриваемому случаю. Символ Γ обычно используется для обозначения представления. Основную часть таблицы составляют сами характеры. Так, каждая строка содержит характеры неприводимого представления, а число строк говорит о том, сколько неприводимых представлений имеет данная точечная группа.

Чтобы пользоваться таблицами характеров, необходимо располагать некоторыми предварительными сведениями. Прежде всего имеются *классы* неприводимых представлений, к которым применимы три следующих правила:

1. Обычно операции симметрии одинакового типа принадлежат к одному классу (например, C_3 и C_3^2 или три вертикальные плоскости симметрии в точечной группе C_{3v}).

2. Число неприводимых представлений группы равно числу классов в этой группе.

3. Характер любого неприводимого представления одинаков для всех операций в данном классе.

Проиллюстрируем эти правила на примере упомянутой таблицы характеров для группы C_{2h} . Все четыре элемента симметрии стоят здесь особняком, каждый из них образует собственный класс. Число неприводимых представлений точечной группы C_{2h} как раз равно четырем, что точно соответствует числу классов.

Табл. 4-4 содержит предварительную информацию, необходимую для составления таблицы характеров точечной группы C_{3v} . Полный набор операций приводится в верхней строке. Ясно, что некоторые из них принадлежат к одному классу, поскольку число неприводимых представлений равно 3, а число операций составляет 6. При более внимательном рассмотрении этой таблицы становится заметно, что характеры всех неприводимых представлений (C_3 и C_3^2 , а также σ_v , σ_v' и σ_v'') равны. Действительно, обе операции вращения третьего порядка

Таблица 4-4. Предварительная таблица характеров для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0

производят одинаковые изменения с молекулой аммиака, как это видно из рис. 4-9. То же самое справедливо и для трех вертикальных плоскостей симметрии; все они оставляют на месте один из атомов водорода, а два других меняют местами. Следовательно, C_3 и C_3^2 образуют один класс, а все три плоскости симметрии (σ_v , σ'_v и σ''_v) — другой класс. Таким образом, число классов в C_{3v} равно трем, что соответствует числу неприводимых представлений. В компактном виде таблица характеров для C_{3v} приведена в табл. 4-5.

Число операций в данном классе каждый раз обозначено в верхней

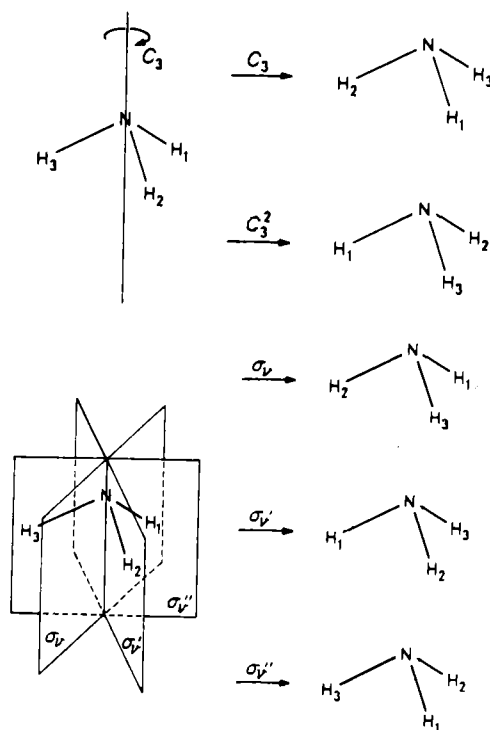


Рис. 4-9. Операции поворота и отражения в плоскости симметрии для молекулы аммиака.

Таблица 4-5. Компактная таблица характеров для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

строке таблицы характеров. Операция идентичности E всегда сама является классом; то же справедливо для операции инверсии i .

Другой важной особенностью неприводимого представления является его *размерность*. Это просто размерность любой из его матриц, что в свою очередь равно числу строк или столбцов матрицы. Поскольку операция симметрии всегда оставляет молекулу неизменной, ее неприводимое представление — единичная матрица. Характер единичной матрицы равен числу ее строк или столбцов, как это показано ниже:

характеры

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 1+1+1=3$$

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 1+1=2$$

$$E = \begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} \quad 1$$

Отсюда следует, что характер E всегда равен размерности данного неприводимого представления. Одномерные представления невырождены, а дву- и многомерные представления вырождены. Смысл вырождения обсуждается в гл. 6.

Настало время составить полную таблицу характеров. Таким примером для точечной группы C_{3v} является табл. 4-6. Рассмотрим теперь те символы, которые используются для обозначения неприводимых представлений. Это так называемые символы Малликена; более полно они представлены в табл. 4-7, а их смысл поясняется ниже.

Буквы A и B используются для обозначения одномерного неприводимого представления в зависимости от того, симметрично или

Таблица 4-6. Полная таблица характеров для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Таблица 4-7. Обозначения неприводимых представлений для конечных групп

Размерность представления	Характер для					Символ
	E	C_n	i	σ_h	C_2^h или σ_v	
1	1	1				A
	1	-1				B
2	2					E
3	3					T
			1			A_g, B_g, E_g, T_g
			-1			A_u, B_u, E_u, T_u
				1		A', B'
				-1		A'', B''
					1	A_1, B_1
					-1	A_2, B_2

* Ось C_2 перпендикулярна главной оси.

антисимметрично оно по отношению к вращению вокруг главной оси в данной точечной группе. Под антисимметрией понимается изменение знака или направления (антисимметрия обсуждается в следующем разделе). Характер для симметричного представления равен +1, и это обозначается буквой A . Антисимметричность обозначается буквой B , ее характер -1. Символ E^* используется для двумерных, а символ T (иногда F) - для трехмерных представлений. Подстрочные индексы g и u указывают на симметрию или антисимметрию данного представления по отношению к инверсии. В немецком языке слово *gerade* означает «четный», а *ungerade* - «нечетный». Надстрочные индексы «'» и «''» указывают, симметрично или антисимметрично неприводимое представление по отношению к горизонтальной плоскости симметрии со-

* Не путать с операцией идентичности, которая также обозначается буквой E .

ответственно. Индексы 1 и 2 для состояний A и B соответствуют симметричному (1) и антисимметричному (2) поведению относительно оси C_2 , перпендикулярной главной оси, а при ее отсутствии - вертикальной плоскости симметрии. Смысл индексов 1 и 2, относящихся к E и T , сложнее и здесь не рассматривается. В таблицах характеров бесконечных групп $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ используются греческие, а не латинские буквы: так, Σ закреплена за одномерными, а буквы Π , Δ , Φ и т. д. за двумерными представлениями.

Всегда возможно найти такую характеристику, которая остается неизменной при любой операции симметрии в данной точечной группе. Таким образом, всегда имеется неприводимое представление с характерами только +1. Это *полностью симметричное неприводимое представление*, и оно всегда стоит первым в любой таблице характеров.

Таблицы характеров обычно состоят из четырех основных частей (иногда из трех, если последние две части объединены в одну), как это видно на примере табл. 4-6 (для C_{3v}) и табл. 4-8 (для C_{2h}). Первая часть таблицы содержит символы группы (в левом верхнем углу) и символы Малликена, относящиеся к размерности представлений и их связи с различными операциями симметрии. Вторая часть таблицы содержит операции классов симметрии (верхняя строка) и характеры неприводимых представлений группы.

Третья и четвертая части таблицы характеров содержат некоторые базисные функции данной группы, применяющиеся в химических задачах. В третьей части находится шесть символов: x, y, z, R_x, R_y и R_z . Первые три относятся к декартовым координатам, которые мы уже использовали в качестве базиса для точечной группы C_{2h} . Символы R_x, R_y и R_z обозначают вращения относительно осей x, y и z . Последствия, возникающие при применении операций симметрии к вращению, можно наглядно показать на примере детской игрушки - юлы. Выведем характеры для вращения вокруг оси z в точечной группе C_{3v} (рис. 4-10, а). Очевидно, что операция идентичности оставляет вращающуюся юлу неизменной (характер 1). То же самое случится и с вращением относительно той же оси, поскольку поворотная ось симметрии неотличима от оси самой игрушки. Соответствующий характер опять равен 1. Теперь поставим рядом с вращающейся юлой зеркало (рис. 4-10, б). Не важно, где именно находится зеркало, но вращение в зеркальном

Таблица 4-8. Таблица характеров для группы C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

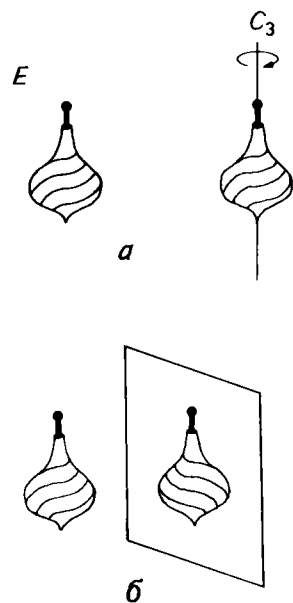


Рис. 4-10.
а — единичная операция и ось C_3 в применении к вращающейся юле; б — операция отражения для вращающейся юлы.

отображении будет всегда иметь противоположное направление по отношению к реальному вращению. Следовательно, характер равен -1 .

Таким образом, характеры вращения относительно оси z в точечной группе C_{3v} будут $1 \ 1 \ -1$. Действительно, R_z принадлежит к неприводимому представлению A_2 в таблице характеров для C_{3v} . Другими словами, R_z преобразуется как A_2 , или оно образует базис для A_2 .

Четвертая часть таблицы характеров содержит все возможные квадраты и смешанные двойные произведения координат, согласно их поведению под влиянием операций симметрии. Все координаты и их произведения, перечисленные в третьей и четвертой частях таблицы характеров, являются важными базисными функциями. Они имеют одинаковые свойства симметрии подобно атомным орбиталям с теми же индексами; z соответствует p_z , $x^2 - y^2$ соответствуют $d_{x^2-y^2}$ и т.д. С этим мы встретимся еще раз при обсуждении свойств атомных орбиталей.

С антисимметрией мы сталкивались уже несколько раз, но для нас это все-таки совершенно новое понятие. Кроме того, антисимметрия является той областью, где химия встречается с другими науками благодаря концепции симметрии, объединяющей всех их неповторимым образом.

4.6. Антисимметрия

«Операции антисимметрии преобразуют предметы, обладающие двумя возможными значениями данного свойства, так, что одно значение переходит в другое» [6]. Простейшая демонстрация операции антисимметрии — это изменение цвета. На рис. 4-11 показаны операции идентичности и антиидентичности. Разумеется, в первом случае нет никаких изменений, а во втором происходит обращение черно-белой окраски. Антзеркальная симметрия может существовать вместе с зеркальной симметрией (рис. 4-12); дополнительные примеры антзеркальной симметрии приведены на рис. 4-13.

В качестве элементов антисимметрии могут выступать многие элементы, а не только плоскость симметрии. Так, например, на рис. 4-14 (по Шубникову [8]) присутствуют антиповоротные оси второго, четвертого и шестого порядков. Антиповоротная ось четвертого порядка включает поворотную ось второго порядка, а антиповоротная ось шестого порядка — поворотную ось третьего порядка. Элементы антисимметрии имеют те же обозначения, что и обычные элементы, за исключением того, что они подчеркнуты. Розетки, изображенные во второй строке на рис. 4-14, характеризуются антзеркально-поворотной осью. Антипо-

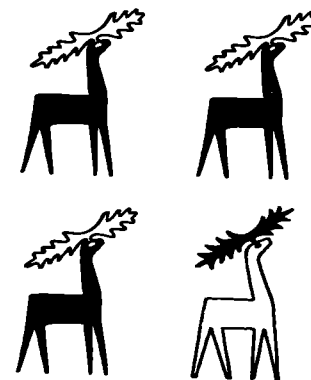


Рис. 4-11.
Примеры применения операции идентичности (верхняя часть рисунка) и операции антиидентичности (снизу).

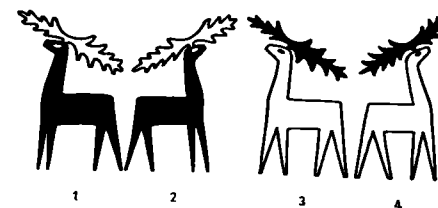


Рис. 4-12.
Примеры зеркальной (1–2 и 3–4) и антзеркальной (1–4 и 2–3) симметрии.

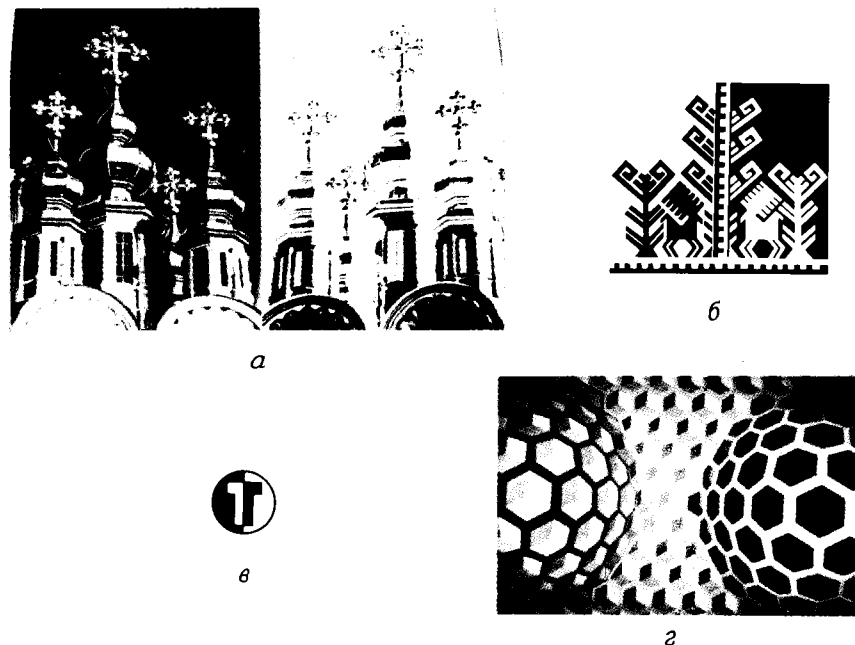


Рис. 4-13.
Примеры антизеркальной симметрии.

a – православная церковь в Загорске. (По свидетельству автора снимка здесь изображен Новодевичий монастырь в Москве. – *Прим. перев.*) С любезного разрешения автора снимка А. А. Иванова (Москва); *b* – перенесение узоров на ткань [7]; *c* – эмблема предприятий TUNGSRAM, Будапешт; *d* – репродукция Виктора Вахарея. Воспроизводится с разрешения.

воротные оси появляются в комбинации с одной или более плоскостями симметрии, перпендикулярными плоскости рисунка в третьей и четвертой строках на рис. 4-14. Наконец, для фигур в нижней строке этого рисунка обычные поворотные оси комбинируются с одной или более плоскостями антизеркального отражения. Действительно, встречающийся здесь тип симметрии $1 \cdot m$ также характерен для иллюстраций, изображенных на рис. 4-12 и 4-13. Вышеупомянутые примеры касались только простейших точечных групп.

Черно-белые вариации – это опять простейший случай того, что называют симметрией цвета. Это область обширна и сложна, а ее значимость начинает осознаваться только постепенно [8–11]. Единственный пример сложности цветовой симметрии – это кубик Рубика. В одноцветном исполнении кубик имеет много элементов симметрии, среди которых – поворотная ось четвертого порядка, проходящая через середины противоположных граней. В своем первоначальном, несмешанном состоянии кубик Рубика имеет все грани разных цветов. По этой причине упомянутая ось симметрии четвертого порядка уже не является

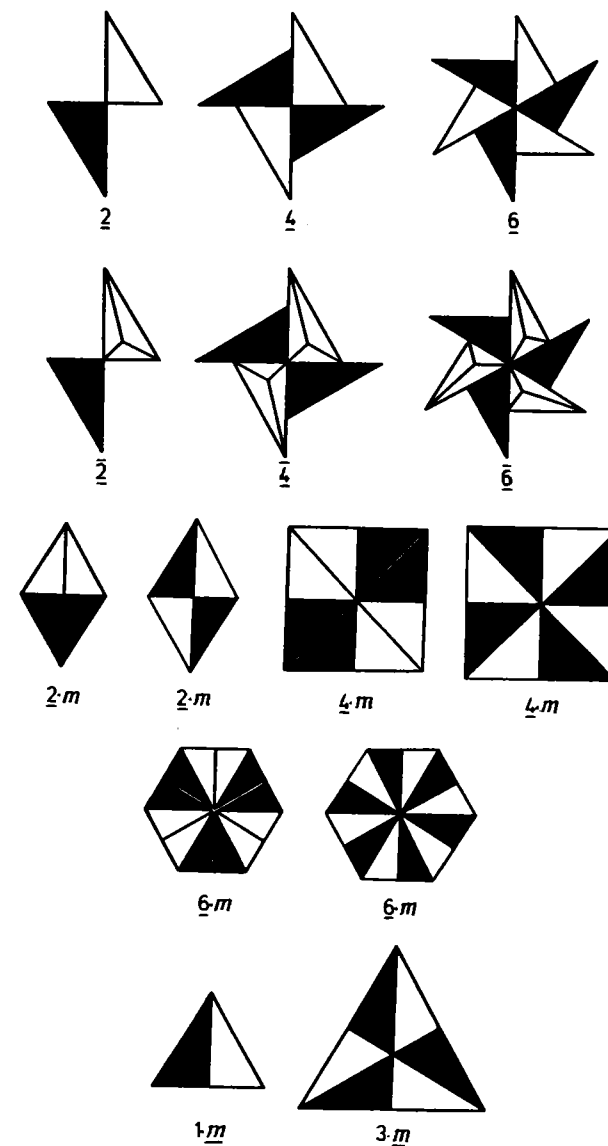


Рис. 4-14.

Операции антисимметрии: антиповоротные оси $\underline{2}$, $\underline{4}$ и $\underline{6}$; антиповоротные оси в сочетании с обычными плоскостями симметрии $\underline{2} \cdot m$, $\underline{4} \cdot m$, $\underline{6} \cdot m$; обычные поворотные оси в сочетании с плоскостями антизеркального отражения $1 \cdot m$, $3 \cdot m$ (по Шубникову [8]). Воспроизводится с разрешения издательства «Наука», Москва.

элементом симметрии для кубика Рубика. Однако все-таки возможно сохранить понятие такой оси, но его уже нужно будет связать с определенным изменением цвета граней кубика. Чтобы это сделать, необходимо знать, как раскрашен кубик. Рассмотрим расцветку, которая поясняется на рис. 4-15. Вообразим ось четвертого порядка, проходящую через центры, например, желтой и белой граней. Тогда поворотная ось четвертого порядка будет менять цвета граней за каждую четверть поворота в следующем порядке: красный – синий – оранжевый – зеленый – красный или же красный – зеленый – оранжевый – синий – красный в зависимости от направления вращения.

Вышеприведенные примеры относились к точечным группам. Однако такие отличия, включая дополнительное разнообразие в окраске, применимы в одинаковой мере и к группам пространственной симметрии [8].

Изменения черно-белой окраски, возможно, являются простейшим способом для иллюстрации антисимметрии. Однако общее определение, данное в начале раздела, призывает к более широкой интерпретации и применению этого понятия. Взаимосвязь между веществом и анти-веществом – наиболее яркое проявление антисимметрии, а вообще-то в окружающем нас мире имеется бесконечное число подходящих примеров, особенно если понятие симметрии не рассматривать слишком строго.

Предлагаем вашему вниманию второй литературный пример из произведений Каринти, на сей раз иллюстрирующий антисимметрию.

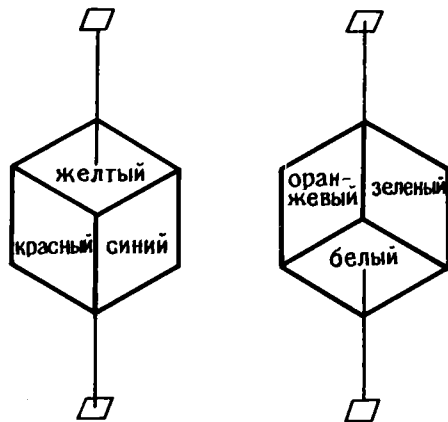


Рис. 4-15.

Применение к кубу Рубика поворотной оси четвертого порядка, меняющей цвета граней.

В результате полного поворота должна происходить смена цветов в следующем порядке: красный – синий – оранжевый – зеленый – красный или наоборот. На рисунке показано расположение цветов на гранях куба.

Он взят из рассказа под названием «Два диагноза» [12]. Одна и та же личность, д-р Сэйм*, является к врачу в двух разных местах. На призывном пункте он, очевидно, не хочет быть призван в армию, а в страховой конторе он, наоборот, хотел бы извлечь максимальную пользу из своего положения. Его ответы на одинаковые вопросы двух врачей связаны друг с другом принципом антисимметрии.

Два диагноза

Д-р Сэйм (на призывном пункте)
Убитый горем, печальный хилый мужчина с тоскливыми глазами и трясующимися конечностями; не человек, а развалина. Ссутулясь, он делает шаг вперед и стоит перед доктором покашливая. Говорит тихо, почти шепотом.

Д-р Сэйм (в страховой конторе)
Молодежавый мужчина спортивного вида с отличной выправкой и блестящими глазами. Слегка покачиваясь, чеканным шагом идет по комнате. У него звучный баритон.

Врач

Сколько Вам лет?

Сколько лет?... я очень, очень стар.

Застенчиво. О, черт возьми, даже неудобно сказать... это звучит глупо.

В Вашей карточке сказано, что Вам тридцать два года.

С горечью. Быть старым – это значит не удалиться от колыбели, а приблизиться к могиле.

Быть молодым – это не значит быть рядом с колыбелью, это значит быть далеко от могилы.

Ваши родители живы?

Едва живы, если это можно назвать жизнью; они проводят дни и ночи, мучаясь угрызениями совести из-за того, что дали жизнь такому жалкому и больному подкидышу, рожденному, чтобы страдать и принести страдания.

Мой отец по праву старшего занимает пост председателя клуба долгожителей.

Доктор слушает его сердце. Сделайте вдох.

Делает вдох как маленькая певчая птичка.

Делает мощный вдох, достаточный для того, чтобы пробыть под водой целых две недели.

* От английского слова «same», что означает «тот же самый». – Прим. перев.

Покажите мне Ваш язык

Качая головой. Даже и не смотрите на него, доктор. Посмотрите лучше с сочувствием на меня, сэр, а мой язык — это печальное зрелище, надо Вам признаться.

Открыв рот, на полметра вытягивает язык. Посмотрите на этот язык, доктор. Не бойтесь его потрогать, сэр; в этом городе Вы вряд ли скоро увидите нечто подобное. У него такой свежий и аппетитный вид, что я сам иногда испытываю сильное желание откусить кусочек и съесть его. Он причмокивает губами.

У Вас были заболевания каких-либо органов?

У меня? Насколько мне известно, нет; если не считать заболеванием органов односторонний рак мозга. Мой доктор все время напоминает мне об этом.

Вздыхает. Увы... Я должен признаться, было у меня кое-что. Когда я был ребенком, у меня в носу был зуд, но я вовремя избавился от него. С тех пор у меня все хорошо.

У Вас когда-нибудь кружится голова?

О, доктор, пожалуйста, не напоминайте мне о головокружении, иначе я упаду в обморок. Я даже вынужден ходить по середине улицы, так как если я посмотрю вниз с бровки тротуара, то неизменно чувствую головокружение.

К сожалению, довольно часто. Например, каждый раз, когда я нахожусь на борту самолета, а он делает мертвую петлю и разваливается на куски. А в других случаях не бывает.

Еще какие-нибудь жалобы?

Нет, никаких. Вот только если я наклоняю голову набок, то чувствую тупую боль в спине. Если же я поворачиваюсь, то чувствую, как мою голову зажимают в тиски. Иногда у меня в груди возникает ощущение, что моя больная нога начинает пульсировать, и иногда я не могу дышать через уши. Когда я сморкаюсь, чувствую внезапную острую боль в области почек. А иногда мне хочется просто кричать и плакать, даже не знаю, почему. Вечерами, когда я устаю до смерти, я едва нахожу свою постель. Других жалоб у меня нет, за исключением, может быть, того, что приблизительно час тому назад меня укусила бешеная собака.

Следующий пример сразу будет понятен американскому читателю, а для остальных потребует некоторых пояснений. На рис. 4-16 показаны



а



б

Рис. 4-16.

а — отражение. Два соседних ресторана, где можно быстро поесть, в центре г. Вашингтона. Фото авторов; б — антиотражение. Ресторан, претендующий на исключительность, и ресторан, где можно быстро поесть, расположены рядом в центре г. Вашингтона. Фото авторов.

фотографии четырех ресторанов, сделанные в г. Вашингтоне. Как в Burger King, так и в McDonald's можно быстро поесть, в то время как Sans Souci является примером (по крайней мере так было раньше) особенного, эlegantного заведения, стремящегося быть единственным в своем роде. По этой причине рис. 4-16, а можно рассматривать как простое отражение, а рис. 4-16, б — как антиотражение. Здесь плоскости симметрии и антисимметрии воображаемые, но в их роли могут выступать вертикальные стены между ресторанами.

На рис. 4-17, а антиотражение связывает идентичные тексты на фламандском и французском языках, рекламирующие путешествия в период отпусков. На рис. 4-17, б показана пара дверных ручек. Обе они являются зеркальным изображением друг друга, за исключением того, что внутренняя ручка начищена до блеска, а внешняя заржавела под влиянием погодных условий. Последним примером являются два военных реактивных самолета и чайка, изображенные на рис. 4-17, в.

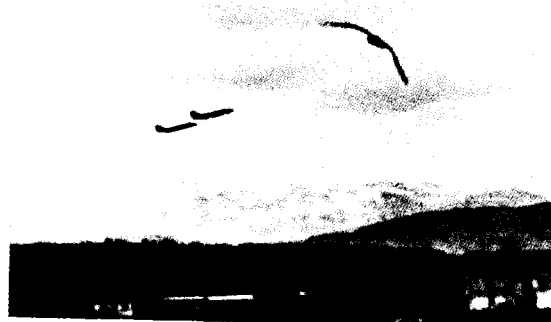
Вышеприведенные примеры антисимметрии требуют для их понимания по крайней мере такого же чувства абстракции, какое необходимо для применения этого понятия в химии. Симметричное и антисимметричное поведение орбиталей, описывающих электронное строение, и векторов, описывающих колебания молекул, возможно, будет легче воспринять после таких примеров, носящих развлекательный характер. Однако, прежде чем перейти к этому, приведем еще некоторые сведения о теории групп.



a



б



в

Рис. 4-17.

Примеры антиотражений. Фото авторов.

а — бельгийская реклама путешествий в период отпусков, напечатанная по-фламандски и по-французски; б — пара дверных ручек. Внутренняя ручка находится в хорошем состоянии, а внешняя заржавела от непогоды. Остров Харё в Северном море, Молде, Норвегия; в — военные реактивные самолеты и чайка в окрестностях Бодё, Норвегия.

4.7. Сокращенный метод нахождения представлений

Для R_2 было легко найти неприводимое представление, так как то, что мы получим, оказалось уже неприводимым представлением. В большинстве случаев, когда к определенному базису применяют операции симметрии, находят приводимые представления. Теперь мы хотим показать простой способ для 1) описания представления в данном базисе

без построения самих матриц и 2) сведения его, если это возможно, к неприводимому представлению.

В качестве примера возьмем опять молекулу диимида в базисе, образованном изменениями двух длин связей N—N (см. рис. 4-7). В таком простом базисе очень легко построить матрицы, соответствующие каждой операции, однако этого делать больше не нужно. Как отмечалось, вместо самих представлений мы можем работать с их характерами. Для данного частного случая характеры представления уже были найдены:

$$\Gamma_1 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

Но пока необходимо ответить на вопрос, как мы можем узнать характер матрицы, даже не написав ее.

Возвращаясь назад к тому, какое влияние оказывают различные операции симметрии на молекулу HNNH (рис. 4-7), мы можем вспомнить, что, например, ось C_2 меняет местами Δr_1 и Δr_2 , поэтому диагональные элементы матрицы равны нулю. Следовательно, эти векторы не вносят своего вклада в характер.

Сделанные наблюдения можно обобщить следующим образом: те элементы базиса, которые связаны с обменом положениями атомов под влиянием операций симметрии, вносят нулевой вклад в характер. Элемент базиса будет вносить вклад +1 или -1 в зависимости от того, остается ли он неизменным при данной операции или же меняет знак. Единственное осложнение возникает с операциями вращения, когда атом не движется в ходе применения этой операции симметрии, но элемент базиса, связанный с атомом, поворачивается на определенный угол. В таком случае необходимо построить матрицу вращения, как это пояснялось в разд. 4.2.

Возвращаясь к изменениям длин связей N—N в молекуле диимида, посмотрим, как работают указанные простые правила. Операция идентичности E оставляет молекулу неизменной, так что оба вектора, Δr_1 и Δr_2 , вносят вклад в характер по +1:

$$1 + 1 = 2$$

Влияние оси C_2 было уже рассмотрено, и ее характер равен нулю. Совершенно одинаково влияние операции инверсии, и ее характер тоже равен $0 + 0 = 0$. Наконец, операция σ_h оставляет длины связей неизменными, и они оба вносят вклад по +1:

$$1 + 1 = 2$$

Получается результат, который уже приводился выше:

$$\Gamma_1 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

Теперь проверим эти правила на примере большего базиса, состоящего из координат смещения всех атомов молекулы HNNH (см. рис. 4-8). Операция E оставляет все 12 векторов без изменения, поэтому ее характер равен 12. Ось C_2 переносит каждый атом в различное

положение, поэтому их векторы также смещаются, а это означает, что они вносят нулевой вклад в характер. То же самое относится к операции инверсии. Наконец, как уже было показано раньше, отражение в горизонтальной плоскости оставляет без изменения координаты x и y , но меняет знак у координаты z . Из этого следует

$$8 + (-4) = 4$$

Полное представление для векторов смещения таково:

$$\Gamma_2 \quad 12 \quad 0 \quad 0 \quad 4$$

Оба построенных нами представления приводимы, поскольку в таблице характеров для C_{2h} (табл. 4-8) нет представлений с размерностью 2 и 12. Поэтому следующим вопросом будет: как привести эти представления?

4.8. Приведение представления

Раньше уже говорилось, что неприводимое представление получается из приводимого нахождением подходящего преобразования подобия. Важным моментом в этом рассмотрении является то, что характер матрицы не меняется при любом преобразовании подобия. Из этого следует, что сумма характеров неприводимых представлений равна характеру первоначального приводимого представления, из которого они были получены. Мы уже видели, что для каждой операции симметрии матрицы неприводимых представлений расположены вдоль диагонали матрицы приводимого представления, и ее характер — это просто сумма диагональных элементов. Когда мы занимаемся приведением представления, простейшим способом является нахождение комбинации неприводимых представлений группы, т.е. суммы их характеров в каждом классе таблицы характеров; это даст нам характеры неприводимого представления.

Сначала приведем представление, соответствующее изменениям двух длин связей N—N в молекуле HNNH:

$$\Gamma_1 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

Таблица характеров для C_{2h} показывает, что Γ_1 может быть сведено к $A_g + B_u$:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1
$A_g + B_u$	2	0	0	2

Конечно, можно задать себе такой вопрос: является ли это единственным способом разложения представления Γ_1 ? Ответ звучит утешительно: *разложение любого приводимого представления может быть осуществлено единственным способом*. Если мы найдем решение путем просмотра таблицы характеров, то это будет единственным решением. Часто бывает, что это есть самый быстрый и простейший способ разложения приводимого представления.

Более общий и более сложный способ состоит в применении формулы приведения:

$$a_i = (1/h) \sum_Q N \cdot \chi(R) \cdot \chi_i(R)$$

где a_i — число, показывающее, сколько раз i -е неприводимое представление встречается в приводимом представлении, h — порядок группы, Q — класс группы, N — число операций в классе Q , R — оператор группы, $\chi(R)$ — характер R в приводимом представлении*, $\chi_i(R)$ — характер R в i -м неприводимом представлении. Суммирование распространяется на все классы группы.

Формулу приведения можно применять только к конечным точечным группам. Для бесконечных точечных групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ приходится использовать обычную практику приведения представления, опираясь на таблицу характеров.

Для иллюстрации найдем неприводимое представление в двух примерах, упомянутых выше. Сначала в базе изменения двух расстояний N—N молекулы диимида (т.е. Γ_1):

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1
Γ_1	2	0	0	2

Порядок группы равен 4. Неприводимое представление A_g появляется в приводимом представлении следующее число раз:

$$a_{A_g} = (1/4) [1 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 \cdot 1] = \\ = (1/4)(2 + 0 + 0 + 2) = 4/4 = 1$$

Тем же способом выводим, сколько раз другие неприводимые представления встречаются в Γ_1 :

* Здесь и далее краткое выражение «характер R » относится к характеру матрицы, соответствующей операции R , в согласии с нашим предыдущим рассмотрением.

$$a_{B_g} = (1/4) [1 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 \cdot (-1)] = \\ = (1/4) (2 + 0 + 0 - 2) = 0$$

$$a_{A_u} = (1/4) [1 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 2 \cdot (-1)] = \\ = (1/4) (2 + 0 + 0 - 2) = 0$$

$$a_{B_u} = (1/4) [1 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 2 \cdot 1] = \\ = (1/4) (2 + 0 + 0 + 2) = 4/4 = 1$$

Таким образом, $\Gamma_1 = A_g + B_u$, т.е. получили тот же результат, что и прежде.

Возможно, что метод работы с таблицей неэффективен в случае 12-мерного приводимого представления векторов смещений молекулы HNNH. В таком случае следует применить формулу приведения.

Приводимое представление таково:

$$\Gamma_2 \quad 12 \quad 0 \quad 0 \quad 4$$

$$a_{A_g} = (1/4) [1 \cdot 12 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 4 \cdot 1] = \\ = (1/4) (12 + 4) = 4$$

$$a_{B_g} = (1/4) [1 \cdot 12 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 4 \cdot (-1)] = \\ = (1/4) (12 - 4) = 2$$

$$a_{A_u} = (1/4) [1 \cdot 12 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 4 \cdot (-1)] = \\ = (1/4) (12 - 4) = 2$$

$$a_{B_u} = (1/4) [1 \cdot 12 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 4 \cdot 1] = \\ = (1/4) (12 + 4) = 4$$

$$\Gamma_2 = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u$$

4.9. Вспомогательные соотношения

Прежде чем приступить к применениям теории группы в химии, необходимо сделать несколько добавлений. Для более полного ознакомления с этим материалом и доказательствами см. [1-3].

4.9.1. Прямое произведение

Волновые функции выступают в роли базисов для представлений, относящихся к точечной группе молекулы [1]. Пусть f_i и f_j будут такими функциями, тогда новый набор функций, $f_i f_j$, называемый *прямым произведением* этих функций, также окажется базисом для представления группы. Характеры прямого произведения находят с помощью следующего правила: *характеры представления прямого произведения равны произведению характеров представлений для исходных функций*. Прямое произведение двух неприводимых представлений будет новым представлением, которое или уже неприводимо, или может быть сведено к неприводимым представлениям. Табл. 4-9 и 4-10 показывают некоторые примеры прямых произведений для точечных групп C_{2v} и C_{3v} соответственно.

Таблица 4-9. Таблица характеров и некоторые прямые произведения для точечной группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
$A_1 \cdot A_2$	1	1	-1	-1	$= A_2$
$A_2 \cdot B_1$	1	-1	-1	1	$= B_2$
$B_1 \cdot B_2$	1	1	-1	-1	$= A_2$

Таблица 4-10. Таблица характеров и прямые произведения для точечной группы C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$A_2 \cdot A_2$	1	1	1	$= A_1$
$A_2 \cdot E$	2	-1	0	$= E$
$E \cdot E$	4	1	0	$= A_1 + A_2 + E$

4.9.2. Интегралы от произведения функций

В квантовомеханическом описании свойств молекул часто приходится вычислять интегралы от произведения функций, и оказывается полезным знать их отношение к преобразованиям симметрии. Почему так? Причина состоит в том, что интеграл будет обращаться в нуль, если только подынтегральное выражение, состоящее из произведения двух или более функций, не будет инвариантно ко всем операциям симметрии данной точечной группы. Это означает, что интеграл не равен нулю, только если подынтегральное выражение принадлежит к полностью симметричному неприводимому представлению точечной группы данной молекулы.

Представление произведения функций находят, построив прямое произведение исходных функций. Представление прямого произведения будет содержать полностью симметричное представление, только если

исходные функции, чье произведение мы изучаем, принадлежат к *той же самой* неприводимому представлению молекулярной точечной группы.

Эти правила можно обобщать на интегралы от произведений более чем двух функций. Для тройного произведения интеграл не будет равен нулю, только если представление произведения любых двух функций такое же или содержит представление третьей функции. Если интеграл равен

$$\int f_i \cdot f_j \cdot f_k d\tau$$

то вышеупомянутое условие выражается так

$$\Gamma_{f_i} \cdot \Gamma_{f_k} \subset \Gamma_{f_j}$$

где Γ — символ представления, а знак $\subset$ соответствует утверждению «является или содержит». Очень часто f_j является квантовохимическим оператором, тогда приведенные выше выражения переписываются следующим образом:

$$\int f_i \delta p \cdot f_k d\tau$$

Используется также эквивалентное обозначение

$$\langle f_i | \delta p \cdot | f_k \rangle \quad \text{и} \quad \Gamma_{f_i} \cdot \Gamma_{f_k} \subset \Gamma_{\delta p}$$

Условие такого типа встречается в интегральных выражениях для энергии, спектральных правилах отбора и при рассмотрении химических реакций.

4.9.3. Оператор проектирования

Одной из наиболее полезных концепций в приложении теории групп к химическим задачам является *оператор проектирования* [1, 2]. Этот оператор позволяет спроецировать не адаптированный по симметрии базис некоторого представления на новое направление таким образом, что базис будет принадлежать к определенному неприводимому представлению группы. Оператор проектирования обозначается буквой $\hat{P}$ и выражается следующим образом:

$$\hat{P}^i = (1/h) \sum_R \chi_i(R) \cdot \hat{R}$$

где h — порядок группы, i — неприводимое представление группы, R — операция группы, $\chi_i(R)$ — характер R в i -м неприводимом представлении, $\hat{R}$ означает применение операции симметрии R к интересующей нас составляющей базиса. Суммирование распространяется на все операции группы.

В качестве примера применения оператора проектирования рассмотрим построение групповой орбитали симметрии A_1 из водородных

s -орбиталей для молекулы аммиака. (Различные типы орбиталей будут подробно рассмотрены в гл. 6.)

Оператор проектирования для неприводимого представления A_1 в точечной группе C_{3v} имеет вид

$$\hat{P}^{A_1} = (1/6) \sum_R \chi_{A_1}(R) \cdot \hat{R}$$

Применяя его к s -орбитали первого атома водорода ($H1$), получаем

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1} s_1 &\approx 1 \cdot E \cdot s_1 + 1 \cdot C_3 \cdot s_1 + 1 \cdot C_3^2 \cdot s_1 + \\ &+ 1 \cdot \sigma \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma' \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma'' \cdot s_1 = \\ &= s_1 + s_2 + s_3 + s_1 + s_1 + s_2 + s_3 \approx s_1 + s_2 + s_3 \end{aligned}$$

Приводимое выражение приближенно, так как опущен множитель $1/6$. Коэффициент перед симметризованной линейной комбинацией находят на последней стадии при нормировке выражения. В реальных вычислениях это условие необходимо, но в нашем примере мы интересуемся только аспектами симметрии, которые хорошо выражаются через относительные величины. По этой причине в нашем рассмотрении мы будем опускать коэффициенты.

Применение оператора проектирования будет также наглядно продемонстрировано в следующих главах. Это рассмотрение еще раз подчеркнет важность суммирования тех свойств, которые зависят от симметрии, но мы не будем добиваться строгого воспроизведения абсолютной величины какого-либо эффекта. Так, например, мы будем складывать направления векторов, описывающих колебания молекул, и знаки угловых компонент волновых функций, описывающих электронную структуру.

4.10. Динамические свойства

По своей природе свойства молекул могут быть статическими или динамическими. Статическое свойство остается неизменным при любой операции симметрии, которая выполняется для данной молекулы. Геометрия, описывающая расположение ядер в молекуле, как раз является таким свойством: операция симметрии преобразует это расположение ядер в другое, неотличимое от первоначального*. Масса и энергия молекулы также принадлежат к статическим свойствам.

В отличие от этого динамические свойства меняются при операциях симметрии. Само движение молекул является обычным динамическим свойством. В предыдущем обсуждении строения молекул мы считали, что молекулы большей частью неподвижны, и рассматривали только симметрию расположения их ядер. Однако реальные молекулы совсем

* Конечно, при условии, что идентичные атомы не пронумерованы, как это сделано на рис. 4-2 и 4-3.

не неподвижны; наоборот, их химические свойства в значительной степени зависят от их движения.

Чтобы продемонстрировать влияние операций симметрии на движение, воспользуемся, следуя идее Орчина и Джаффе [13], примером из макромира. Допустим, что существует длинная зеркальная стена и мы идем вдоль нее (рис. 4-18,а). Наше зеркальное отражение будет перемещаться вместе с нами с той же скоростью и в том же направлении (его скорость будет равна нашей). Теперь пойдем издали по направлению к зеркалу, перпендикулярно ему. В данном случае наше зеркальное отражение будет перемещаться по-другому: величина скорости будет совпадать, а направление окажется противоположным. Как мы, так и наш зеркальный двойник будем двигаться по направлению к плоскости зеркала, и, если мы не остановимся вовремя, произойдет столкновение (рис. 4-18,б).

Для этих двух видов движения отражения в плоскости имели разные последствия. В одном случае отражение было симметричным, а в другом – антисимметричным.

Для всех видов молекулярного движения характерны аналогичные явления, которые могут быть симметричными и антисимметричными по отношению к различным операциям симметрии данной молекулярной точечной группы. В молекулах имеются два основных вида движения: движение ядер и электронов. Движение ядер может быть поступательным, вращательным и колебательным (гл. 5). Движение электронов главным образом проявляется в изменении электронной плотности (гл. 6).



а



б

Рис. 4-18.

Симметричное (а) и антисимметричное (б) последствия операции «зеркального отражения» для двух видов движения. Воспроизводится с согласия автора рисунка Дьёрдя Доци, Сизтл, шт. Вашингтон.

а – когда мы выбрали дорогу, параллельную зеркалу; б – когда мы выбрали дорогу, перпендикулярную зеркалу.

4.11. Где это применить?

Применение теоретико-групповых методов облегчает описание динамических свойств. На самом деле это сказано недостаточно сильно. Правильнее сказать: нельзя полностью осознать динамические свойства без применения теории групп. С другой стороны, нет особой необходимости применять эту теорию для нахождения симметрии точечной группы молекул, как мы это делали в предыдущих разделах (см. табл. 3-1).

Первый шаг в определении симметрии динамических свойств состоит в выборе подходящего базиса. Термин «подходящий» подразумевает правильное воспроизведение тех изменений, которые происходят в рассматриваемых свойствах. Так, при рассмотрении колебаний молекул (гл. 5) используют векторы декартовых смещений или внутренних координат. При исследовании электронной структуры молекул (гл. 6) часто в роли базиса используют угловые составляющие атомных орбиталей. Это делают потому, что угловая составляющая волновой функции меняет свой «знак» при определенных операциях симметрии, характеризую тем самым пространственную симметрию изучаемой орбитали. Молекулярные орбитали также используют в роли базиса представлений. В приведенной ниже простой схеме перечислен ряд важных разделов химии, в которых теория групп просто незаменима; здесь же указаны и наиболее удобные базисные функции.

Раздел химии

Построение молекулярных орбиталей
Построение гибридных орбиталей
Предсказание уменьшения вырождения d -орбиталей под влиянием поля лигандов
Предсказание возможности протекания химической реакции
Определение числа и симметрии колебаний молекул
Колебательный анализ (в координатах симметрии)

Базисные функции

Атомные орбитали
Позиционные векторы, направленные к лигандам
Атомные d -орбитали
Молекулярные орбитали
Векторы декартовых смещений
Смещения внутренних координат

Теорию групп также используют до проведения расчетов, чтобы знать, будет ли интеграл типа $\int \psi_i \text{ оп. } \psi_j dt$, встречающийся в квантовой механике, отличаться от нуля. Такая информация важна для исследования в следующих областях: правила отбора для электронных переходов, химические реакции, ИК-спектры, спектры комбинационного рассеяния и другие разделы спектроскопии.

Литература

1. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1971.
2. Nussbaum A., Applied Group Theory for Chemists, Physicists and Engineers, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
3. Hall L. H., Group Theory and Symmetry in Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, etc., 1969.
4. Burns G., Introduction to Group Theory with Applications, Material Science Series, Alper A. M., Nowich A. S., Eds., Academic Press, New York, 1977.
5. Vincent A., Molecular Symmetry and Group Theory. A Programmed Introduction to Chemical Applications, Wiley-Interscience, New York, 1977.
6. Mackay A. L., Acta Cryst., **10**, 543 (1957).
7. Lengyel Gy., Kézimunkák. Új technikák – új megoldások, Kossuth, Budapest, 1975.
8. Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. – М.: Изд. АН СССР, 1951.
9. Loeb A., Color and Symmetry, Wiley-Interscience, New York, 1971.
10. Loeb A., In: Patterns of Symmetry, Senechal M., Fleck G., Eds., University of Massachusetts Press, Amherst, MA 1977.
11. Senechal M., Acta Cryst., **A39**, 505 (1983).
12. Karinthy F., Válogatott Művei, Szépirodalmi, Budapest, 1962.
13. Orchin M., Jaffe H. H., Symmetry, Orbitals and Spectra (S. O. S.), Wiley-Interscience, New York, 1971.

5

Колебания молекул

Колебания представляют собой особый вид движения: атомы в любой молекуле постоянно меняют свои относительные положения при любой температуре (даже при абсолютном нуле), оставляя неподвижным центр масс молекулы. С точки зрения геометрии молекулы эти колебания постоянно меняют длины связей и валентные углы. В этой главе мы попытаемся применить концепцию симметрии для описания колебаний, следуя главным образом методологии авторов следующих книг [1–3]. Наше краткое изложение – это лишь еще одно указание на важность применения соображений симметрии. Вышеупомянутые книги вместе с двумя основополагающими монографиями [4, 5] по колебательной спектроскопии можно рекомендовать для дополнительного чтения. Наша же основная цель будет состоять в том, чтобы в простой форме ответить на следующий вопрос: какие сведения о внутреннем движении молекулы можно извлечь, зная лишь ее точечную группу симметрии?

5.1. Нормальные колебания

С виду беспорядочное колебательное движение молекул всегда можно представить в виде суммы относительно простых составляющих, называемых *нормальными колебаниями*. Каждый тип нормального колебания характеризуется определенной частотой. Таким образом, для данного типа нормального колебания каждый атом в молекуле движется с одинаковой частотой и фазой. В дальнейшем будут рассмотрены три характеристики нормальных колебаний: их число, симметрия и тип.

5.1.1. Число нормальных колебаний

Поскольку колебание – это только один из возможных видов движения, включающего еще поступательное движение и вращение, сначала его надо выделить из этой суммы. Прежде всего рассмотрим изолированный атом. Его движение в любой момент времени можно охарактеризовать, задав три декартовы координаты его положения, как показано на рис. 5-1. Другими словами, атом имеет три *степени свободы движения*. Теперь обратимся к двухатомной молекуле, которая должна иметь $2 \times 3 = 6$ степеней свободы. Нам могло бы показаться, что опять три

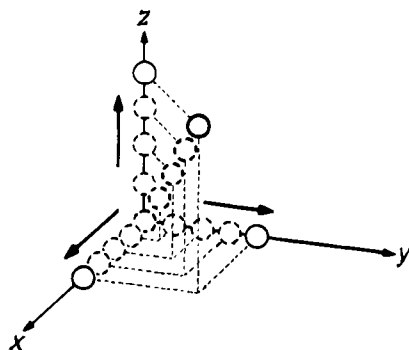


Рис. 5-1.
Три степени свободы движения атома.

декартовы координаты для каждого атома будут описывать движение молекулы в пространстве, но это не совсем так. Действительно, в данном случае атомы не могут быть независимы друг от друга, они должны вместе двигаться в пространстве. Это означает, что в целом для описания *поступательного* движения двухатомной (рис. 5-2) или любой многоатомной молекулы потребуются три степени свободы. Две другие степени свободы и двухатомной молекуле описывают ее *вращение* относительно центра масс (рис. 5-3, а). Нет необходимости рассматривать вращение относительно оси z (рис. 5-3, б), поскольку такое движение не меняет положение молекулы.

Таким образом, из шести степеней свободы пять уже нашли свое объяснение. Шестая степень свободы будет описывать относительное движение двух атомов без изменения положения центра масс. Это и есть *колебательный* вид движения.

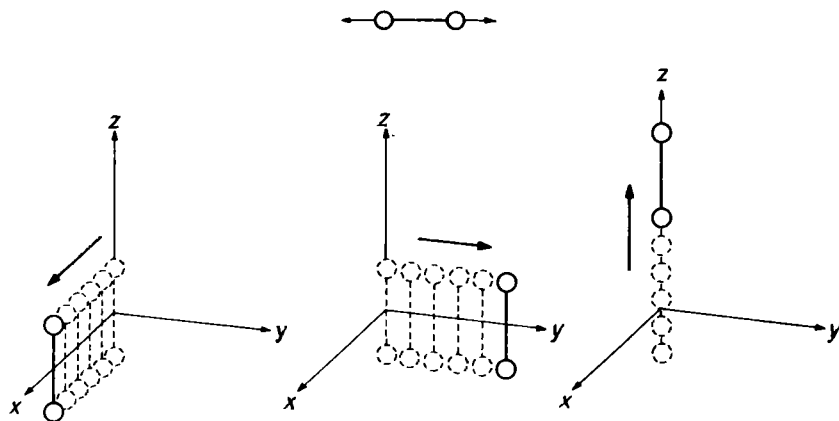


Рис. 5-2.
Три степени свободы поступательного движения двухатомной молекулы.

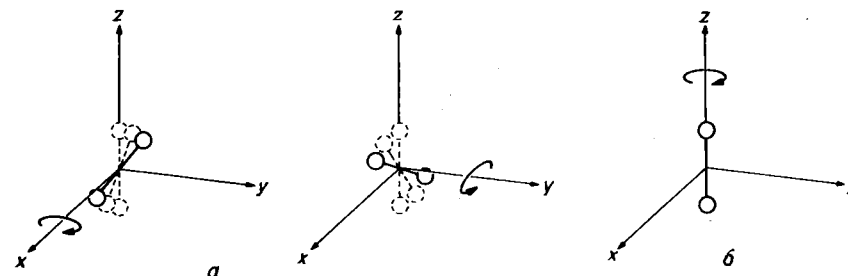


Рис. 5-3.
Вращение двухатомной молекулы.

а — две степени свободы вращательного движения; б — вращение относительно оси молекулы не меняет положения молекулы.

Для полной характеристики движения ядер в N -атомной молекуле необходимо $3N$ параметров, т.е. такая система имеет $3N$ степеней свободы. Из них три параметра всегда нужны для описания поступательного движения. Вращение двухатомной или любой линейной молекулы может быть описано двумя параметрами, а вращение нелинейной многоатомной молекулы — тремя. Это означает, что всегда имеются три поступательные и три (для линейных молекул — две) вращательные степени свободы. Оставшиеся $3N - 6$ (для линейного случая $3N - 5$) степеней свободы ответственны за колебательное движение молекул, давая число нормальных колебаний.

Поступательные и вращательные степени свободы, которые не изменяют относительного положения атомов в молекуле, часто называют *несобственными колебаниями*. Оставшиеся $3N - 6$ (или $3N - 5$) степеней свободы называют *собственными колебаниями*.

5.1.2. Симметрия нормальных колебаний

Взаимосвязь между симметрией и колебаниями выражается следующим правилом: *каждое нормальное колебание образует базис для неприводимого представления точечной группы молекулы*.

Используем молекулу воды для того, чтобы проиллюстрировать сделанное выше утверждение. Нормальные колебания этой молекулы показаны на рис. 5-4. Точечной группой молекулы является C_{2v} , и таблица характеров приведена в табл. 5-1. Видно, что все операции переводят ν_1 и ν_2 самих в себя, поэтому их характеры равны

$$\begin{array}{cccc} \Gamma_{\nu_1} & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \Gamma_{\nu_2} & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Третье нормальное колебание ν_3 отличается от первых двух. Если E и σ' оставляют его неизменным, то как C_2 , так и σ заставляют его изменить знак, т.е. каждый атом после применения операции симметрии начинает

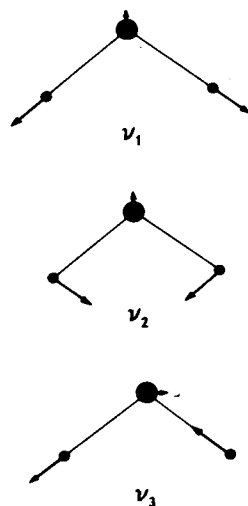


Рис. 5-4.
Нормальные колебания молекулы воды. Длина стрелок соответствует величинам относительных смещений атомов.

Таблица 5-1. Таблица 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

двигаться в противоположном направлении. Это означает, что ν_3 антисимметрично по отношению к этим операциям и соответствующие характеры равны

$$\Gamma_{\nu_3} \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

Теперь, глядя на таблицу характеров для C_{2v} , можно сказать, что ν_1 и ν_2 принадлежат к полносимметричному неприводимому представлению A_1 , а ν_3 — к B_2 .

Для молекулы воды было легко найти симметрию ее нормальных колебаний, поскольку мы уже заранее знали их формы. Интересно, можно ли находить симметрию нормальных колебаний молекулы без предварительного знания истинных форм этих колебаний. К счастью, ответ положительный: типы симметрии нормальных колебаний получаются из группы симметрии молекулы без каких-либо дополнительных сведений.

Сначала нужно выбрать подходящий базис. Зная, что молекула характеризуется $3N$ степенями свободы, подходящий выбор состоит в

построении системы $3N$ так называемых *векторов декартовых смещений*. Совокупность таких векторов для молекулы воды показана на рис. 5-5. Как видно, каждый атом находится в начале собственной системы декартовых координат, одинаковым образом ориентированных в пространстве. В такой системе каждое смещение любого атома выражается вектором и, наоборот, этот вектор может быть разложен на сумму отдельных векторов декартовых смещений.

Следующий шаг состоит в том, чтобы использовать эту совокупность векторов в качестве базиса для представления точечной группы. Как уже объяснялось в гл. 4, векторы, связанные с атомами, которые меняют свое положение в результате применения определенной операции, не будут вносить свой вклад в характер, и поэтому ими можно пренебречь.

Продолжая наше рассмотрение на примере молекулы воды, отметим, что базис из векторов смещений будет содержать 9 векторов (см. рис. 5-5). Операция E оставляет их без изменения, следовательно, характер равен 9. Операция C_2 заставляет изменить положения двух атомов водорода, поэтому необходимо рассмотреть только три координаты атома кислорода. Соответствующий блок матрицы представления имеет вид

$$C_2 = \begin{vmatrix} x_2' & y_2' & z_2' \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Характер равен $(-1) + (-1) + 1 = -1$.

Следующая операция — это σ . Опять нужно учесть только координаты атома кислорода. Отражение в плоскости xz оставляет неизменными координаты x_2 и z_2 , а y координаты y_2 меняет знак. Характер таков: $1 + 1 + (-1) = 1$.

Наконец, операция σ' оставляет на своих местах все три атома, поэтому следует учитывать все 9 координат. Отражение в плоскости yz оставляет без изменения координаты y и z и меняет знак x координат x . Характер равен $(-1) + 1 + 1 + (-1) + 1 + 1 + (-1) + 1 + 1 = 3$. Окончательное представление выглядит так:

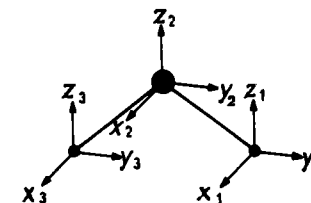


Рис. 5-5.
Векторы декартовых смещений в роли базиса представления молекулы воды.

$$\Gamma_{\text{общ}} \quad 9 \quad -1 \quad 1 \quad 3$$

Конечно, оно принадлежит к приводимому представлению. Приведем его, воспользовавшись соответствующей формулой из гл. 4:

$$a_{A_1} = (1/4) [1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 1] = (1/4) (9 - 1 + 1 + 3) = 3$$

$$a_{A_2} = (1/4) [1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot (-1)] = (1/4) (9 - 1 - 1 - 3) = 1$$

$$a_{B_1} = (1/4) [1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot (-1)] = (1/4) (9 + 1 + 1 - 3) = 2$$

$$a_{B_2} = (1/4) [1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot 1] = (1/4) (9 + 1 - 1 + 3) = 3$$

Представление сводится к такому виду:

$$\Gamma_{\text{общ}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Эти 9 неприводимых представлений соответствуют 9 степеням свободы движения для трехатомной молекулы воды. Чтобы найти симметрию собственных колебаний, нужно отделить неприводимые представления для поступательного и вращательного движения. Это можно сделать, используя те сведения, которые сообщались в гл. 4. Поступательное движение всегда принадлежит к тем неприводимым представлениям, в которых встречаются все три координаты x , y и z . Вращательные степени свободы принадлежат к неприводимым представлениям точечной группы, обозначенным R_x , R_y и R_z в третьей части таблиц характеров. Так, для точечной группы C_{2v} это выглядит следующим образом:

$$\Gamma_{\text{пост}} = A_1 + B_1 + B_2$$

и

$$\Gamma_{\text{вращ}} = A_2 + B_1 + B_2$$

Вычитая их из представления полного движения, имеем

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{общ}} &= 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \\ -(\Gamma_{\text{пост}} &= A_1 + B_1 + B_2) \\ -(\Gamma_{\text{вращ}} &= A_2 + B_1 + B_2) \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\text{кол}} = 2A_1 + B_2$$

Таким образом, из трех нормальных колебаний молекулы воды два имеют симметрию A_1 , а одно — симметрию B_2 . Еще раз отметим, что такая информация может быть получена исключительно только из точечной группы симметрии данной молекулы.

5.1.3. Тип нормальных колебаний

Нормальные колебания обычно, хотя и не всегда, удается связать с определенным видом движения. Если речь идет об изменении главным образом длин связей, то такие колебания называют *валентными*. Колебания, относящиеся к изменениям валентных углов, называют *деформационными*. Они могут осуществляться преимущественно в одной плоскости или с выходом из нее. Простейшее деформационное колебание относится к *изгибу*.

Рассмотрим теперь симметрию этих различных типов колебаний. С этой целью вводится специальный базис. Поскольку мы исследуем изменения геометрических параметров, естественно их и выбрать в роли базиса. Геометрические параметры также называют *внутренними координатами*, поэтому базис будет состоять из смещений этих внутренних координат.

Продолжим рассмотрение молекулы воды и определим симметрию ее валентных колебаний. В молекуле воды имеются две связи $O-H$, поэтому базис будет состоять из *изменения* длин этих связей. Представление в данном базисе имеет вид

$$\Gamma_{\text{вал}} \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 2$$

а проанализировав таблицу характеров для C_{2v} , можно заметить, что оно сводится к $A_1 + B_2$. Это означает, что валентное колебание связей $O-H$ вносит свой вклад в нормальные колебания симметрии A_1 и B_2 (позже мы увидим, что это симметричные и антисимметричные колебания соответственно).

Третьей внутренней координатой в молекуле воды является валентный угол $H-O-H$. Соответствующее колебание будет деформационным. Все операции симметрии оставляют этот базис неизменным, следовательно, представление таково:

$$\Gamma_{\text{деф}} \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

Оно принадлежит к полностью симметричному представлению A_1 . Какой вывод из этого мы можем сделать? Тип симметрии B_2 встречается только в валентном колебании, так что это будет чисто валентное колебание. Однако тип симметрии A_1 встречается и в валентном, и в деформационном колебаниях. В таком случае мы не можем с уверенностью утверждать, будет ли одно из колебаний типа A_1 полностью валентным или полностью деформационным, или оно будет носить смешанный характер. В значительной степени это будет зависеть от энергии этих колебаний: они смешиваются, если их энергии близки, и не смешиваются, если разность энергий велика. Например, в случае молекулы H_2O два типа колебаний A_1 достаточно сильно разделены, а в молекуле Cl_2O они полностью смешаны.

Типы колебаний различной симметрии никогда не смешиваются, даже если они близки по энергии. (Это положение имеет весьма общий

характер, и с его аналогичным проявлением, касающимся переходов между различными электронными состояниями, мы еще встретимся в гл. 6 и 7.)

Анализ форм колебаний, проведенный выше, приводит нас к тому пределу, который существует при использовании простых соображений симметрии. Пока мы еще ничего не сказали о наглядном представлении различных типов колебаний. Ранее мы нашли, например, что колебание типа B_2 в молекуле воды будет чисто валентным колебанием. Но как же оно выглядит? Ответ на этот вопрос может быть дан при использовании *координат симметрии*.

5.2. Координаты симметрии

Координаты симметрии — это приведенные по симметрии линейные комбинации внутренних координат. Они всегда преобразуются как какое-либо неприводимое представление точечной группы молекулы.

Координаты симметрии строят из внутренних координат с помощью оператора проектирования, упоминавшегося в гл. 4. Как координаты симметрии, так и формы нормальных колебаний принадлежат к неприводимому представлению точечной группы молекулы. Координата симметрии всегда связана с тем или иным типом внутренней координаты, т. е. чисто валентное колебание, чисто деформационное колебание и т. д., а нормальное колебание может быть комбинацией изменений различных внутренних координат, подчиняющихся одной симметрии. В некоторых случаях, как, например, для молекулы H_2O , координаты симметрии являются хорошим представлением для нормальных колебаний, но иногда это бывает и не так. Примером тому служит молекула Au_2Cl_6 [1], в которой колебания, соответствующие отдельным координатам симметрии, имели бы близкую энергию, поэтому реальные нормальные колебания представляют собой комбинации различных колебаний, имеющих одинаковую симметрию. Соотношение между координатами симметрии и нормальными колебаниями может быть установлено только расчетным путем; этот тип расчетов называется колебательным анализом [5, 6]*. Такой расчет кроме сведений о симметрии молекулы нуждается в некоторой дополнительной информации, которая здесь не рассматривается.

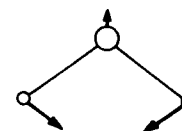
Вернемся теперь к координатам симметрии в молекуле воды, которые можно построить с помощью оператора проектирования. Как упоминалось ранее, нас интересуют только свойства симметрии этих координат, поэтому нормировочные множители мы опускаем. Сначала построим координату симметрии, включающую валентные колебания:

$$\hat{P}^{A_1} \Delta r_1 \approx 1 \cdot E \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot C_2 \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot \sigma \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot \sigma' \cdot \Delta r_1 =$$

* В англоязычной литературе используется соответствующий термин «normal coordinate analysis». — Прим. перев.

$$\begin{aligned} &= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_2 + \Delta r_1 \approx \Delta r_1 + \Delta r_2 \\ \hat{P}^{B_2} \Delta r_1 &\approx 1 \cdot E \cdot \Delta r_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot \Delta r_1 + (-1) \cdot \sigma \cdot \Delta r_1 + \\ &+ 1 \cdot \sigma' \cdot \Delta r_1 = \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_2 + \Delta r_1 \approx \Delta r_1 - \Delta r_2 \end{aligned}$$

Это наглядно показано на рис. 5-6. Деформационное колебание в молекуле воды стоит особняком, и само уже является координатой симметрии:



Поскольку координаты симметрии для молекулы воды могут быть хорошим приближением к нормальным колебаниям, наглядные изображения применимы к ним в равной мере. Действительно, формы трех

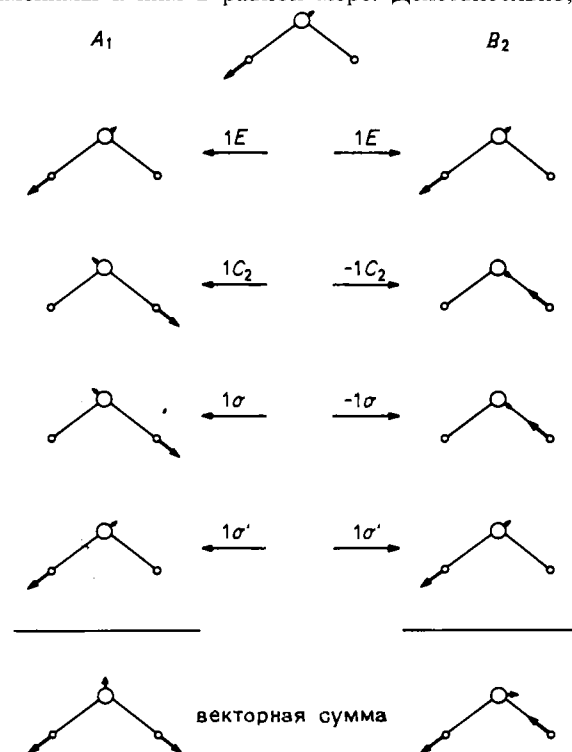


Рис. 5-6. Построение координат симметрии, описывающих растяжение связей в молекуле H_2O .

нормальных колебаний (см. рис. 5-4) совершенно одинаковы с теми координатами симметрии, которые мы только что вывели. Тип колебания A_1 называется симметричным валентным колебанием, а B_2 — антисимметричным валентным колебанием.

5.3. Правила отбора

Колебательная волновая функция, как и любая другая волновая функция, образует базис для неприводимого представления молекулярной точечной группы [2].

Полная колебательная волновая функция, ψ_v , может быть представлена в виде произведения волновых функций, $\psi_i(n_i)$, где ψ_i — волновая функция, соответствующая i -му нормальному колебанию (i меняется от 1 до m), в n -м состоянии:

$$\psi_v = \psi_1(n_1) \cdot \psi_2(n_2) \cdot \psi_3(n_3) \dots \psi_m(n_m)$$

Вообще в любое время каждое из нормальных колебаний может находиться в любом состоянии. Однако можно представить себе ситуацию, когда все нормальные колебания находятся в своих основных состояниях, и только одно из них испытывает переход в первое возбужденное состояние. Такой переход называется *фундаментальным*. Интенсивность фундаментальных переходов намного больше интенсивности всех других переходов*. Следовательно, они представляют особый интерес.

Колебательная волновая функция основного состояния принадлежит к полностью симметричному неприводимому представлению точечной группы молекулы [2]. Волновая функция первого возбужденного состояния будет принадлежать к тому же неприводимому представлению, что и нормальное колебание, совершающее переход.

Фундаментальный переход осуществим только в том случае, если один из следующих интегралов не равен нулю:

$$\begin{aligned} \langle \psi_v^0 | x | \psi_v^i \rangle \\ \langle \psi_v^0 | y | \psi_v^i \rangle \\ \langle \psi_v^0 | z | \psi_v^i \rangle \end{aligned}$$

Здесь ψ_v^0 — полная колебательная волновая функция для основного состояния, ψ_v^i — полная колебательная волновая функция для первого возбужденного состояния, относящаяся к i -му нормальному колебанию, а x , y , z — декартовы координаты.

Условие, необходимое для того, чтобы интеграл от произведения функций не был равен нулю, было сформулировано в гл. 4. Для колебательных переходов это условие можно записать в виде

* Если бы колебания были строго гармоническими, то наблюдались бы только фундаментальные переходы.

$$\begin{aligned} \Gamma_{\psi_v^0} \cdot \Gamma_{\psi_v^i} &\subset \Gamma_x, \\ \Gamma_{\psi_v^0} \cdot \Gamma_{\psi_v^i} &\subset \Gamma_y \text{ или} \\ \Gamma_{\psi_v^0} \cdot \Gamma_{\psi_v^i} &\subset \Gamma_z \end{aligned}$$

Учет симметрии основного и возбужденных состояний в совокупности с вышеупомянутым условием приводит к правилу отбора для ИК-спектров: *фундаментальный переход будет наблюдаться в ИК-спектрах, если соответствующее нормальное колебание принадлежит к тому же неприводимому представлению, что и одна или более декартовых координат*.

Правило отбора для спектров комбинационного рассеяния (спектров КР) может быть сформулировано на основании аналогичных соображений. Оно гласит: *фундаментальный переход будет наблюдаться в спектрах КР, если нормальное колебание, соответствующее данному переходу, принадлежит к тому же неприводимому представлению, что и одна или более компонент тензора поляризуемости рассматриваемой молекулы*. Эти компоненты являются квадратичными функциями декартовых координат и приводятся в четвертой части таблицы характеристик; сами декартовы координаты фигурируют в третьей части таблицы. Таким образом, тип симметрии нормальных колебаний дает нам достаточную информацию, чтобы решить, какой из переходов будет наблюдаться в ИК-области, а какой — в спектрах КР. В случае молекулы воды ее нормальные колебания принадлежат к неприводимым представлениям A_1 и B_2 точечной группы C_{2v} . Используя теперь лишь таблицу характеристик для C_{2v} , находим, что все три типа колебаний будут наблюдаться в ИК-спектрах и спектрах КР.

Поскольку некоторое нормальное колебание может принадлежать к различным типам симметрии в разных точечных группах, его свойства будут сильно зависеть от симметрии молекулы. Приведем здесь всего один пример. Симметричное валентное колебание ν_1 молекулы AX_3 не наблюдается в ИК-спектрах, если молекула плоская (D_{3h}); если же молекула имеет пирамидальную форму (C_{3v}), то это колебание наблюдается. Очевидно, что колебательная спектроскопия — один из лучших экспериментальных методов установления симметрии молекул.

5.4. Примеры

Приведем еще несколько дополнительных примеров применения правил симметрии при описании колебаний молекул.

Диимид, HNNH. Молекула принадлежит к точечной группе C_{2h} (см. рис. 4-7). Число атомов равно 4, поэтому число нормальных колебаний составляет $3 \cdot 4 - 6 = 6$.

Наша первая задача — построить представление векторов декартовых смещений для четырех атомов молекулы (см. рис. 4-8, а-в). Как было показано в гл. 4, представление здесь таково:

$$\Gamma_{\text{общ}} \quad 12 \quad 0 \quad 0 \quad 4$$

Приведение этого представления также рассматривалось в гл. 4; оно дает

$$\Gamma_{\text{общ}} = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u$$

Эти 12 неприводимых представлений соответствуют 12 степеням свободы движения молекулы HNNH. Типы симметрии нормальных колебаний молекулы можно получить, вычитая из общего представления неприводимые представления для поступательного и вращательного движения (см. таблицу характеров для C_{2h} , т. е. табл. 5-2):

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{общ}} &= 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u \\ - (\Gamma_{\text{пост}} &= A_u + 2B_u) \\ - (\Gamma_{\text{вращ}} &= A_g + 2B_g) \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\text{кол}} = 3A_g + A_u + 2B_u$$

Теперь посмотрим, из изменений каких внутренних координат состоит каждое из этих нормальных колебаний. В этой молекуле должны быть два валентных колебания N—H и одно валентное колебание N—N. Для описания деформационных колебаний выбор двух углов N—N—H достаточно очевиден, и это будут плоскостные деформационные колебания. Из этих координат образуются пять нормальных колебаний, и остается найти еще одно. Чтобы решить вопрос о его природе, можно воспользоваться таблицей характеров. Из трех различных видов неприводимых представлений, обсуждавшихся выше, A_g и B_u симметричны по отношению к σ_h , поэтому они должны соответствовать колебаниям в плоскости молекулы, т. е. для пяти колебаний, рассмотренных выше, имеем $3A_g + 2B_u$. Однако остающееся нормальное колебание типа A_u антисимметрично по отношению к σ_h , так что оно должно включать движение с выходом из плоскости. Следовательно, это нормальное колебание должно быть внеплоскостным деформационным колебанием.

Найдем теперь представления внутренних координат. В гл. 4 уже было выведено представление для изменения двух расстояний N—H. Оно вместе с другими представлениями сведено в табл. 5-2, куда также включена таблица характеров для C_{2h} . В гл. 4 представление Γ_{NH} было приведено к $A_g + B_u$; такой же результат получается и для Γ_{NNH} . Оба представления — валентное колебание N—N и неплоскостное деформационное колебание — уже сами по себе являются неприводимыми. Типы симметрии A_g и B_u встречаются несколько раз, поэтому мы не можем решить без дополнительного расчета, будет ли у нас три чистых колебания типа A_g (по одному валентному колебанию N—H и N—N, а также одно деформационное N—N—H) или же они будут смешаны между собой. То же самое относится и к нормальным колебаниям типа B_u : они могут быть либо чисто антисимметричным валентным колебанием N—H и чисто антисимметричным деформационным колебанием N—N—H, либо их комбинацией. Единственное однозначное отнесение

Таблица 5-2. Таблица характеров для группы C_{2h} и представления внутренних координат молекулы диимида

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ_{NH}	2	0	0	2	$= A_g + B_u$	
Γ_{NN}	1	1	1	1	$= A_g$	
Γ_{NNH}	2	0	0	2	$= A_g + B_u$	
Γ_{HNNH}^a	1	1	-1	-1	$= A_u$	

^a Внеплоскостное деформационное колебание.

состоит в том, что нормальное колебание типа A_u будет внеплоскостным деформационным колебанием.

Построим теперь координаты симметрии для HNNH с помощью оператора проектирования ($\alpha = \angle \text{N—N—H}$):

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_g} \Delta r_1 &\approx 1 \cdot E \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot C_2 \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot i \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot \sigma_h \cdot \Delta r_1 = \\ &= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_2 + \Delta r_1 \approx \Delta r_1 + \Delta r_2 \\ \hat{P}^{B_g} \Delta r_1 &\approx 1 \cdot E \cdot \Delta r_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot \Delta r_1 + (-1) \cdot i \cdot \Delta r_1 + 1 \cdot \sigma_h \cdot \Delta r_1 = \\ &= \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_2 + \Delta r_1 \approx \Delta r_1 - \Delta r_2 \\ \hat{P}^{A_g} \Delta \alpha_1 &\approx 1 \cdot E \cdot \Delta \alpha_1 + 1 \cdot C_2 \cdot \Delta \alpha_1 + 1 \cdot i \cdot \Delta \alpha_1 + 1 \cdot \sigma_h \cdot \Delta \alpha_1 = \\ &= \Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_1 \approx \Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 \\ \hat{P}^{B_u} \Delta \alpha_1 &\approx 1 \cdot E \cdot \Delta \alpha_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot \Delta \alpha_1 + (-1) \cdot i \cdot \Delta \alpha_1 + 1 \cdot \sigma_h \cdot \Delta \alpha_1 = \\ &= \Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_1 \approx \Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 \end{aligned}$$

Схематическое описание этих операций приведено на рис. 5-7. Формы координат симметрии показаны на рис. 5-8. Они могут быть хорошим приближением к нормальным колебаниям, но это не обязательно.

Наконец, решим, какие из нормальных колебаний будут наблюдаться в ИК-спектрах, а какие — в спектрах КР. Декартовы координаты принадлежат к неприводимым представлениям A_u и B_u точечной группы C_{2h} , а их двойные произведения — к A_g и B_g . Следовательно, правила отбора таковы:

ИК: A_u, B_u

КР: A_g

Это означает, что симметричные валентные и деформационные колебания типа A_g будут наблюдаться в спектрах КР, а валентные и деформационные колебания типа B_u проявятся в ИК-спектрах. Ана-

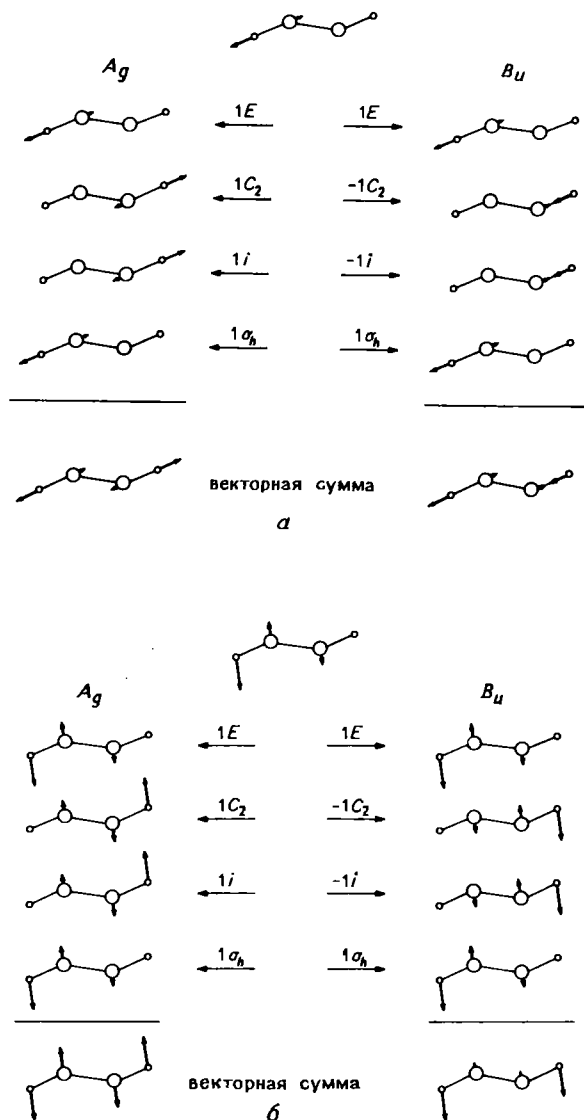


Рис. 5-7.

Построение некоторых координат симметрии молекулы HNNH.

a — координаты симметрии валентных колебаний N—H; b — координаты симметрии плоскостных деформационных колебаний.

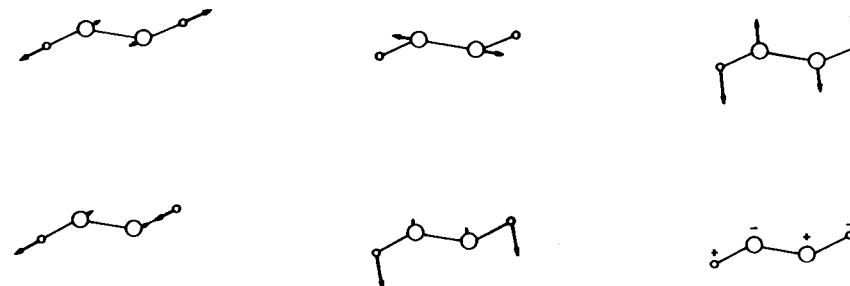


Рис. 5-8.

Координаты симметрии молекулы HNNH.

логично в этих же спектрах будет наблюдаться в неплоскостное деформационное колебание типа A_u .

Диоксид углерода, CO_2 . Молекула линейна и принадлежит к точечной группе $D_{\infty h}$. Число атомов равно 3, поэтому число нормальных колебаний составляет $3 \cdot 3 - 5 = 4$.

Совокупность векторов декартовых смещений показана на рис. 5-9; здесь же указаны и операции симметрии данной точечной группы. Таблица характеров для $D_{\infty h}$ приведена в табл. 5-3. Напомним, что матрица поворота на угол Φ (см. гл. 4) имеет вид

$$C^\Phi = \begin{bmatrix} \cos \Phi & \sin \Phi \\ -\sin \Phi & \cos \Phi \end{bmatrix}$$

Поворот на произвольный угол Φ не меняет координаты z , а координаты x и y преобразуются согласно вышеприведенному выражению. Матрица поворота C^Φ имеет вид (используются сокращения: $c = \cos$ и $s = \sin$)

	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3
x_1'	$c\Phi$	$s\Phi$	0	0	0	0	0	0	0
y_1'	$-s\Phi$	$c\Phi$	0	0	0	0	0	0	0
z_1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x_2'	0	0	0	$c\Phi$	$s\Phi$	0	0	0	0
y_2'	0	0	0	$-s\Phi$	$c\Phi$	0	0	0	0
z_2'	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x_3'	0	0	0	0	0	0	$c\Phi$	$s\Phi$	0
y_3'	0	0	0	0	0	0	$-s\Phi$	$c\Phi$	0
z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1

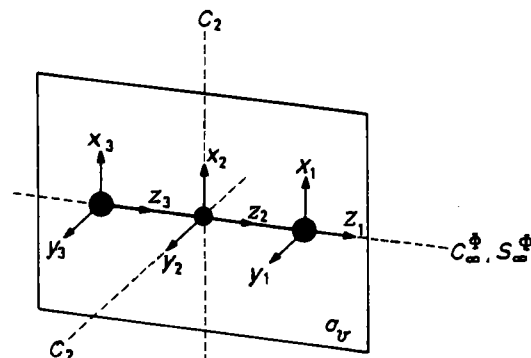


Рис. 5-9.
Векторы декартовых смещений молекулы CO₂.

Таблица 5-3. Таблица характеров для группы D_{∞h}

D _{∞h}	E	2C _∞ ^Φ	...	∞σ _v	i	2S _∞ ^Φ	...	∞C ₂		
Σ _g ⁺	1	1	...	1	1	1	...	1	R _z (R _x , R _y)	x ² + y ² , z ²
Σ _g ⁻	1	1	...	-1	1	1	...	-1		
Π _g	2	2cΦ	...	0	2	-2cΦ	...	0		(xz, yz)
Δ _g	2	2c2Φ	...	0	2	2c2Φ	...	0		(x ² - y ² , xy)
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
Σ _u ⁺	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
Σ _u ⁻	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π _u	2	2cΦ	...	0	-2	2cΦ	...	0		
Δ _u	2	2c2Φ	...	0	-2	-2c2Φ	...	0		(x, y)
...	...	...	...	...	...	...	...	...		

Сокращение «с» означает cos.

Характер равен $3 + 6 \cos \Phi$. Следующей сравнительно сложной операцией является зеркально-поворотная ось (S^Φ) с произвольным углом поворота Φ . Эта операция подразумевает поворот вокруг оси z на угол Φ с последующим отражением в плоскости xy . Это отражение меняет местами атомы кислорода, поэтому мы можем их не учитывать. Блочная матрица для операции S^Φ записывается как

$$\begin{matrix} x'_2 \\ y'_2 \\ z'_2 \end{matrix} \begin{bmatrix} x_2 & y_2 & z_2 \\ \cos \Phi & \sin \Phi & 0 \\ -\sin \Phi & \cos \Phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Ее характер равен $-1 + 2 \cos \Phi$. Опуская выкладки по нахождению оставшихся характеров, приведем окончательный вид для представления векторов декартовых смещений:

$$\Gamma_{\text{общ}} = \begin{matrix} 9 & 3 + 6 \cos \Phi & 3 & -3 & -1 + 2 \cos \Phi & -1 \end{matrix}$$

Вычтем характеры поступательного и вращательного представлений, помня, что молекула CO₂ линейна, поэтому нет необходимости учитывать вращение относительно оси симметрии самой молекулы:

$$\begin{matrix} \Gamma_{\text{общ}} = 9 & 3 + 6 \cos \Phi & 3 & -3 & -1 + 2 \cos \Phi & -1 \\ -(\Gamma_{\text{пост}} = 3 & 1 + 2 \cos \Phi & 1 & -3 & -1 + 2 \cos \Phi & -1) \\ -(\Gamma_{\text{вращ}} = 2 & 2 \cos \Phi & 0 & 2 & -2 \cos \Phi & 0) \end{matrix}$$

$$\Gamma_{\text{кол}} = \begin{matrix} 4 & 2 + 2 \cos \Phi & 2 & -2 & 2 \cos \Phi & 0 \end{matrix}$$

Поскольку к бесконечным точечным группам нельзя применять формулу приведения (см. гл. 4), в этих целях следует использовать таблицу характеров. Попробуем вычестить из $\Gamma_{\text{кол}}$ неприводимое представление Π_u , так как в нем встречаются члены с $2 \cos \Phi$ при операции S^Φ :

$$\begin{matrix} \Gamma_{\text{кол}} = 4 & 2 + 2 \cos \Phi & 2 & -2 & 2 \cos \Phi & 0 \\ -(\Pi_u = 2 & 2 \cos \Phi & 0 & -2 & 2 \cos \Phi & 0) \end{matrix}$$

Это представление разлагается на сумму Σ_g и Σ_u :

$$\begin{matrix} \Sigma_g = 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \Sigma_u = 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{matrix}$$

$$\Sigma_g + \Sigma_u = \begin{matrix} 2 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

Таким образом, нормальные колебания молекулы CO₂ будут иметь симметрию

$$\Gamma_{\text{кол}} = \Sigma_g + \Sigma_u + \Pi_u$$

Символ Π_u относится к вырожденному колебанию, которое нужно считать дважды, поэтому мы действительно имеем четыре необходимых нормальных колебания.

Выбор трех внутренних координат для такой молекулы достаточно очевиден: это изменения длин двух связей C=O и валентного угла O=C=O. Используя эти координаты в роли базиса, найдем координаты симметрии:

$$\Gamma_{\text{вал}} = \begin{matrix} 2 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

Мы уже ранее видели, что представление приводится к сумме $\Sigma_g + \Sigma_u$. Деформационное колебание относится к типу симметрии Π_u .

Все три типа симметрии Σ_g , Σ_u и Π_u встречаются только по одному разу, поэтому координаты симметрии являются хорошим приближением к нормальным колебаниям, и возможности для смещения отсутствуют. На рис. 5-10 показаны нормальные колебания молекулы CO_2 . Два деформационных колебания вырождены, т.е. они имеют одинаковую энергию.

Наконец, найдем правила отбора для молекулы CO_2 :

ИК: Σ_u , Π_u

КР: Σ_g

Таким образом, симметричное валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ должно наблюдаться в спектре КР, а антисимметричное валентное и вырожденные деформационные колебания – в ИК-спектре.

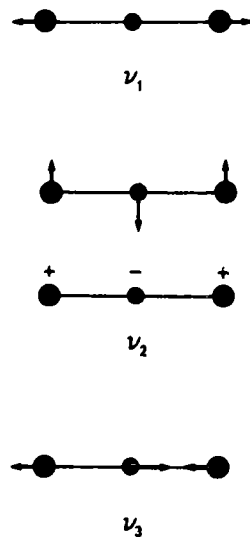


Рис. 5-10.
Нормальные колебания молекулы CO_2 .

Литература

1. Harris D.C., Bertolucci M.D., Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Oxford, 1978.
2. Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1971.
3. Orchin M., Jaffe H.H., Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S.), Wiley-Interscience, New York, 1971.

4. Herzberg G., Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand Company, Princeton, NJ, 1959. (Имеется перевод 1-го издания: Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1949.)
5. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1960.
6. Nakamoto K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 1970. (Имеется перевод 1-го издания: Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1966.)

Электронное строение атомов и молекул

Все, что в химии имеет действительную ценность, так или иначе связано с электронным строением атомов и молекул. Образование молекул из атомов, их индивидуальные свойства и реакционная способность — все это зависит от их электронного строения. Какова же в этом роль симметрии? Оказывается, что многое в различных областях, касающихся электронной структуры, зависит от симметрии. Так, например, почему одни связи могут образовываться, а другие нет? Почему одни электронные переходы разрешены, а другие нет? Почему одни химические реакции протекают, а другие нет? Мы постараемся ответить на эти вопросы, ориентируясь в основном на те монографии, которые приведены в списке литературы [1–7].

Для описания электронного строения необходимо знать электронную волновую функцию $\psi(x, y, z, t)$, которая в общем случае зависит от пространственных координат и времени. Мы ограничимся рассмотрением только пространственной части волновой функции, $\psi(x, y, z)$. Для подробного ознакомления с природой волновой функции мы отсылаем читателя к учебникам по квантовой механике [1–3]. Физический смысл электронной волновой функции выражается произведением функции ψ и ее комплексно-сопряженной функции ψ^* . Это произведение $\psi \cdot \psi^*$ равно вероятности нахождения электрона в элементе объема $dt = dxdydz$, содержащего точку (x, y, z) .

Многоэлектронная система описывается аналогичной волновой функцией, но зависящей от многих переменных:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

Произведение $\Psi \cdot \Psi^*$ равно вероятности нахождения первого электрона в объеме dt_1 около точки (x_1, y_1, z_1) , а i -электрона в dt_i около точки (x_i, y_i, z_i) в то же самое время.

С точки зрения химии наибольшее значение имеют два фактора: симметрия электронной волновой функции и энергия системы. Волновая функция, характеризующая поведение электронов, и энергия всей системы, состоящей из атомов и молекул, взаимосвязаны, эта связь выражается уравнением Шрёдингера, которое в общей форме, не зависящей от времени, имеет вид

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6-1)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона (гамильтониан), а E — энергия системы.

Оператор Гамильтона — это оператор энергии; он состоит из членов кинетической и потенциальной энергий, которые относятся ко всем частицам, содержащимся в системе. Нас будет интересовать только свойства его симметрии. В результате обмена между подобными частицами (ядрами или электронами) *гамильтониан должен оставаться неизменным* после выполнения операции симметрии. Каждая операция симметрии переводит систему в эквивалентную конфигурацию, неотличимую от исходной. Если же в системе ничего не изменилось, то ее энергия должна быть одинаковой до и после выполнения операции симметрии. Таким образом, говорят, что гамильтониан *инвариантен* по отношению к операциям симметрии точечной группы изучаемой молекулы. Это означает, что он принадлежит к полностью симметричному представлению точечной группы молекулы.

Фундаментальным свойством волновых функций является то, что они могут использоваться в качестве базиса неприводимых представлений точечных групп молекулы [4]. Это свойство и устанавливает необходимую связь между симметрией молекулы и ее волновой функцией. Предыдущее утверждение следует из теоремы Вигнера, согласно которой все собственные функции молекулярной системы принадлежат к одному из типов симметрии данной группы [8].

В выражении для энергии системы встречаются интегралы типа

$$\int \Psi_i \hat{H} \Psi_j dt$$

В зависимости от выбранной системы Ψ_i и Ψ_j могут быть атомными орбиталями, которые используются для построения молекулярных орбиталей, или же они могут относиться к различным электронным состояниям данного атома или молекулы и т. д. В таком случае энергия отражает степень взаимодействия между волновыми функциями Ψ_i и Ψ_j . Как уже отмечалось в гл. 4, интеграл отличается от нуля, только если подынтегральное выражение инвариантно к операциям симметрии точечной группы, т. е. оно должно принадлежать к полносимметричному неприводимому представлению.

Вышеприведенный интеграл содержит оператор $\hat{H}$, который всегда принадлежит к полностью симметричному неприводимому представлению. Следовательно, симметрия всего подынтегрального выражения будет определяться симметрией прямого произведения Ψ_i и Ψ_j . Как было показано в гл. 4, прямое произведение представлений Ψ_i и Ψ_j принадлежит к полносимметричному неприводимому представлению, только если Ψ_i и Ψ_j относятся к тому же неприводимому представлению. Итак, подводя итог, можно утверждать, что *интеграл энергии будет отличаться от нуля, только если Ψ_i и Ψ_j принадлежат к тому же самому неприводимому представлению точечной группы изучаемой молекулы.*

6.1. Одноэлектронная волновая функция

Прежде чем приступить к многоэлектронным системам, сначала рассмотрим одноэлектронную систему атома водорода. По существу это есть единственная атомная система, для которой существует точное решение волновой функции. Сферическая симметрия, присущая атому водорода, обуславливает выбор сферических координат, в которых выражается волновая функция; эта система координат приведена на рис. 6-1. Пренебрегая поступательным движением атома водорода, запишем уравнение Шрёдингера в упрощенном виде [5]:

$$\hat{H}_e \psi_e = E \psi_e \quad (6-2)$$

где оператор $\hat{H}_e$ зависит только от координат электрона.

Электронная волновая функция может быть выражена в виде произведения двух компонент — радиальной и угловой:

$$\psi_e = R(r) \cdot A(\Theta, \Phi) \quad (6-3)$$

Радиальная волновая функция $R(r)$ зависит от двух квантовых чисел n и l . Главное квантовое число n относится к номеру электронной оболочки. Числа $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ соответствуют электронным оболочкам K, L, M, N . В случае атома водорода n целиком определяет энергию (E) электронной оболочки, которая обратно пропорциональна n^2 . Поскольку энергия отрицательна по величине, ее значение минимально для первой оболочки (K -уровень) и увеличивается с ростом n . Побочное (или азимутальное) квантовое число l связано с полным угловым моментом электрона и определяет форму орбитали, оно выражается целыми числами от 0 до $n - 1$. Орбиталям $s, p, d, f, \dots$ соответствуют азимутальные квантовые числа $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Угловая составляющая волновой функции $A(\Theta, \Phi)$ также зависит от двух квантовых чисел l и m_l . Магнитное квантовое число m_l связано с составляющей углового момента, проектирующейся на некоторое выбранное направление. Поскольку сам атом водорода сферически сим-

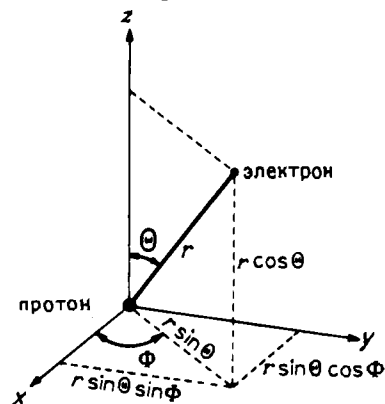


Рис. 6-1.
Связь между системами декартовых и сферических координат.

метричен, в нем невозможно выделить какое-либо преимущественное направление до тех пор, пока он не помещен во внешнее электрическое или магнитное поле. Отсюда также следует, что квантовое число m_l не оказывает никакого влияния на энергию и форму волновой функции атома водорода в отсутствие такого внешнего поля. В общем случае число m_l может принимать значения $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$; их полное число равно $2l + 1$, столько же существует подуровней энергии для каждого значения l .

Наиболее важные орбитали для одноэлектронных волновых функций представлены ниже:

n	l	m_l	оболочка	орбиталь	символ
1	0	0	K	$1s$	$1s$
2	0	0	L	$2s$	$2s$
2	1	0		$2p$	$2p_z$
2	1	+1			$2p_x$
2	1	-1			$2p_y$
3	0	0	M	$3s$	$3s$
3	1	0		$3p$	$3p_z$
3	1	+1			$3p_x$
3	1	-1			$3p_y$
3	2	0		$3d$	$3d_{z^2}$
3	2	+1			$3d_{xz}$
3	2	-1			$3d_{yz}$
3	2	+2			$3d_{x^2-y^2}$
3	2	-2			$3d_{xy}$

Обычно мы говорим об энергии орбиталей, хотя действительное значение имеет энергия электрона, находящегося на этой орбитали. Ранее упоминалось, что в атоме водорода энергия орбитали зависит только от главного квантового числа n . Это означает, что если для $1s$ - и $2s$ -орбиталей энергии различны, то для $2s$ - и всех трех $2p$ -орбиталей энергии одинаковы, т.е. четыре орбитали с $n = 2$ вырождены.

Однако, поскольку в многоэлектронных атомах и величина l влияет на энергию орбиталей, орбитали $2s$ и $2p$, а также $3s$, $3p$ и $3d$ уже больше не вырождены. При этом вырождение всегда сохраняется для орбиталей, отличающихся значением магнитного квантового числа m_l , поэтому в каждой оболочке имеются три p - и пять d -орбиталей. Так как для каждого значения квантового числа l имеется $2l + 1$ значений магнитного числа m_l , то p -орбитали ($l = 1$) будут трижды вырождены, а степень вырождения d -орбиталей ($l = 2$) равна пяти.

Простой и привлекательный по форме пример, предложенный Харрисом и Бертоллуччи [5], иллюстрирует связь между симметрией и степенью вырождения энергетических уровней. На рис. 6-2 показаны три вида параллелепипедов, каждый из которых имеет по шесть устойчивых положений. Потенциальная энергия, соответствующая каждому положению, зависит от высоты центра масс над основанием. Эта высота в свою очередь определяется выбором грани, на которой покоится тело.

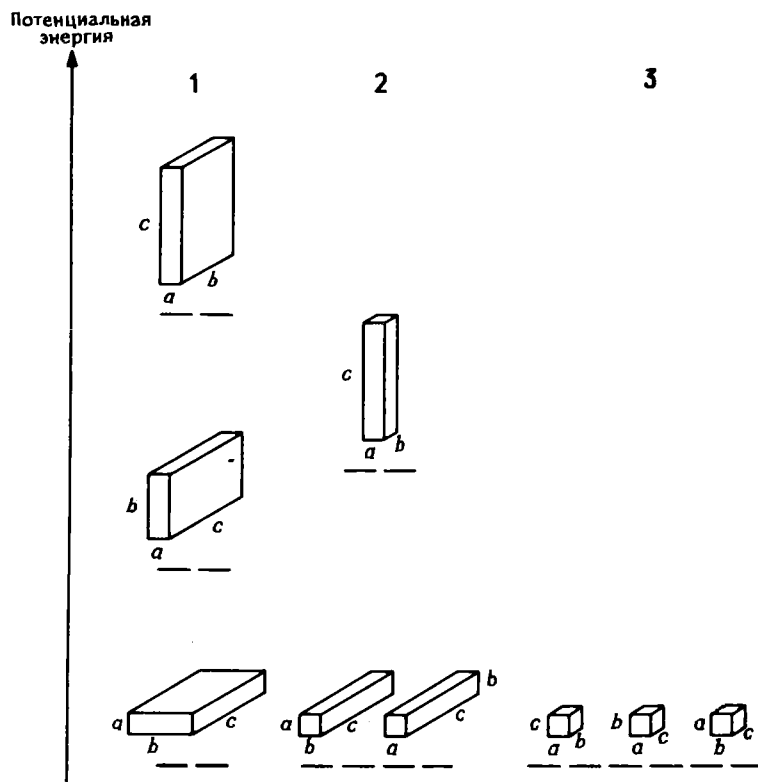


Рис. 6-2.
Иллюстрация связи, существующей между симметрией и степенью вырождения [5]. Воспроизводится с разрешения.

Для первого параллелепипеда (1) возможны три различных положения согласно трем видам его граней. Его потенциальная энергия максимальна, когда он стоит на грани ab , поскольку при этом центр его масс занимает самое высокое положение. Для второго параллелепипеда (2) имеются только два энергетически различных положения, так как положение центра масс одинаково относительно граней bc и ac . Параллелепипед 3 на самом деле является кубом, поэтому все его возможные положения энергетически эквивалентны. Теперь оценим степень вырождения наиболее устойчивого состояния (с низшей энергией); она равна двум для параллелепипеда 1, четырем для параллелепипеда 2 и шести для куба. Таким образом, с возрастанием симметрии степень вырождения увеличивается, т. е. между этими понятиями существует тесная связь. *Чем выше симметрия, тем меньше число различных энергетических уровней и тем выше их степень вырождения.*

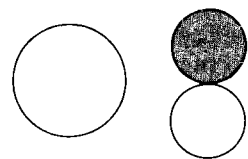
Связь между симметрией и степенью вырождения энергетических уровней лежит в основе правильного понимания электронной структуры атомов и молекул. Эта связь справедлива не только тогда, когда возрастание симметрии приводит к вырождению, но и когда энергетические уровни расщепляются вследствие понижения симметрии молекулы.

Вернемся теперь к описанию электронного строения с помощью волновой функции. Разделение волновой функции на две составляющие удобно потому, что эти части связаны с различными свойствами. Радиальная часть определяет энергию системы, и она инвариантна к операциям симметрии. Квадрат радиальной функции имеет вероятностный смысл, и его количественная характеристика возможна при фиксированных значениях угловых параметров Θ и Φ . Эти угловые переменные задают фиксированное направление от атомного ядра, и квадрат радиальной функции пропорционален вероятности нахождения электрона в элементе объема, расположенном вдоль выбранного направления. Чтобы определить вероятность нахождения электрона внутри сферической оболочки радиуса r , окружающей ядро, необходимо проинтегрировать по всем угловым переменным. В результате получается функция радиального распределения.

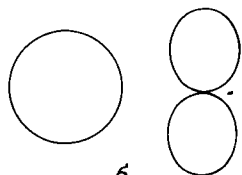
Теперь рассмотрим угловую часть одноэлектронной волновой функции. Она никак не связана с энергией системы, но меняется под действием операций симметрии, поэтому обсудим ее подробнее. Функция $A(\Theta, \Phi)$ имеет различные знаки (+ и -) в различных частях пространства. Изменение знака указывает на резкое изменение функции. Это можно представить себе в виде изменения знака у амплитуды волновой функции, т. е. эти знаки не имеют никакого отношения к знаку электрических зарядов. Точки пространства, в которых волновая функция меняет свой знак, называются узлами. Если n — главное квантовое число, то число узлов в функции равно $n - 1$. И снова нужно отметить, что физический смысл имеет квадрат функции, который везде положителен. Вероятность нахождения электрона в узле равна нулю. Однако, если следовать в любом направлении от узловой точки, квадраты волновых функций окажутся одинаковыми, указывая на то, что области с «положительной» или «отрицательной» волновой функцией равновероятны для нахождения электрона.

Обычно для понимания какой-либо задачи желательно представить ее в наглядной форме. Однако, поскольку волновая функция зависит от трех переменных, для ее представления необходимо четырехмерное пространство. С этой целью прибегают к символическим изображениям, чтобы подчеркнуть лишь определенные свойства волновой функции.

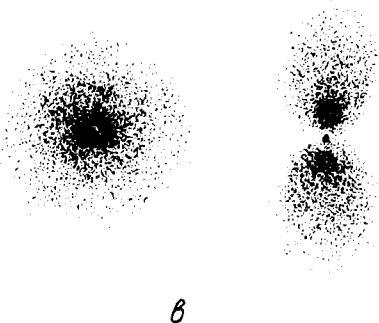
На рис. 6-3, а показана угловая составляющая волновой функции атома водорода для $1s$ - и $2p_z$ -орбиталей. Водородная $1s$ -орбиталь везде положительна, а $2p_z$ -орбиталь имеет один узел, при прохождении через который функция меняет свой знак. На рис. 6-3, б для тех же орбиталей показан квадрат функции $A^2(\Theta, \Phi)$. Формы самой функции и ее квадрата



a



б



в

Рис. 6-3.
Водородные $1s$ - и $2p_z$ -орбитали.

a - график угловой волновой функции, $A(\Theta, \Phi)$; $б$ - график квадрата угловой функции, $A^2(\Theta, \Phi)$; $в$ - сечение квадрата полной волновой функции (ψ^2), описывающей распределение электронной плотности. Перепечатано из книги [6] с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

близки, а различие состоит в том, что квадрат функции везде положителен. Графики квадрата функции представляют собой области пространства, в которых сосредоточена большая вероятность (обычно 90% или даже больше) нахождения электрона. Граничная поверхность этой области определяется квадратом угловой волновой функции. Правда, она ничего не говорит нам об изменении плотности вероятности внутри самой поверхности, но эта информация содержится в функции радиального распределения. На рис. 6.3, в показана попытка проиллюстрировать сказанное на примере $1s$ - и $2p_z$ -орбиталей. Здесь приводится сечение распределения электронной плотности. Различная степень затенения вдоль определенного направления от центра связана с квадра-

том радиальной волновой функции. Картина в целом соответствует квадрату полной волновой функции (ψ^2). Трехмерное представление квадрата полной волновой функции может быть получено вращением $1s$ -орбитали относительно любой оси и вращением $2p_z$ -орбитали относительно оси z .

В то время как квадрат угловой волновой функции имеет чрезвычайно важный физический смысл, сама угловая компонента содержит ценную информацию, относящуюся к свойствам симметрии волновой функции. Эти свойства функции теряются при возведении ее в квадрат.

Хорошо известные формы одноэлектронных орбиталей представлены на рис. 6-4; фактически это не что иное, как представления угловых волновых функций. Такие представления обычно используются для иллюстративных целей, поскольку они точно воспроизводят свойства симметрии волновых функций. Их нужно домножить на соответствующие радиальные функции для получения полных волновых функций.

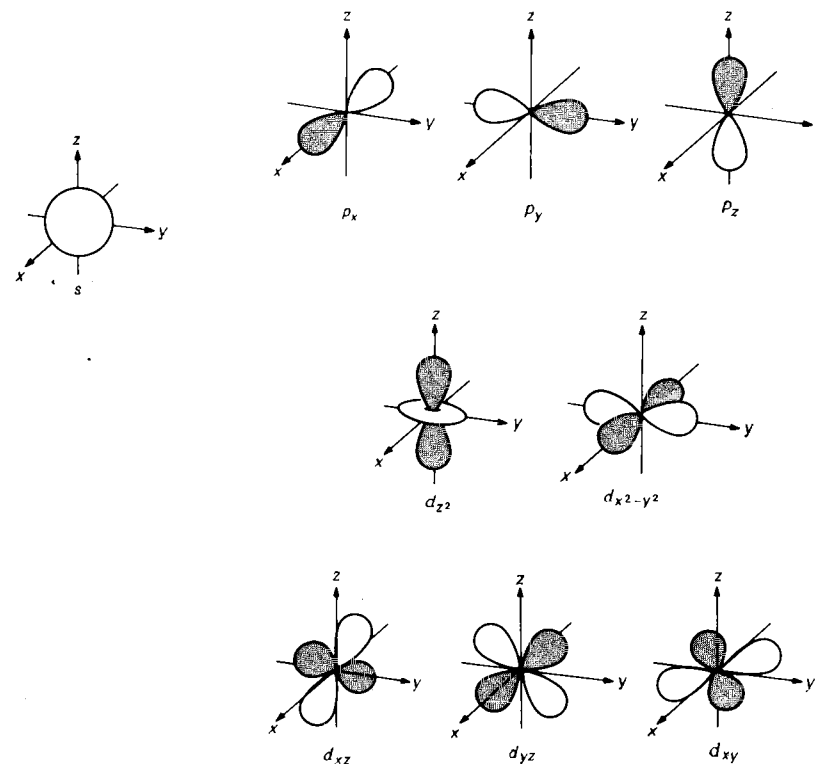


Рис. 6-4.

Формы одноэлектронных орбиталей, представленные угловой компонентой $A(\Theta, \Phi)$ волновой функции.

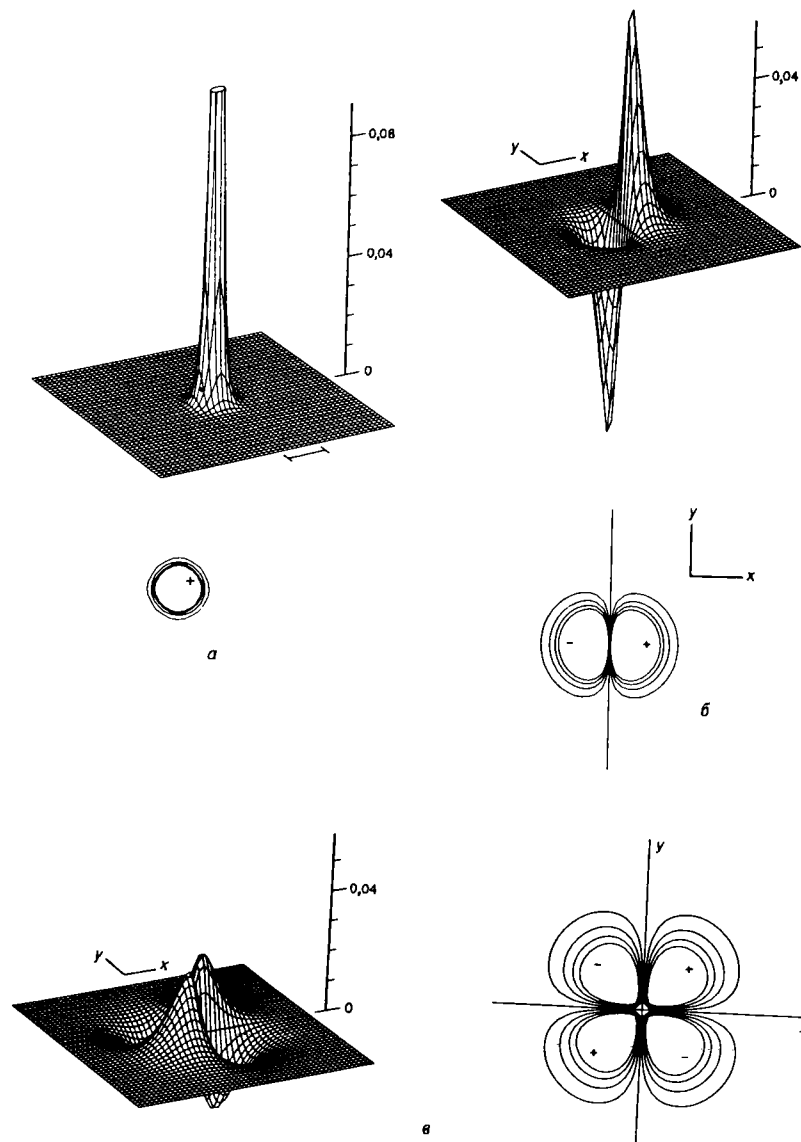


Рис. 6-5.

Трехмерный график, начерченный с помощью ЭВМ, для полной волновой функции ψ .

Даны величины функции ψ в форме сечения. Воспроизводится с разрешения авторов работы [9]. © 1973 Macmillan Publ. Co.

a - $1s$ -орбиталь; $б$ - $2p_x$ -орбиталь; $в$ - $3d_{xy}$ -орбиталь.

Другая форма представления орбиталей показана на рис. 6-5; этот трехмерный график, начерченный с помощью ЭВМ, включает как радиальную, так и угловую функции [9]. И все-таки это не реальные «фотографии» орбиталей, а лишь сечения волновой функции только в одной плоскости. По вертикальной шкале отложена величина ψ для каждой точки в плоскости xy . Эти диаграммы показывают, как меняются знак и величина функции ψ в плоскости xy , кроме того, они помогают нам наглядно представить себе волнообразный характер электронной волновой функции. С другой стороны, в них не проявляются свойства симметрии, которые хорошо видны на таких более простых схемах, как рис. 6-4.

Как упоминалось выше, свойства симметрии одноэлектронной волновой функции хорошо иллюстрируются простым графиком угловой составляющей волновой функции. Но каковы же свойства симметрии данной орбитали и как они могут быть описаны? Это можно сделать,

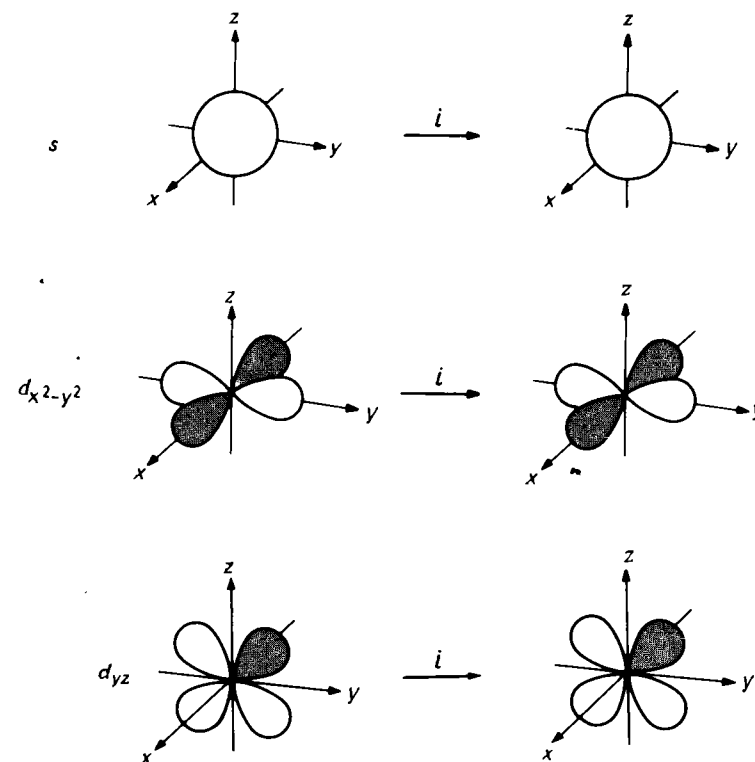


Рис. 6-6.

Действие инверсии на s - и d -орбитали, которые симметричны по отношению к этой операции.

рассмотрев поведение орбитали при действии различных операций симметрии выбранной точечной группы. Проиллюстрируем это на примере операции инверсии.

Если применить операцию инверсии к s - и d -орбиталям, то они преобразуются сами в себя (рис. 6-6), т. е. и величина, и знак волновой функции не меняются. Назовем эти орбитали *симметричными* по отношению к операции инверсии. Результат проведения инверсии с p -орбиталями показан на рис. 6-7. Видно, что при инверсии величина функций остается одинаковой, но их знак меняется. Эти орбитали называются *антисимметричными* по отношению к инверсии. В таблицах характеров для каждой операции симметрии симметричность обозначается как $+1$, а антисимметричность как -1 . В гл. 4 уже отмечалось, что сами атомные орбитали и их индексы (x , y , z , x^2 , y^2 и т. д.) принадлежат к одинаковым неприводимым представлениям.

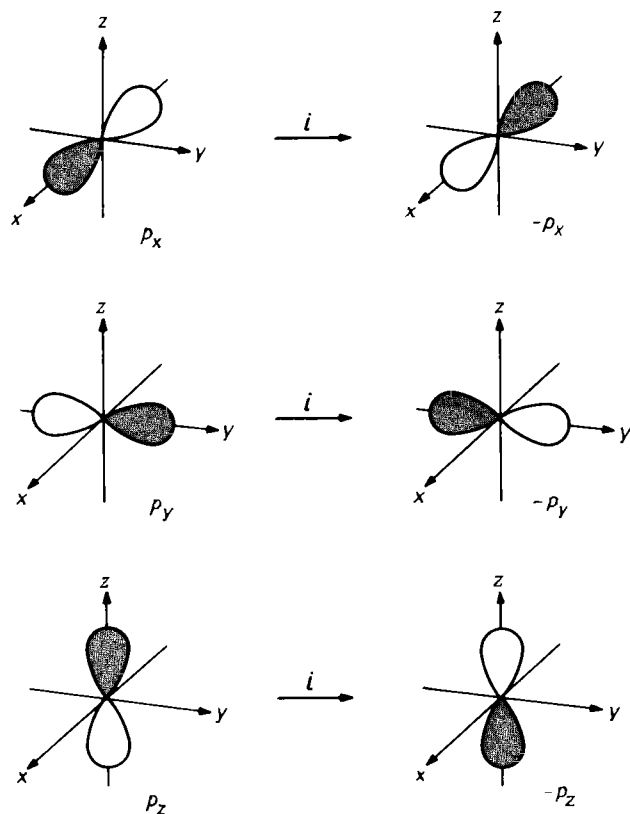


Рис. 6-7.
Иллюстрация антисимметрии p -орбиталей по отношению к инверсии.

6.2. Многоэлектронные атомы

В многоэлектронных атомах существуют взаимодействия между всеми электронами. По этой причине волновая функция даже для отдельно взятого электрона в многоэлектронной системе в принципе будет отличаться от волновой функции одного электрона в атоме водорода. Так как электроны взаимно неразличимы, то просто невозможно строго описать свойства одного избранного электрона в такой системе. Поскольку точного решения этой задачи не существует, приходится применять различные приближенные методы.

Наиболее часто употребляемое приближение состоит в том, что многоэлектронные волновые функции записывают в виде произведений одноэлектронных волновых функций, аналогичных тем, которые получаются при решении задачи для атома водорода. Эти одноэлектронные функции, используемые для построения многоэлектронной волновой функции, называют *атомными орбиталями*. Их также называют «водородоподобными» орбиталями, поскольку они являются одноэлектронными орбиталями и их форма аналогична форме орбиталей самого атома водорода. Коулсон [10] называл атомные орбитали «персональными волновыми функциями», желая этим подчеркнуть, что в данной модели каждый электрон занимает индивидуальную орбиталь.

В этом месте мы опять сможем оценить тот факт, что полную волновую функцию можно представить в виде произведения радиальной и угловой компонент. Угловая составляющая не зависит от n и l , поэтому она будет одинаковой для любого атома. По этой причине формы атомных орбиталей всегда одни и те же; следовательно, операции симметрии можно в равной степени применять ко всем атомам. Различия возникают в радиальной части волновой функции, которая зависит как от n , так и от l ; это определяет энергию орбитали, и она, конечно, различается для разных атомов.

Если энергия одноэлектронной орбитали зависит только от n , то в многоэлектронном атоме энергия орбитали определяется обоими квантовыми числами n и l . Так, электрон, находящийся на $2p$ -орбитали, имеет более высокую энергию, чем электрон, находящийся на $2s$ -орбитали. Эта особенность демонстрируется на рис. 6-8, где приводятся функции радиального распределения для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Орбиталь $2s$ имеет «выпуклость» внутри $1s$ -орбитали, чего нет у $2p$ -орбитали. Это означает, что вероятность нахождения $2s$ -электрона внутри $1s$ -оболочки больше, чем для $2p$ -электрона. Следовательно, $1s$ -электроны будут сильнее экранировать ядро для $2p$ -электронов, чем для $2s$ -электронов. В результате энергия $2s$ -орбитали будет меньше, чем энергия $2p$ -орбитали.

Обычный порядок возрастания орбитальных энергий в многоэлектронных атомах таков:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s < 4d < \dots$$

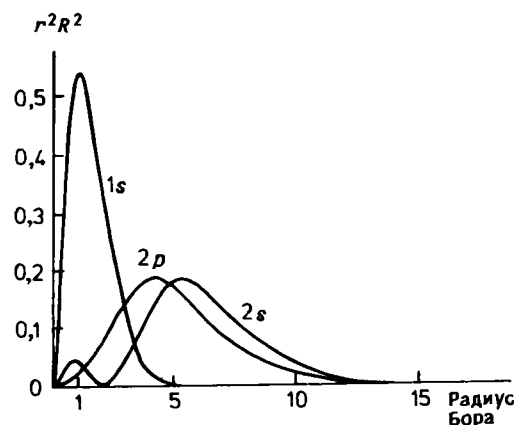


Рис. 6-8.
Функции радиального распределения для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Воспроизводит-ся с разрешения автора работы [3]. © 1972 Pergamon Press.

Однако известны случаи, когда этот порядок несколько меняется. Например, иногда $3d$ -орбиталь лежит ниже $4s$ -орбитали. На рис. 6-9 показана диаграмма, иллюстрирующая порядок орбитальных энергий.

В дополнение к трем квантовым числам, использованным в одно-электронных волновых функциях, электрон имеет еще четвертое квантовое число — *спиновое*, m_s . Эта характеристика связана с собственным угловым моментом электрона, который называют *спином*. Это квантовое число может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$. Обычно знак спинового числа m_s обозначается стрелками ($\uparrow$ и $\downarrow$) или же греческими

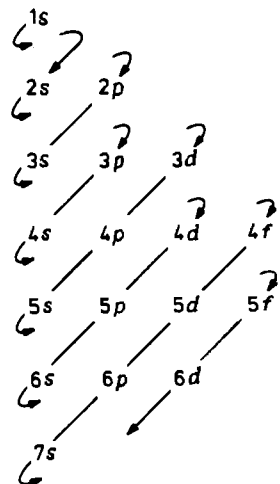


Рис. 6-9.
Порядок возрастания энергии различных орбиталей.

буквами α и β . Таким образом, волновая функция орбитали в много-электронном атоме выражается как

$$\psi_e = R(r) \cdot A(\Theta, \Phi) \cdot S(s) \quad (6-4)$$

а не в форме уравнения (6-3). Правда, введение спина не меняет тех свойств, которые обсуждались ранее и которые связаны с формой и симметрией орбиталей. Это обусловлено тем, что спиновая функция не зависит от пространственных координат.

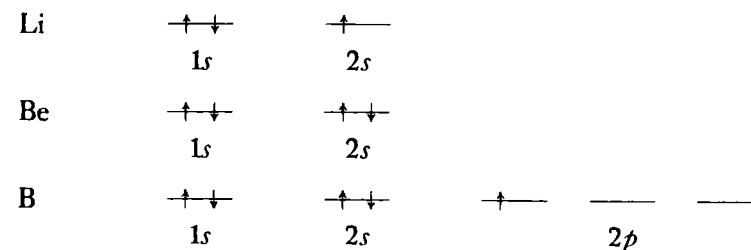
В связи со спином электрона упомянем важный принцип, называемый *принципом Паули*. Согласно ему, если система состоит из идентичных частиц с полупелыми спинами, то волновые функции данной системы должны быть антисимметричными по отношению к обмену координатами для двух любых частиц. В нашем случае частицами являются электроны, поэтому принцип Паули формулируется следующим образом: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

6.2.1. Электронные конфигурации элементов

Электронная конфигурация атома называется атомной конфигурацией. Она показывает, сколько электронов распределено по подуровням энергии. Энергетический *подуровень** связан с совокупностью орбиталей, имеющих одинаковые числа n и l . Первые несколько элементов в периодической системе имеют следующие электронные конфигурации. В атоме гелия два электрона имеют три одинаковых квантовых числа ($n = 1$, $l = 0$ и $l = 0$), поэтому четвертое должно отличаться: $m_s = +1/2$ для одного электрона и $m_s = -1/2$ для другого:

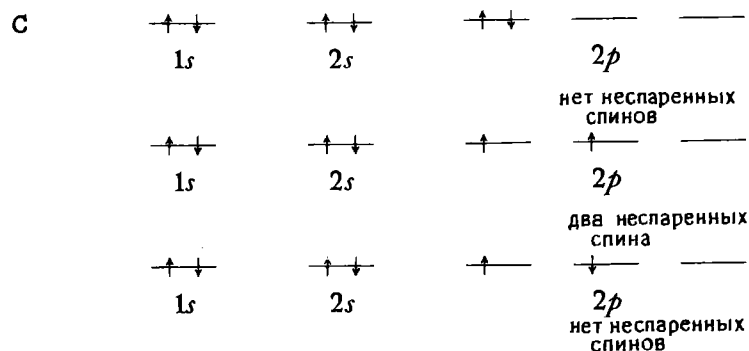


Продолжим эту процедуру заполнения для следующих трех атомов:



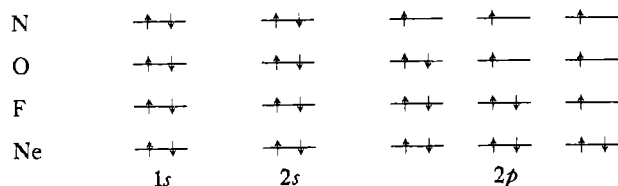
* В оригинале написано «subshell»; его эквивалент, «подоболочка», не используется в научной литературе. Прим. перев.

Для углерода возникает осложнение, поскольку возможны различные решения, не нарушающие принцип Паули:

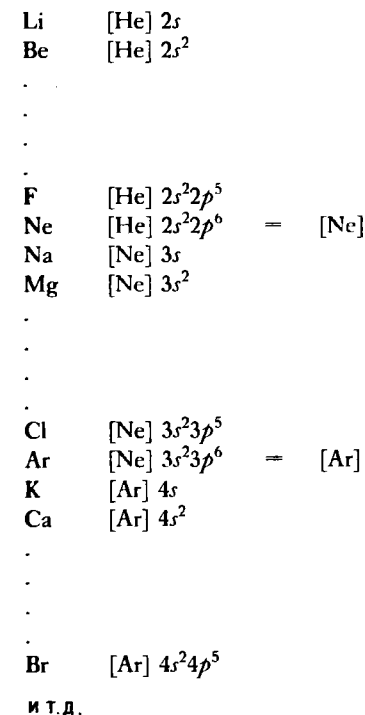


Мы имеем три эквивалентные электронные конфигурации, которые в общем виде записываются как $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако они соответствуют различным электронным состояниям, имеющим различные энергии. Состояние с низшей энергией называется основным, а другие – возбужденными состояниями.

Первое правило Хунда гласит, что для данной электронной конфигурации наименьшую энергию будет иметь состояние с максимальным числом неспаренных спинов. Так, для атома углерода конфигурация с двумя неспаренными спинами соответствует основному состоянию. Опираясь теперь на принцип Паули и первое правило Хунда, можно продолжить заполнение орбиталей («принцип построения»).



Электронная оболочка заполняется целиком, когда достигнута электронная конфигурация атомов инертных газов. По этой причине обычно в сокращенной записи электронной конфигурации атомов используют символы для предыдущего инертного газа:



В этих электронных конфигурациях отчетливо выражена периодичность, которая и лежит в основе построения периодической системы элементов. Насколько химические свойства атомов определяются их электронными конфигурациями, настолько атомы с аналогичными электронными конфигурациями обладают близкими химическими свойствами.

6.3. Молекулы

6.3.1. Построение молекулярных орбиталей

При рассмотрении электронного строения атомов уравнение Шрёдингера сводится к виду, который относится только к электронам. Это достигается отделением электронной энергии атома от кинетической энергии ядра, которая в значительной степени определяется поступательным движением атома.

Такое точное разделение возможно для атомов. Что касается молекул, то только поступательное движение молекулы в целом можно

строго выделить, а их кинетическая энергия складывается из различных видов движения – колебания и вращения, а также поступательного движения. Здесь приходится воспользоваться двухступенчатым приближением. Сначала, как в атомах, отделяют поступательное движение молекулы. Уравнение, которое остается после этой процедуры, описывает внутреннее движение системы. Второй шаг состоит в применении приближения Борна – Оппенгеймера. Поскольку относительно тяжелые ядра движутся гораздо медленнее, чем сами электроны, можно допустить, что их движение совершается при некоторых фиксированных положениях ядер. Таким образом, в рамках этого приближения опять удастся пренебречь внутренним движением ядер в молекуле.

Применив все эти приближения, мы добились того, что гамильтониан в уравнении Шрёдингера зависит только от координат электронов. Таким образом, волновая функция молекулы – это электронная волновая функция.

Как уже отмечалось ранее, молекула не является просто совокупностью атомов, входящих в ее состав. Правильнее считать молекулу системой атомных ядер и обобществленных электронов. Тем не менее гораздо удобнее приближенно представить электронное строение молекулы в виде суммы атомных электронных распределений. Такая трактовка называется *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО). Применив процедуру ЛКАО, мы получаем *молекулярные орбитали* (МО). Их объединяет то, что все они состоят из одноэлектронных волновых функций. Число получающихся молекулярных орбиталей равно числу тех одноэлектронных атомных орбиталей, из которых они построены. Наконец, полная волновая функция молекулы представляет собой произведение или сумму произведений одноэлектронных молекулярных орбиталей. Таким образом, окончательная схема имеет вид

Одноэлектронные атомные орбитали (АО)
↓ ЛКАО

Одноэлектронные молекулярные орбитали (МО)
↓ умножение или сложение
Полная волновая функция молекулы

Хотя и атомные, и молекулярные орбитали состоят из одноэлектронных волновых функций, форма и симметрия молекулярных орбиталей и орбиталей изолированного атома различаются. Молекулярные орбитали охватывают всю молекулу, и их пространственная симметрия должна согласовываться с симметрией молекулярного остова. Конечно, распределение электронов по молекулярной орбитали не равномерно. При графическом представлении молекулярных орбиталей отмечают только те части, в которых электронная плотность значительна.

Строя молекулярные орбитали из атомных, мы сталкиваемся с большим числом возможных линейных комбинаций, многие из которых

оказываются не нужными. Хорошим критерием для выбора необходимых комбинаций является их симметрия. Микеланджело приписывают следующие слова: «Скульптура уже содержится в необработанном куске камня, роль хорошего скульптора состоит в том, чтобы удалить все лишнее» (рис. 6-10). Значение симметрии помогает нам исключить лишние линейные комбинации, если мы пользуемся процедурой ЛКАО. Итак, все линейные комбинации, которые не принадлежат к какому-либо неприводимому представлению точечной группы молекулы, должны быть отброшены. Обратное утверждение представляет собой фундаментальный принцип построения молекулярных орбиталей: *каждая возможная молекулярная орбиталь должна принадлежать к неприводимому представлению точечной группы данной молекулы*. При построении молекулярных орбиталей одинаково важно следовать и другому правилу, а именно: молекулярная орбиталь может быть построена только из тех атомных орбиталей, которые принадлежат к неприводимому представлению точечной группы молекулы. Это правило вытекает из общей теоремы о величине интеграла энергии (см. начало главы). В целях построения МО эту теорему можно переформулировать иначе: интеграл энергии будет отличаться от нуля, только если атомные орбитали, использованные для построения молекулярных орбиталей, принадлежат к неприводимому представлению точечной группы молекулы.

Атомные орбитали изолированного атома обладают сферической симметрией. Однако их симметрию необходимо рассматривать с точки зрения группы симметрии исследуемой молекулы при построении МО. Если две атомные орбитали одинаковой симметрии образуют молекулярную орбиталь, то ее симметрия сохраняет симметрию ее составляющих.

Кроме соблюдения определенных требований симметрии, успешное построение МО должно удовлетворять некоторым энергетическим требованиям. Две орбитали могут эффективно взаимодействовать только в том случае, если их энергии близки.

Так называемый интеграл перекрывания S_{ij} является хорошим индикатором при построении молекулярных орбиталей. Он выражается в виде

$$S_{ij} = \int \psi_i \cdot \psi_j d\tau \quad (6-5)$$

где ψ_i и ψ_j – две участвующие атомные орбитали. Физический смысл S_{ij} связан с величиной объема пространства, в котором сосредоточена электронная плотность обоих атомов i и j . Особенно полезно знать знак и величину S_{ij} ; их можно оценить путем следующего рассмотрения.

Положительное перекрывание возникает вследствие комбинации соседних лепестков орбиталей, имеющих одинаковый знак. В таком случае электронная плотность, получаемая от каждого атома, будет возрастать и концентрироваться в области между обоими ядрами. В результате образуется *связывающая* МО. Некоторые типичные случаи комбинаций

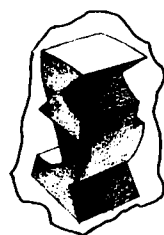
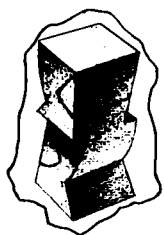
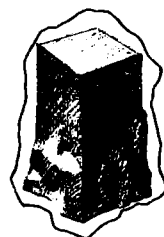
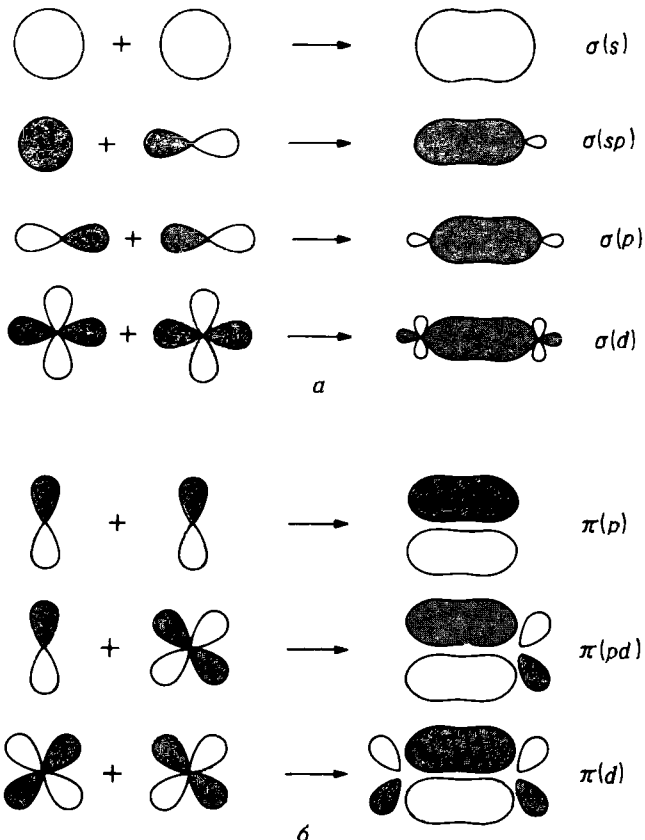


Рис. 6-10.
Рисунок Ференца
Лантоша.

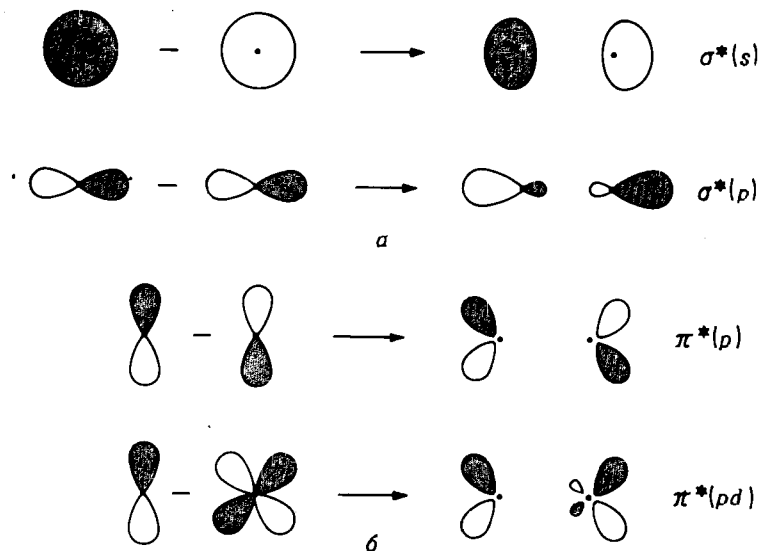


атомных орбиталей, приводящие к возникновению химической связи, показаны на рис. 6-11. Получающиеся орбитали подразделяются на два типа: σ и π . σ -Орбиталь главным образом сконцентрирована вдоль оси молекулы, т. е. направления, соединяющего оба ядра. В отличие от этого π -орбиталь имеет узловую плоскость, которая проходит через ось молекулы, а электронная плотность ее концентрируется по обеим сторонам узловой плоскости. σ -Орбитали не вырождены, а π -орбитали всегда дважды вырождены.

Отрицательное перекрывание возникает вследствие комбинации соседних лепестков орбиталей, имеющих противоположные знаки. В таком случае в области между ядрами не будет общей электронной плотности, а она будет концентрироваться в периферических областях. Такая МО называется *разрыхляющей* орбиталью; соответствующие примеры приведены на рис. 6-12.

Нулевое перекрывание обусловлено тем, что между двумя атомными орбиталями отсутствует какое-либо взаимодействие. Это получается тогда, когда положительное перекрывание в точности компенсируется отрицательным, как показано на рис. 6-13.

Изменения энергии, происходящие при образовании гомо- и гетероядерных двухатомных молекул, иллюстрируются на рис. 6-14. Энергия связывающей МО меньше (более отрицательная величина), чем энергии взаимодействующих АО. В противоположность этому энергия



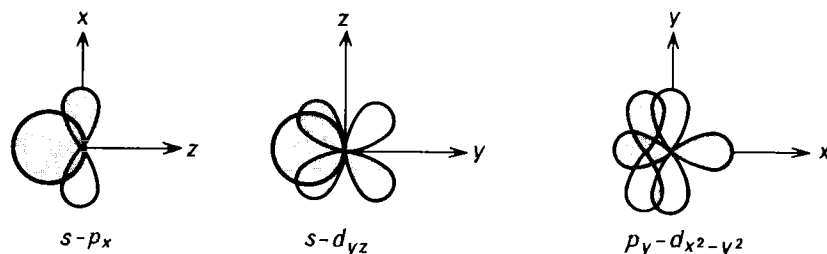


Рис. 6-13.
Нулевое перекрывание атомных орбиталей, не приводящее к какому-либо взаимодействию.

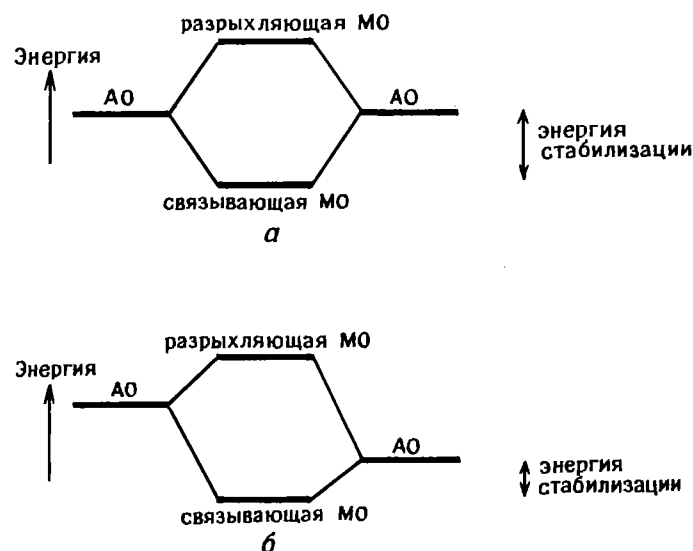


Рис. 6-14.
Изменения энергии в ходе образования МО: *a* – гомоядерные молекулы; *б* – гетероядерные молекулы.

разрыхляющей МО больше энергий взаимодействующих АО. Изменения энергии максимальны, если две взаимодействующие АО имеют одинаковую энергию. По мере увеличения разности энергий между участвующими АО энергия стабилизации связывающей МО постепенно уменьшается. Наконец, молекулярные орбитали вообще не образуются, когда энергии участвующих атомных орбиталей сильно отличаются друг от друга.

Таким образом, для построения молекулярной орбитали нужно удовлетворить требованиям как симметрии, так и энергии. Например, с энергетической точки зрения $2s$ - и $2p$ -атомные орбитали могли бы образовать химическую связь. Однако по соображениям симметрии p_x - и p_y -орбитали одного атома в гомоядерной двухатомной молекуле не могут сочетаться с $2s$ -орбиталью второго атома, поскольку они принадлежат к различным неприводимым представлениям (см. рис. 6-15). С другой стороны, $3d$ -орбитали переходных металлов первого периода, несмотря на сходство симметрии, не образуют молекулярных орбиталей с орбиталями лигандов по энергетическим соображениям. Подтверждением этого могут служить квантовохимические расчеты для дигидридов переходных металлов [11].

Знание симметрии МО имеет и свою практическую сторону. Энергия орбиталей получается путем дорогостоящих квантовохимических расчетов. В отличие от этого симметрия молекулярных орбиталей может быть выведена из точечной группы молекулы и таблицы характеров, для чего нужны только бумага и карандаш. Затем после исключения всех возможных решений, запрещенных по симметрии, необходимо расчитать только энергии остающихся орбиталей.

Нас главным образом занимает вопрос о симметрии МО и их построении. Как уже упоминалось, степень вырождения АО определяется квантовым числом m_l . Так, все p -орбитали трижды, а d -орбитали пятикратно вырождены. Сферическая симметрия атомных оболочек при

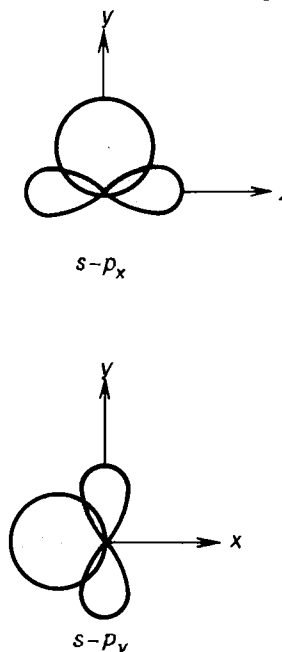


Рис. 6-15.
Комбинация $2s$ - и $2p_x$ (или $2p_y$)-орбиталей не приводит к образованию молекулярной орбитали.

вхождении атомов в молекулу обязательно меняется, поскольку сами молекулы не обладают сферической симметрией. В соответствии с этим степень вырождения атомных орбиталей будет понижаться; насколько точно она понизится, будет зависеть от симметрии молекулы.

В гл. 4 описаны различные методы, используемые для определения симметрии атомных орбиталей в рамках точечной группы молекулы, т.е. для определения тех неприводимых представлений, к которым принадлежат атомные орбитали. Для этого имеются две возможности в зависимости от того, какое положение занимают атомы в молекуле. Если речь идет о центральном атоме, как О в H_2O или N в NH_3 , то всегда можно выбрать систему координат так, чтобы центральный атом находился на пересечении всех элементов симметрии данной группы. Следовательно, каждая атомная орбиталь центрального атома будет преобразовываться как то или иное неприводимое представление данной группы симметрии. Они будут иметь те же свойства симметрии, что и базисные функции, находящиеся в третьей и четвертой частях таблицы характеров, которые используются в качестве подстрочных индексов. Для всех остальных атомов приходится образовывать из подобных орбиталей так называемые «групповые орбитали» или «приведенные по симметрии линейные комбинации» (ПСЛК) (symmetry adapted linear combinations, SALC). Поясним это на нескольких примерах.

Однако сначала рассмотрим свойства симметрии орбиталей центрального атома. Возьмем для примера точечную группу C_{4v} . Ее таблица характеров приведена в табл. 6-1. Орбитали p_z и d_{x^2} центрального атома принадлежат к полносимметричному неприводимому представлению A_1 , орбиталь $d_{x^2-y^2}$ — к B_1 , а d_{xy} — к B_2 . Свойства симметрии орбиталей (p_x, p_y) и (d_{xz}, d_{yz}) представляют хорошую возможность для знакомства с двумерными представлениями. Выберем в качестве базиса три p -орбитали и применим к ним операции симметрии точечной группы C_{4v} , как это показано на рис. 6-16. Матрицы представлений приводятся ниже:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_4^3 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_d' = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Все эти матрицы можно привести к блочно-диагональному виду размера 2×2 и 1×1 . Набор матриц размера 1×1 соответствует p_z -орбитали, а матрицы размера 2×2 соответствуют p_x и p_y . Их представления имеют вид

$$\begin{array}{c|cccccc} & E & 2C_4 & C_2 & 2\sigma_v & 2\sigma_d & \\ \hline p_z & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & A_1 \\ (p_x, p_y) & 2 & 0 & -2 & 0 & 0 & E \end{array}$$

Обратите внимание, что операции C_4 и σ_d преобразуют p_x в p_y и наоборот. Они не могут быть разделены и поэтому *вместе* принадлежат к двумерному представлению E .

Если две или больше атомных орбиталей взаимно связаны операциями симметрии данной точечной группы и, следовательно, все вместе принадлежат к одному неприводимому представлению, то их энергии равны. Другими словами, эти орбитали *вырождены*, и в таблицах характеров их символы заключены в скобки.

Продemonстрируем здесь еще раз прямую связь между симметрией и степенью вырождения атомных орбиталей. Чем выше симметрия молекулы, тем сильнее будет взаимосвязь орбиталей при действии операций симметрии. Как следствие этого, их энергии будут все менее и менее различимы. Приведенный ниже пример показывает, как степень вырождения p -орбиталей уменьшается с понижением симметрии:

Таблица 6-1. Таблица характеров для группы C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

Свободный атом	сферическая симметрия	(p_x, p_y, p_z)	трижды вырождены
Точечная группа O_h	T_{1u}	(p_x, p_y, p_z)	трижды вырождены
Точечная группа C_{4v}	A_1	p_z	не вырождены
	E	(p_x, p_y)	дважды вырождены
Точечная группа C_{2v}	A_1	p_z	не вырождены
	B_1	p_x	
	B_2	p_y	

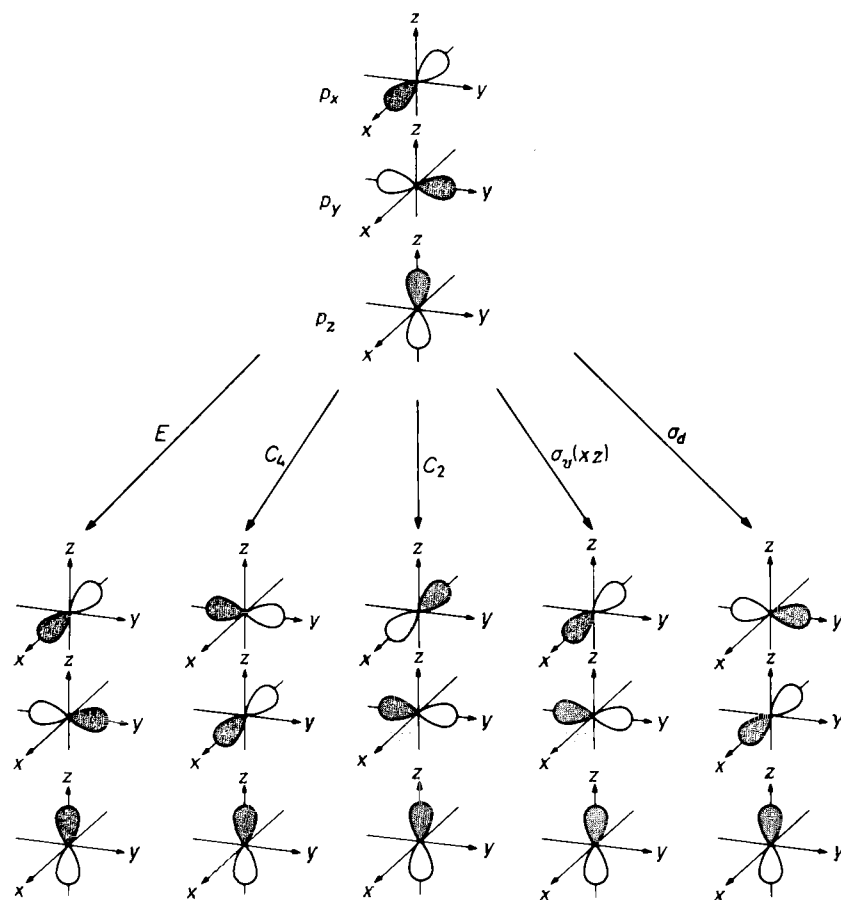


Рис. 6-16.

Действие операций симметрии точечной группы C_{4v} на $2p$ -орбитали.

Степень вырождения атомных орбиталей всегда равна размерности того неприводимого представления, к которому они принадлежат. То же самое справедливо и для молекулярных орбиталей. Таким образом, максимальную степень вырождения молекулярных орбиталей можно определить сразу, зная симметрию молекулы и взглянув на соответствующую таблицу характеров. На это укажет высшая размерность одного из неприводимых представлений.

6.3.2. Электронные состояния

Концепции орбиталей и электронных конфигураций полезны в описательном смысле. Надо только помнить, что они являются лишь моделями и основаны на приближениях. Энергия орбитали имеет строгий физический смысл только в системах, состоящих из единственного электрона. В многоэлектронных системах энергия орбиталей уже утрачивает свой физический смысл, а реальное значение приобретает только энергия различных состояний (основного и возбужденных). Именно они и описываются с помощью полной электронной волновой функции. Электронные переходы на самом деле представляют собой изменения состояний атома или молекулы, но не обязательно их электронной конфигурации.

Мы не будем касаться атомных состояний, а заинтересованного читателя отсылаем к специальной литературе [3, 5]. Вкратце же остановимся на молекулярных состояниях и определении их симметрии [4].

Сначала поясним используемую систему обозначений. Допустим, что в гипотетическом основном состоянии у молекулы с симметрией C_{2v} имеются четыре электрона, два из которых находятся на орбитали симметрии A_1 , а два — на орбитали симметрии B_1 . Краткое обозначение имеет вид $a_1^2 b_1^2$. Электрон, занимающий орбиталь симметрии A_1 , обозначается через a_1 ; строчная буква означает, что указанная симметрия относится к орбитали, а не к электронному состоянию. Обозначение a_1^2 относится к тому случаю, когда два электрона занимают одну орбиталь. Симметрия состояний обозначается прописными буквами, т.е. так же, как симметрия неприводимых представлений.

Симметрию электронных состояний можно установить через симметрию занятых орбиталей. Рассмотрим два разных случая.

1. *Состояния с заполненными орбиталями.* Для электронной конфигурации, в которой все орбитали целиком заполнены, имеется только одно электронное состояние, и оно полностью симметрично. Покажем это для случая невырожденных орбиталей. Волновая функция такого электронного состояния записывается в виде произведения одноэлектронных орбиталей. Симметрия произведения определяется характерами представления прямого произведения. Однако произведение любой орбитали на самую себя всегда даст полносимметричное представление независимо от ее характера, так как произведения $1 \cdot 1$ и $(-1) \cdot (-1)$ всегда равны 1, т.е. в каждом классе точечной группы характеры

произведения будут равны 1. То же самое справедливо и для вырожденных орбиталей, хотя это уже не так просто доказать.

2. *Состояния с частично заполненными орбиталями.* Прежде всего по причинам, поясненным выше, мы будем пренебрегать заполненными орбиталями. Симметрия состояния будет определяться прямым произведением частично заполненных орбиталей.

Рассмотрим несколько вариантов на примере гипотетической молекулы, упоминавшейся выше. Предполагаемое основное состояние и конфигурации двух различных однократно возбужденных состояний представлены на рис. 6-17.

Основное состояние $a_1^2 b_1^2$ содержит только заполненные орбитали, поэтому его симметрия — A_1 . Первое возбужденное состояние $a_1^2 b_1 a_2$ содержит одну заполненную орбиталь a_1^2 , которая не учитывается. Симметрия состояния определяется прямым произведением $B_1 \cdot A_2$. В табл. 6-2 вместе с характерами для C_{2v} приведены прямые произведения, и симметрией состояния является B_2 . Второе возбужденное состояние в нашем примере имеет конфигурацию $a_1^2 b_1 b_2$. Прямое произведение также приводится в табл. 6-2, и симметрией состояния оказывается A_2 . Поскольку нас интересуют только свойства пространственной симметрии, мы в нашем рассмотрении пренебрегали спином электрона и его ролью в определении электронных состояний.

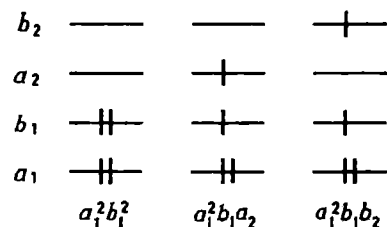


Рис. 6-17.
Различные состояния молекулы с симметрией C_{2v} .

Таблица 6-2. Таблица характеров для группы C_{2v} и представления некоторых прямых произведений

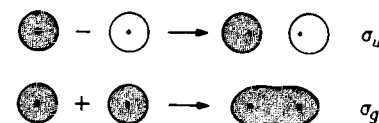
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
$B_1 \cdot A_2$	1	-1	-1	1	B_2	
$B_1 \cdot B_2$	1	1	-1	-1	A_2	

6.3.3. Примеры построения молекулярных орбиталей

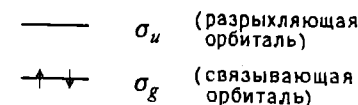
6.3.3.1. Гомоядерные двухатомные молекулы. Водород, H_2 . В образовании химической связи принимают участие две атомные $1s$ -орбитали. Точечная группа молекулы — $D_{\infty h}$. В этой молекуле нет центрального атома поэтому операции симметрии точечной группы применяются одновременно к обеим $1s$ -орбиталям, так как они *вместе* образуют базис для представления данной точечной группы. $1s$ -Орбиталь отдельного атома водорода не принадлежит к неприводимому представлению точечной группы $D_{\infty h}$. Несколько операций симметрии этой группы преобразуют одну из двух $1s$ -орбиталей в другую, а не в самое себя (рис. 6-18, а). По этой причине их нужно рассматривать вместе, и они образуют базис для представления. Все операции симметрии приведены на рис. 6-18, б, а таблица характеров — в табл. 5-3. Имеем следующие характеры представления:

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	$\infty \sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	∞C_2
$2H(1s)$	2	2	2	0	0	0

Приводимое представление точечной группы $D_{\infty h}$ сводится к $\sigma_g + \sigma_u$. Возникают две молекулярные орбитали: одна с симметрией σ_g , а другая с σ_u . Двумя возможными комбинациями являются связывающая и разрыхляющая орбитали, образуемые из атомных $1s$ -орбиталей:



Поскольку в молекуле водорода имеются два электрона, они занимают связывающую орбиталь, а разрыхляющая остается вакантной:



Следовательно, молекула устойчива.

Другие гомоядерные двухатомные молекулы. Принцип построения молекулярных орбиталей тот же, что и для молекулы водорода. Диаграммы МО для гелия и водорода одинаковы и отличие состоит только в том, что дополнительные два электрона занимают разрыхляющую σ_u -орбиталь и поэтому молекула неустойчива.

В ряду от лития до неона функционируют сходные соображения симметрии и необходимо только учесть наличие второй электронной оболочки. Две $2s$ -орбитали аналогично $1s$ -орбиталям образуют МО, имеющие симметрию σ_g и σ_u . Что же касается $2p$ -орбиталей, то две

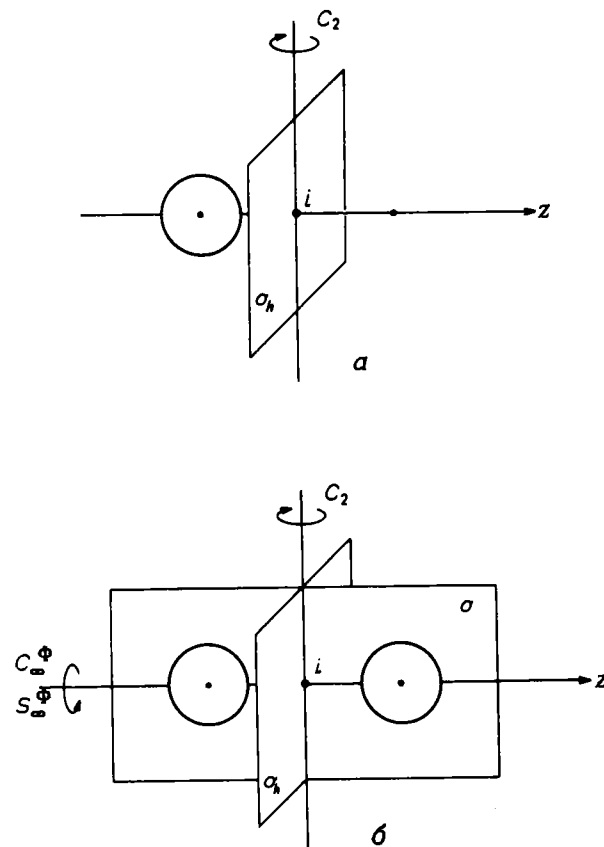
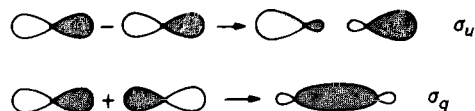
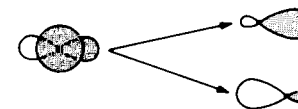


Рис. 6-18. Некоторые из операций симметрии точечной группы $D_{\infty h}$, примененные к одной $1s$ -орбитали в молекуле водорода (а) и к двум $1s$ -орбиталям в молекуле водорода (б).

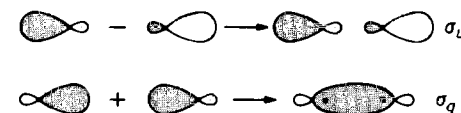
$2p$ -орбитали, лежащие вдоль оси молекулы, принадлежат к тому же неприводимому представлению, что и $2s$ -орбитали. Они также комбинируются, давая МО с симметрией σ_g и σ_u :



Итак, $2s$ - и $2p_z$ -орбитали в данном атоме принадлежат к одному неприводимому представлению точечной группы $D_{\infty h}$. Их энергии также близки, поэтому их невозможно целиком отделить друг от друга. Другой способ построения линейной комбинации состоит в том, чтобы сначала скомбинировать $2s$ - и $2p$ -орбитали данного атома

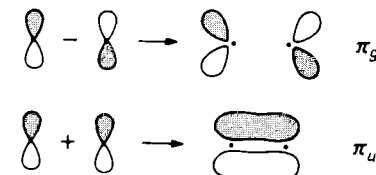


а затем полученные орбитали превратить в МО:



По существу получается тот же результат, что и раньше.

Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ обоих атомов вместе образуют представление, которое сводится к π_g и π_u . Они соответствуют двум дважды вы-



рожденным π -орбиталям, одна из которых лежит в плоскости yz , а другая — в плоскости xz . Относительные энергии этих орбиталей получают из расчета, и обычный порядок орбиталей таков:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u$$

В некоторых случаях $1\pi_u < 3\sigma_g$.

6.3.3.2. Многоатомные молекулы. Прежде чем приступить к рассмотрению конкретных примеров, вспомним, что уже говорилось о свойствах симметрии атомных орбиталей. Если в молекуле имеется центральный атом, то его атомные орбитали принадлежат к некоторому неприводимому представлению точечной группы данной молекулы. Для других атомов молекулы из подобных орбиталей специально образуют приведенные по симметрии линейные комбинации (ПСЛК). Эти новые орбитали пытаются комбинировать с АО центрального атома с целью получения МО.

Если же в молекуле нет центрального атома, как, например, в C_6H_6 , то начинают со второй стадии, сначала образуя различные групповые

орбитали, а затем комбинируя их в возможные МО. Рассмотрим примеры для этих двух случаев.

Вода, H_2O . Симметрия молекулы — C_{2v} . Для построения МО имеются шесть атомных орбиталей: две $1s$ -орбитали атомов водорода, одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали атома кислорода. Комбинируя их, получим шесть МО. Поскольку молекула имеет центральный атом, его АО принадлежат к неприводимым представлениям точечной группы C_{2v} . Образует групповые орбитали из $1s$ -орбиталей атомов водорода. Применение к ним операций симметрии показано на рис. 6-19. Таблица характеров для C_{2v} приведена в табл. 6-2.

Неприводимое представление имеет вид

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$2\text{H}(1s)$	2	0	0	2

Оно сводится к $A_1 + B_2$. Используем оператор проектирования (см. гл. 4) для построения ПСЛК. Поскольку нас интересуют только свойства симметрии, приведем выкладки с точностью до постоянных множителей:

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_1}s_1 &\approx 1 \cdot E \cdot s_1 + 1 \cdot C_2 \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma' \cdot s_1 = \\ &= s_1 + s_2 + s_2 + s_1 = 2s_1 + 2s_2 \approx s_1 + s_2 \\ \hat{P}^{B_2}s_1 &\approx 1 \cdot E \cdot s_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot s_1 + (-1) \cdot \sigma \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma' \cdot s_1 = \\ &= s_1 - s_2 - s_2 + s_1 = 2s_1 - 2s_2 \approx s_1 - s_2\end{aligned}$$

Таким образом, две водородные групповые орбитали (ϕ_1 и ϕ_2) имеют форму

$$\begin{aligned}\phi_2 &= s_1 - s_2: \quad \text{●} \quad \text{○} \\ \phi_1 &= s_1 + s_2: \quad \text{●} \quad \text{●}\end{aligned}$$

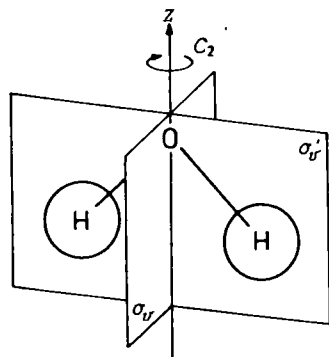


Рис. 6-19. Базисные функции молекулы воды, состоящие из операций симметрии точечной группы C_{2v} , примененных к двум $1s$ -орбиталям.

Имеющиеся АО сведены в табл. 6-3 согласно их свойствам симметрии. Поскольку перекрываться могут только орбитали одинаковой симметрии, возможны две комбинации: одна из них имеет симметрию A_1 , а другая — B_2 . В молекуле воды имеются еще две несвязывающие орбитали, которые получаются из двух остающихся орбиталей атома кислорода (симметрии A_1 и B_1).

Если выбрать $2s$ -орбиталь кислорода для связывания, а $2p_z$ -орбиталь оставить разрыхляющей (противоположный или смешанный подходы с точки зрения симметрии одинаково приемлемы), то МО молекулы воды можно построить так, как показано на рис. 6-20. На рис. 6-21 эти МО сравниваются с рассчитанными контурными диаграммами МО для молекулы воды [12].

Построение МО для молекулы воды можно пояснить также с помощью качественной диаграммы относительных энергетических уровней (рис. 6-22). Какие сведения можно извлечь из этой диаграммы? Во-первых, имеются две связывающие орбитали, занятые четырьмя электронами, что соответствует двум связям $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды. Во-вторых, имеются две занятые несвязывающие орбитали, на которых находятся неподеленные электронные пары атома кислорода. Наконец, имеются две вакантные разрыхляющие орбитали, поэтому при образовании молекулы H_2O наблюдается выигрыш в энергии, и молекула устойчива.

Аммиак, NH_3 . Этот пример рассматривается главным образом для того, чтобы показать построение вырожденных молекулярных орбиталей. Симметрия молекулы — C_{3v} . Для образования связей пригодны семь атомных орбиталей: три $1s$ -орбитали атомов водорода, одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали атома азота, следовательно, должно образоваться семь МО. Атом азота занимает центральное положение, поэтому систему координат нужно выбрать так, чтобы его АО были расположены на всех элементах симметрии точечной группы C_{3v} . Необходимая таблица характеров приводится в табл. 6-4. Орбитали $2s$ и $2p_z$ азота имеют симметрию A_1 , а орбитали $2p_x$ и $2p_y$ вместе принадлежат к неприводимому представлению E . Из трех $1s$ -орбиталей атомов водорода образуются групповые орбитали. Элементы симметрии точечной груп-

Таблица 6-3. Атомные орбитали молекулы воды, сгруппированные согласно свойствам их симметрии

	Орбитали O	Групповые орбитали H
A_1	$2s, 2p_z$	ϕ_1
A_2		
B_1	$2p_x$	
B_2	$2p_y$	ϕ_2

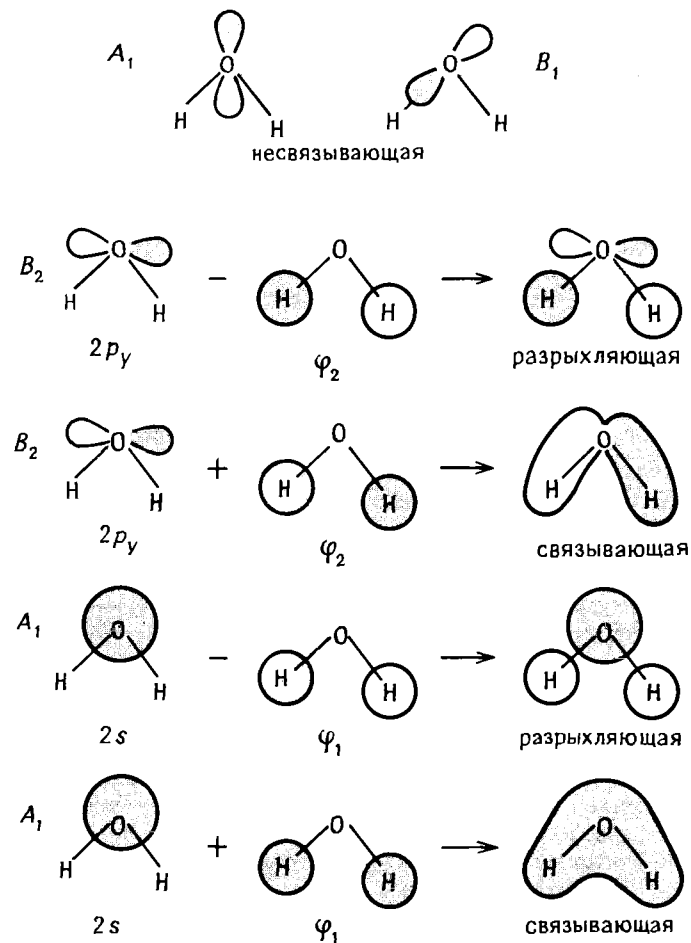


Рис. 6-20.

Построение МО для молекулы воды.

Таблица 6-4. Таблица характеров для группы C_{3v} и приводимое представление групповых орбиталей атомов водорода в молекуле аммиака

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
$3H(1s)$	3	0	1		

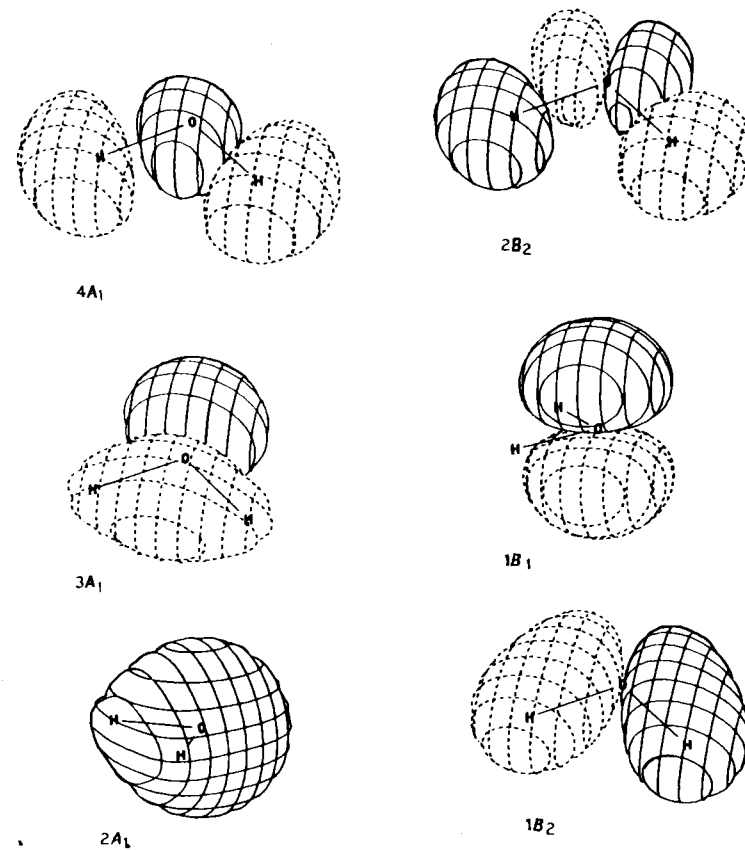


Рис. 6-21.

Контурные диаграммы МО для молекулы воды. Воспроизводится с разрешения авторов работы [12]. © 1973 Academic Press.

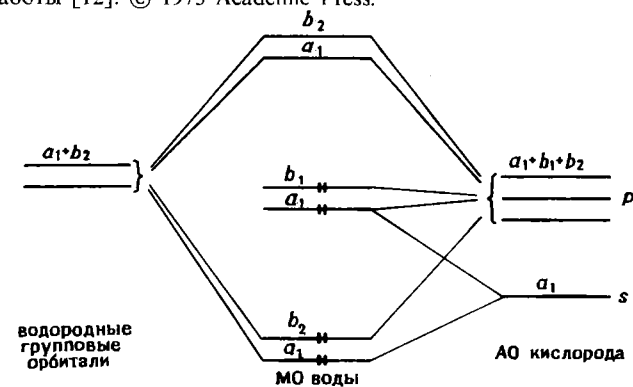


Рис. 6-22.

Качественная диаграмма МО для молекулы воды.

пы C_{3v} , примененные к этим орбиталим, показаны на рис. 6-23, а их представление дано в табл. 6-4.

По известной формуле (гл. 4) приведем это представление:

$$a_{A_1} = (1/6)(1 \cdot 3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1$$

$$a_{A_2} = (1/6)[1 \cdot 3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0$$

$$a_E = (1/6)[1 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 0] = 1$$

Таким образом, представление сводится к $A_1 + E$. Теперь используем оператор проектирования для нахождения форм этих ПСЛК:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1} s_1 &\approx 1 \cdot E \cdot s_1 + 1 \cdot C_3 \cdot s_1 + 1 \cdot C_3^2 \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma_v \cdot s_1 + 1 \cdot \sigma_v' \cdot s_1 + \\ &+ 1 \cdot \sigma_v'' \cdot s_1 = s_1 + s_2 + s_3 + s_1 + s_2 + s_3 = \\ &= 2(s_1 + s_2 + s_3) \approx s_1 + s_2 + s_3 \end{aligned}$$

Наглядно эта процедура изображена на рис. 6-24 [5].

Прежде чем строить групповые орбитали симметрии E , введем некое упрощение, которое нам сэкономит время [5]. Это упрощение следует из того факта, что подгруппа C_n сама по себе содержит всю необходимую информацию для построения ПСЛК в молекуле, обладающей главной осью C_n . Подгруппой для C_{3v} является C_3 , и таблица ее характеров приведена в табл. 6-5. Если мы выполним три операции симметрии

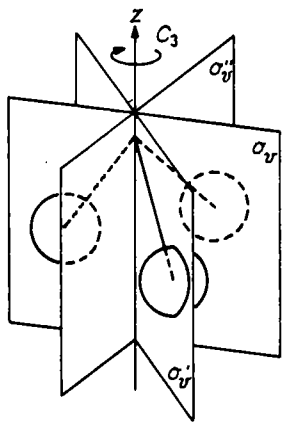


Рис. 6-23.

Базисные функции молекулы аммиака, состоящие из операций симметрии точечной группы C_{3v} , примененных к трем $1s$ -орбиталям.

Таблица 6-5. Таблица характеров для группы C_3

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

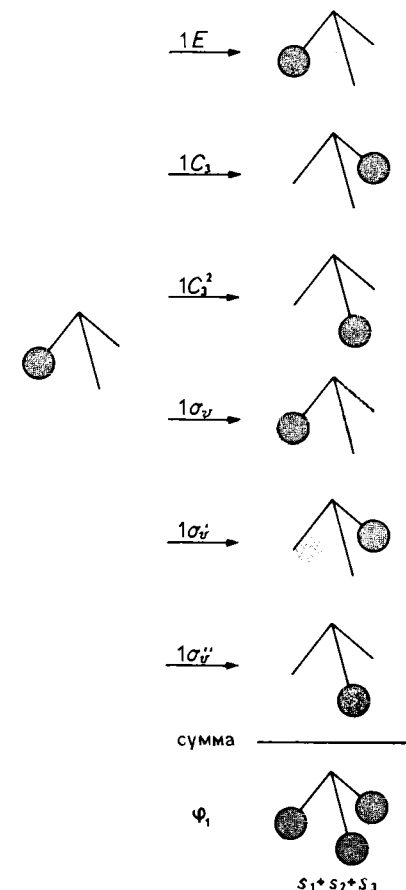


Рис. 6-24.

Построение орбитали симметрии A_1 из групповых орбиталей трех атомов водорода для молекулы аммиака.

точечной группы C_3 и проверим образование ПСЛК симметрии A_1 для NH_3 (рис. 6-24), то увидим, что применение этих трех операций достаточно для определения формы искомой орбитали.

Таблица характеров для C_3 содержит комплексные характеры для представления E . От этого можно избавиться, если сделать следующее преобразование [5]. Сначала перепишем представление E в виде

$$\begin{aligned} E &= \begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & \cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3 \\ 1 & \cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3 \end{Bmatrix} = \\ &= \begin{Bmatrix} 1 & \cos 120^\circ + i \sin 120^\circ & \cos 120^\circ - i \sin 120^\circ \\ 1 & \cos 120^\circ - i \sin 120^\circ & \cos 120^\circ + i \sin 120^\circ \end{Bmatrix} = \end{aligned}$$

$$= \begin{Bmatrix} 1 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 \\ 1 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 \end{Bmatrix} \quad (a)$$

$$= \begin{Bmatrix} 1 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 \\ 1 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 \end{Bmatrix} \quad (b)$$

Если сложить две последние строчки (а) и (б), то комплексные характеры исчезают:

$$2 \quad -1 \quad -1$$

Избавиться от комплексных характеров можно также вычитанием (б) из (а):

$$0 \quad i\sqrt{3} \quad -i\sqrt{3} \quad (\text{в})$$

а результат (в) поделить на $i\sqrt{3}$:

$$0 \quad 1 \quad -1$$

Такая манипуляция характерами возможна, поскольку она приводит только к новой линейной координации исходного представления. Таблица характеров для C_3 с действительными значениями приведена в табл. 6-6. Если применить оператор проектирования к одной из $1s$ -орбиталей, входящих в водородные групповые орбитали с двумя представлениями E , то получатся две дважды вырожденные ПСЛК симметрии E :

$$\hat{P}^{E1}s_1 \approx 2 \cdot E \cdot s_1 + (-1) \cdot C_3 \cdot s_1 + (-1) \cdot C_3^2 \cdot s_1 = 2s_1 - s_2 - s_3$$

$$\hat{P}^{E2}s_1 \approx 0 \cdot E \cdot s_1 + 1 \cdot C_3 \cdot s_1 + (-1) \cdot C_3^2 \cdot s_1 = s_2 - s_3$$

То же самое в графической форме изображено на рис. 6-25.

Следующий шаг — это построение МО. Исходные орбитали, необходимые для этого, сведены в табл. 6-7. Как видно, возможна орбиталь симметрии A_1 и дважды вырожденная комбинация симметрии E ; кроме того, на атоме азота остается несвязывающая орбиталь симметрии A_1 . Построение МО иллюстрируется рис. 6-26. Как и прежде, для сравнения на рис. 6-27 приводятся рассчитанные контурные диаграммы МО для молекулы аммиака. Качественная диаграмма энергетических уровней показана на рис. 6-28. Из ее рассмотрения можно сделать следующие выводы: 1) имеются три связывающие орбитали, занятые электронами; они соответствуют трем связям N—H; 2) электроны, находящиеся на несвязывающей орбитали, являются неподеленной электронной парой; 3) три разрыхляющие орбитали остаются вакантными, т.е. заполнение орбиталей связано только с выигрышем в энергии, и, следовательно, молекула устойчива.

Таблица 6-6. Действительные значения характеров группы C_3

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	$\begin{Bmatrix} 2 \\ 0 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$

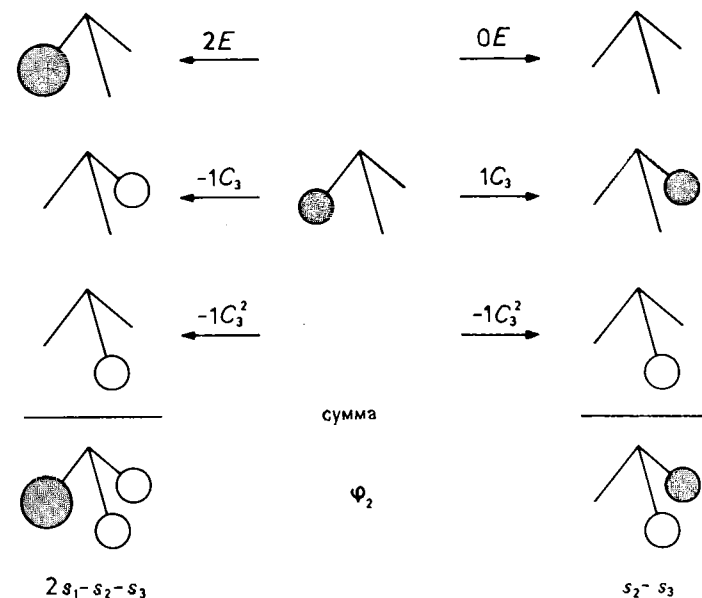


Рис. 6-25.

Проекция двух групповых орбиталей симметрии E , состоящих из трех водородных $1s$ -орбиталей в молекуле аммиака.

Бензол, C_6H_6 . Симметрия молекулы — D_{6h} . Для построения МО имеется 30 атомных орбиталей: шесть $1s$ -орбиталей атомов водорода, шесть $2s$ и восемнадцать $2p$ -орбиталей атомов углерода. Поскольку в этой молекуле нет центрального атома, каждая АО должна быть сгруппирована в ПСЛК таким образом, чтобы все они могли преобразовываться под действием операций симметрии точечной группы D_{6h} . Подобные орбитали ($1s$ для H, $2s$ для C и т.д.) комбинируются непосредственно. Здесь используются следующие комбинации:

$$\Phi_1 (6N \ 1s), \Phi_2 (6C \ 2s), \Phi_3 (6C \ 2p_x 2p_y) \text{ и } \Phi_4 (6C \ 2p_z)$$

Далее необходимо установить, как преобразуются эти групповые орбитали в точечной группе D_{6h} . Таблица характеров для D_{6h} дана в табл. 6-8. Поскольку большинство АО в групповых орбиталях преобразуются в другие АО в результате большей части операций симметрии, получающиеся представления достаточно просты, но все-таки приводимы:

Γ_{Φ_1}	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
Γ_{Φ_2}	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
Γ_{Φ_3}	12	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0
Γ_{Φ_4}	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

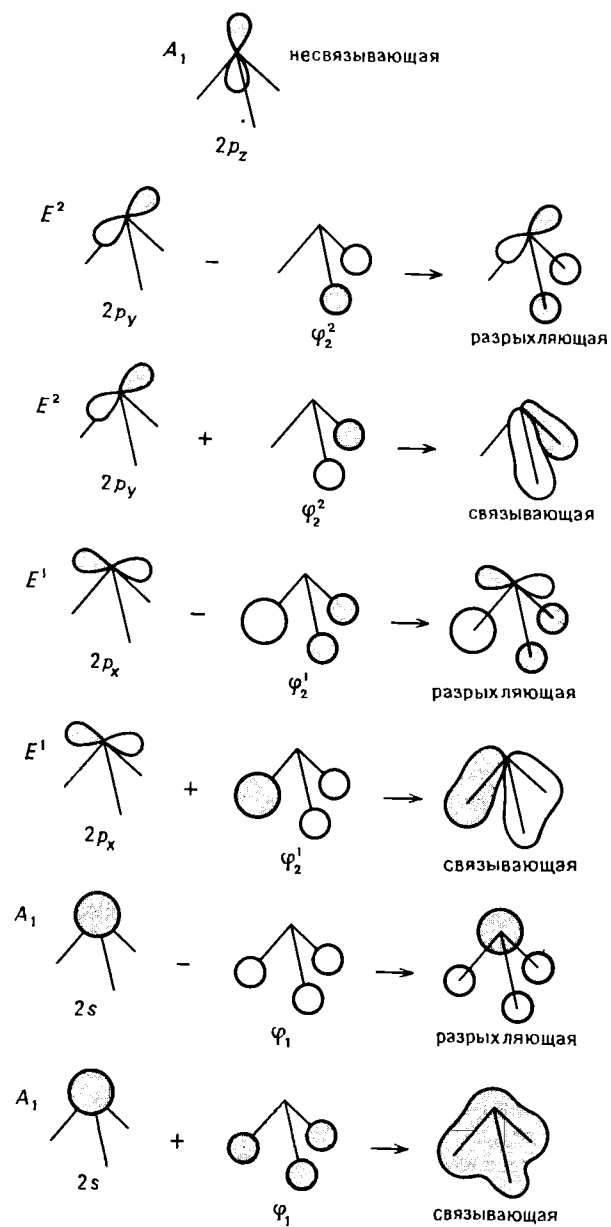


Рис. 6-26.
Построение МО для молекулы аммиака.

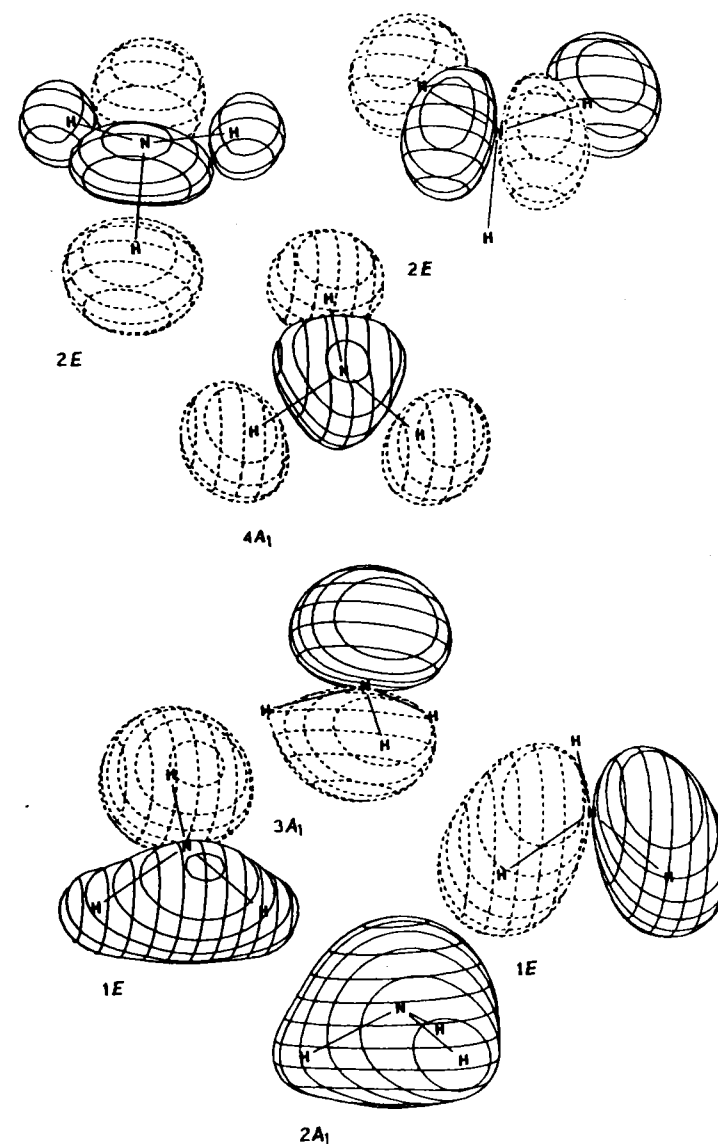


Рис. 6-27.
Контурные диаграммы МО для молекулы аммиака. Воспроизводится с разрешения авторов работы [12]. © 1973 Academic Press.

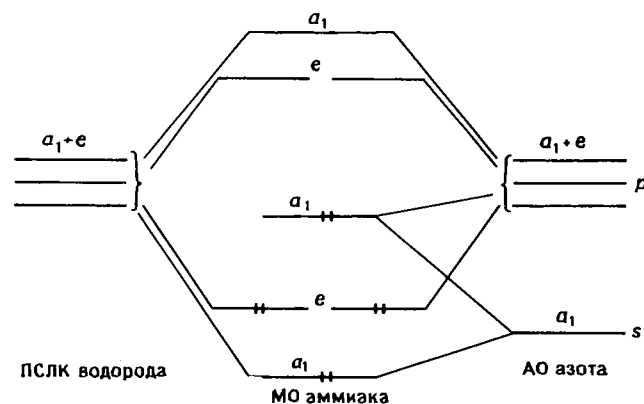


Рис. 6-28.
Качественная диаграмма МО для молекулы аммиака.

Таблица 6-7. Атомные орбитали молекулы аммиака, классифицированные согласно свойствам их симметрии

Орбитали N		Групповые орбитали N
A_1	s, p_z	Φ_1
E	(p_x, p_y)	Φ_2

Таблица 6-8. Таблица характеров для группы D_{6h}

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz) (x^2-y^2, xy)
E_{1g}	2	1	-1	2	0	0	2	1	-2	0	0	0		
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-2	0	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	(x, y)	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	2	0	0	0		
E_{2u}	2	-1	-1	-2	0	0	-2	1	2	0	0	0		

Эти представления можно привести, используя соответствующую формулу. Начнем с Φ_1 :

$$\begin{aligned}
 aA_{1g} &= (1/24)(1 \cdot 6 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + \\
 &\quad + 1 \cdot 0 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 6 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1) = \\
 &= (1/24)(6 + 6 + 6 + 6) = 24/24 = 1 \\
 aA_{2g} &= (1/24)(6 - 6 + 6 - 6) = 0 \\
 aB_{1g} &= (1/24)(6 + 6 - 6 - 6) = 0 \\
 aB_{2g} &= (1/24)(6 - 6 - 6 + 6) = 0 \\
 aE_{1g} &= (1/24)(12 - 12) = 0 \\
 aE_{2g} &= (1/24)(12 + 12) = 1 \\
 aA_{1u} &= (1/24)(6 + 6 - 6 - 6) = 0 \\
 aA_{2u} &= (1/24)(6 - 6 - 6 + 6) = 0 \\
 aB_{1u} &= (1/24)(6 + 6 + 6 + 6) = 1 \\
 aB_{2u} &= (1/24)(6 - 6 + 6 - 6) = 0 \\
 aE_{1u} &= (1/24)(12 + 12) = 1 \\
 aE_{2u} &= (1/24)(12 - 12) = 0
 \end{aligned}$$

Таким образом, первое представление сводится к следующим неприводимым представлениям:

$$\Gamma_{\Phi_1} = A_{1g} + E_{2g} + B_{1u} + E_{1u}$$

Без вывода дадим результаты для трех других приведений:

$$\Gamma_{\Phi_2} = A_{1g} + E_{2g} + B_{1u} + E_{1u}$$

$$\Gamma_{\Phi_3} = A_{1g} + A_{2g} + 2E_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_{1u}$$

$$\Gamma_{\Phi_4} = B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$$

Как и в случае молекулы аммиака, введем сходное упрощение, прежде чем строить ПСЛК с помощью оператора проецирования. Воспользуемся подгруппой C_6 вместо точечной группы D_{6h} . Таблица характеров для C_6 сведена в табл. 6-9. Опять в случае представления E появляются комплексные характеры. Их можно превратить в действительные числа способом, подробно рассмотренным ранее. Символы ϵ и ϵ^* задаются выражениями

Таблица 6-9. Таблица характеров для группы C_6

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & -\epsilon^* & -1 & -\epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$						(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -\epsilon & 1 & -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$ $\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon & -\epsilon^* & 1 & -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$							$(x^2 - y^2, xy)$

$$\varepsilon = \cos 2\pi/6 + i \sin 2\pi/6 = \cos 60^\circ + i \sin 60^\circ = 1/2 + i\sqrt{3}/2$$

$$\varepsilon^* = \cos 2\pi/6 - i \sin 2\pi/6 = \cos 60^\circ - i \sin 60^\circ = 1/2 - i\sqrt{3}/2$$

Подставляя их в представление E_1 , получим

$$E_1 = \begin{Bmatrix} 1 & 1/2 + i\sqrt{3}/2 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 & -1 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 & 1/2 - i\sqrt{3}/2 \\ 1 & 1/2 - i\sqrt{3}/2 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 & -1 & -1/2 + i\sqrt{3}/2 & 1/2 + i\sqrt{3}/2 \end{Bmatrix} \quad (a)$$

Новая линейная комбинация получается сложением (a) и (б):

$$\begin{matrix} 2 & 1 & -1 & -2 & -1 & 1 \end{matrix}$$

Вычитая (б) из (a), имеем

$$\begin{matrix} 0 & i\sqrt{3} & i\sqrt{3} & 0 & -i\sqrt{3} & -i\sqrt{3} \end{matrix} \quad (b)$$

Наконец, деля (b) на $i\sqrt{3}$, приходим к

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 \end{matrix}$$

Представление E_2 можно преобразовать аналогичным образом. Таблица характеров для C_6 , состоящая из действительных чисел, приводится в табл. 6-10.

В бензоле имеется 30 молекулярных орбиталей. Здесь будут рассмотрены только некоторые из них. Для читателя было бы хорошим упражнением, следуя описанной процедуре, вывести остальные МО. В табл. 6-11 даны ПСЛК, систематизированные по симметрии. Анализ этой таблицы показывает, что первые три групповые орбитали имеют общее неприводимое представление, поэтому они могут быть скомбинированы вместе. Поскольку они объединяют 24 атомные орбитали, получится столько же и МО. Так как каждая связывающая МО имеет в качестве напарника разрыхляющую орбиталь, то, таким образом, будет 12 связывающих и 12 разрыхляющих МО. Первые из них относятся к σ -орбиталям бензола, поскольку в этой молекуле есть шесть связей С—С и шесть связей С—Н. Четвертая группа орбиталей не принадлежит к какому-либо неприводимому представлению, общему с

Таблица 6-10. Действительные значения характеров для группы C_6

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	{ 2	1	-1	-2	-1	1 }
	{ 0	1	1	0	-1	-1 }
E_2	{ 2	-1	-1	2	-1	-1 }
	{ 0	1	-1	0	1	-1 }

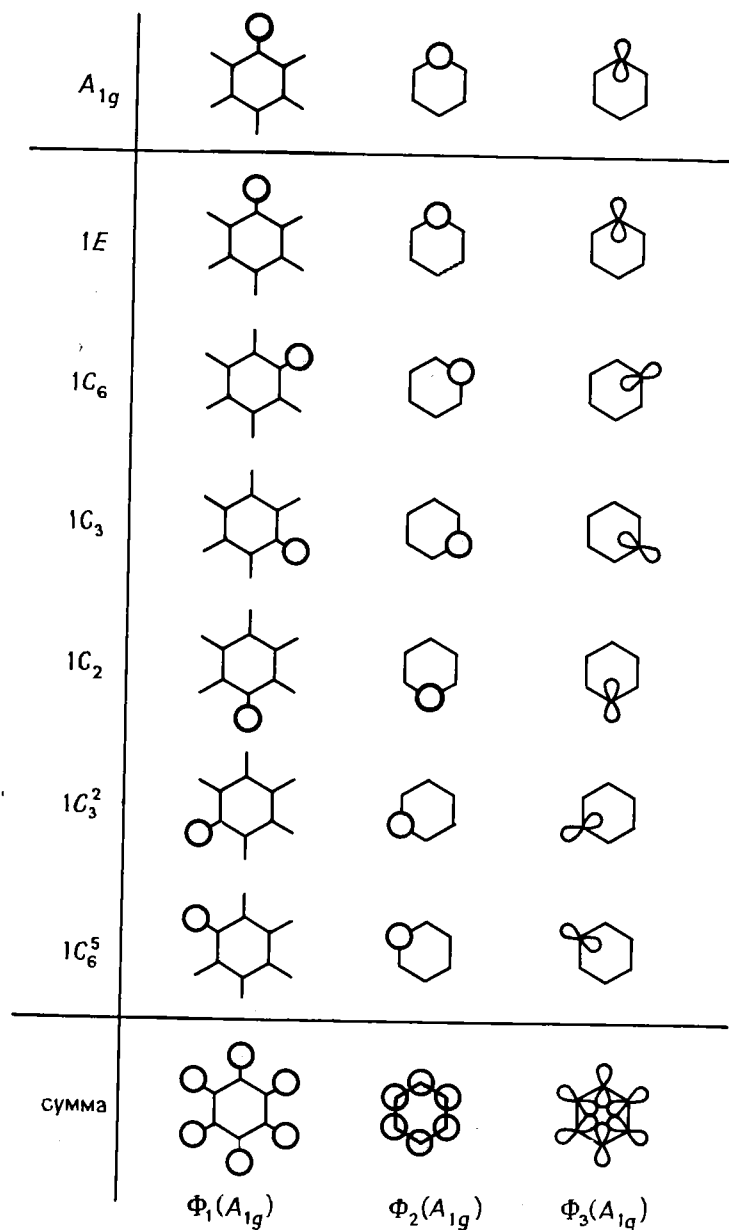


Рис. 6-29.

Построение групповых орбиталей симметрии A_{1g} для молекулы бензола.

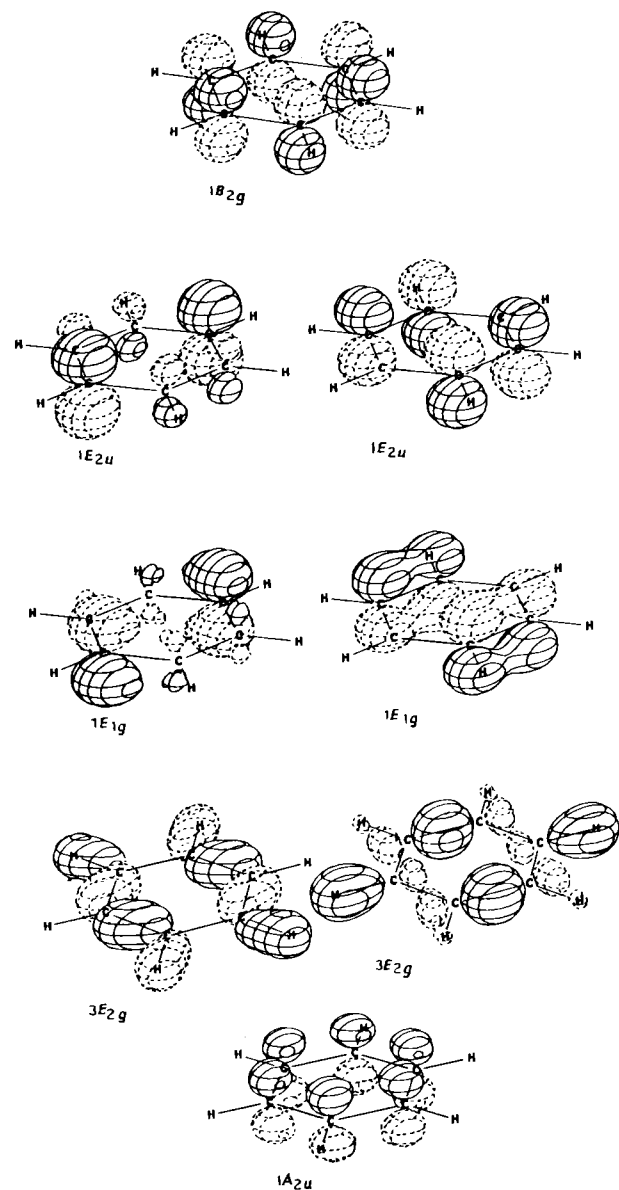
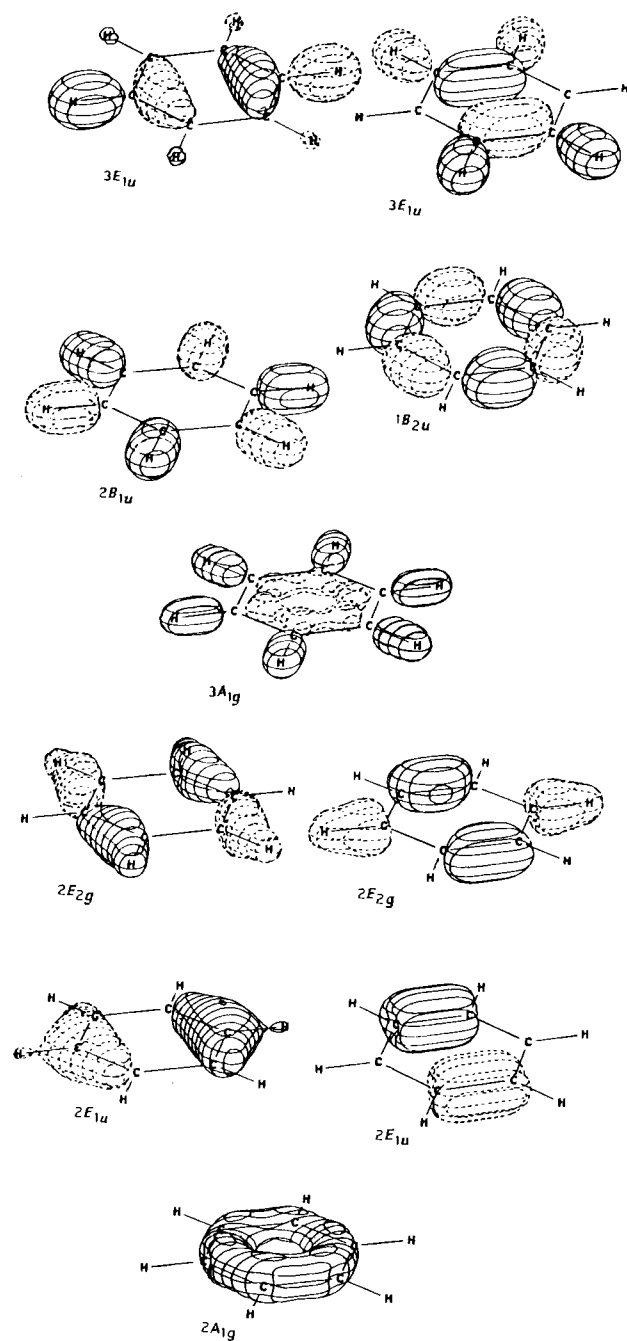


Рис. 6-30.

Контурные диаграммы некоторых связывающих σ - и π -орбиталей для молекулы бензола. Воспроизводится с разрешения авторов работы [12]. © 1973 Academic Press.

Таблица 6-11. Симметрия различных групповых орбиталей молекулы бензола

	Φ_1 Групповая орбиталь H	Φ_2 Групповая орбиталь C(2s)	Φ_3 Групповая орбиталь C(2p _x , 2p _y)	Φ_4 Групповая орбиталь C(2p _z)
A_{1g}	+	+	+	
A_{2g}			+	
B_{1g}				
B_{2g}				+
E_{1g}				+
E_{2g}	+	+	++	
A_{1u}				+
A_{2u}				
B_{1u}	+	+	+	
B_{2u}			+	
E_{1u}	+	+	++	
E_{2u}				+

тремя другими, поэтому эти орбитали не будут с ними смешиваться. Это представление соответствует π -орбиталям бензола.

Теперь построим некоторые из σ -орбиталей бензола, которые, например, имеют симметрию A_{1g} , B_{1u} , B_{2u} и E_{1u} . Полносимметричное представление A_{1g} встречается здесь трижды (в Φ_1 , Φ_2 и Φ_3). Два представления A_{1g} можно скомбинировать в МО, а третье уже само является МО. Эти три ПСЛК можно построить с помощью оператора проектирования, что наглядно показано на рис. 6-29. Формы этих групповых орбиталей таковы, что $\Phi_2(A_{1g})$ сама является МО (это σ -связи C—C; см. соответствующую орбиталь $2A_{1g}$ на контурной диаграмме рис. 6-30), а две другие групповые орбитали могут быть преобразованы в молекулярные (рис. 6-31). Контурная диаграмма связывающей МО ($3A_{1g}$) показана на рис. 6-30.

Следующая МО имеет симметрию B_{1u} . Это неприводимое представление также встречается в Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 . На сей раз возьмем групповые орбитали Φ_1 и Φ_2 и скомбинируем их в МО:

$$\hat{P}^{B_{1u}} s_1 \approx 1 \cdot E \cdot s_1 + (-1) \cdot C_6 \cdot s_1 + 1 \cdot C_3 \cdot s_1 + (-1) \cdot C_2 \cdot s_1 + 1 \cdot C_3^2 \cdot s_1 + (-1) \cdot C_6^5 \cdot s_1 = s_1 - s_2 + s_3 - s_4 + s_5 - s_6$$

Схематически это имеет вид

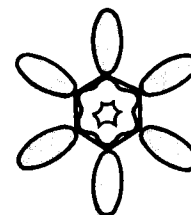
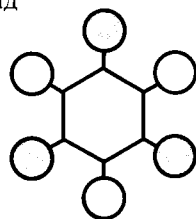
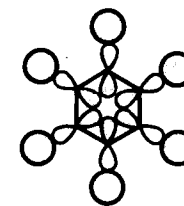
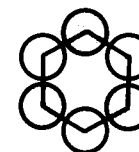
 $\Phi_1(A_{1g}) + \Phi_3(A_{1g})$  $\Phi_1(A_{1g}) - \Phi_3(A_{1g})$

Рис. 6-31.

Связывающая и разрыхляющая групповые орбитали симметрии A_{1g} для молекулы бензола.

ПСЛК от Φ_2 симметрии B_{1u} , т. е. групповая орбиталь шести 2s-орбиталей атомов углерода, имеет сходную форму:

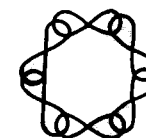


Симметризованные комбинации из Φ_1 и Φ_2 дают связывающую и разрыхляющую комбинации (рис. 6-32). На рис. 6-30 орбиталь $2B_{1u}$ соответствует контурной диаграмме связывающей МО.

Поскольку среди ПСЛК имеется только одна орбиталь с симметрией $2B_{1u}$ и ею является Φ_3 , она сама уже будет выступать в роли МО. Построим ее:

$$\hat{P}^{B_{2u}} p_y(C_1) \approx 1 \cdot E \cdot p_{y1} + (-1) \cdot C_6 \cdot p_{y1} + 1 \cdot C_3 \cdot p_{y1} + (-1) \cdot C_2 \cdot p_{y1} + 1 \cdot C_3^2 \cdot p_{y1} + (-1) \cdot C_6^5 \cdot p_{y1} = p_{y1} - p_{y2} + p_{y3} - p_{y4} + p_{y5} - p_{y6}$$

Эта орбиталь имеет вид



Сравните ее с орбиталью $1B_{2u}$ (рис. 6-30).

Здесь мы рассмотрим две из четырех дважды вырожденных ПСЛК симметрии E_{1u} , это будет Φ_1 и одна из двух ПСЛК Φ_3 симметрии E_{1u} .

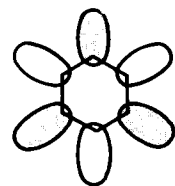
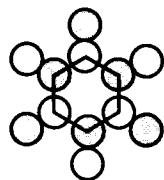

 $\Phi_1(B_{1u}) + \Phi_2(B_{1u})$

 $\Phi_1(B_{1u}) - \Phi_2(B_{1u})$

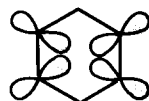
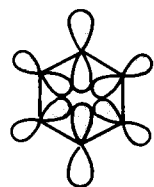
Рис. 6-32.

Связывающая и разрыхляющая групповые орбитали симметрии B_{1u} для молекулы бензола.

Построение обеих вырожденных орбиталей Φ_1 симметрии E_{1u} показано на рис. 6-33. Левая и правая колонки относятся к каждой из орбиталей. Применение другого метода к p_x -составляющим групповой орбитали Φ_3 дает

$$\begin{aligned} \hat{P}E_{1u}p_x(C_1) &\approx 2 \cdot E \cdot p_{x1} + 1 \cdot C_6 \cdot p_{x1} + (-1) \cdot C_3 \cdot p_{x1} + (-2) \cdot C_2 \cdot p_{x1} + \\ &+ (-1) \cdot C_3^2 \cdot p_{x1} + 1 \cdot C_6^5 \cdot p_{x1} = 2p_{x1} + p_{x2} - p_{x3} - 2p_{x4} - p_{x5} + p_{x6} \\ \hat{P}E_{1u}p_x(C_1) &\approx 0 \cdot E \cdot p_{x1} + 1 \cdot C_6 \cdot p_{x1} + 1 \cdot C_3 \cdot p_{x1} + 0 \cdot C_2 \cdot p_{x1} + \\ &+ (-1) \cdot C_3^2 \cdot p_{x1} + (-1) \cdot C_6^5 \cdot p_{x1} = p_{x2} + p_{x3} - p_{x4} - p_{x5} \end{aligned}$$

Групповая орбиталь Φ_3 симметрии E_{1u} имеет форму



Комбинация дважды вырожденных групповых орбиталей Φ_1 и Φ_3 дает связывающую и разрыхляющую МО, показанные на рис. 6-34. Картина химических связей видна на орбитали $3E_{1u}$, изображенной на рис. 6-30.

Две дважды вырожденные и две невырожденные комбинации самой групповой орбитали Φ_4 образуют π -орбитали бензола. Все они показаны ниже.

Орбиталь симметрии A_{2u} соответствует полностью симметричному представлению подгруппы C_6 , поэтому ее форму можно записать даже без применения оператора проектирования:

$$\Phi_4(A_{2u}) = p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6}$$

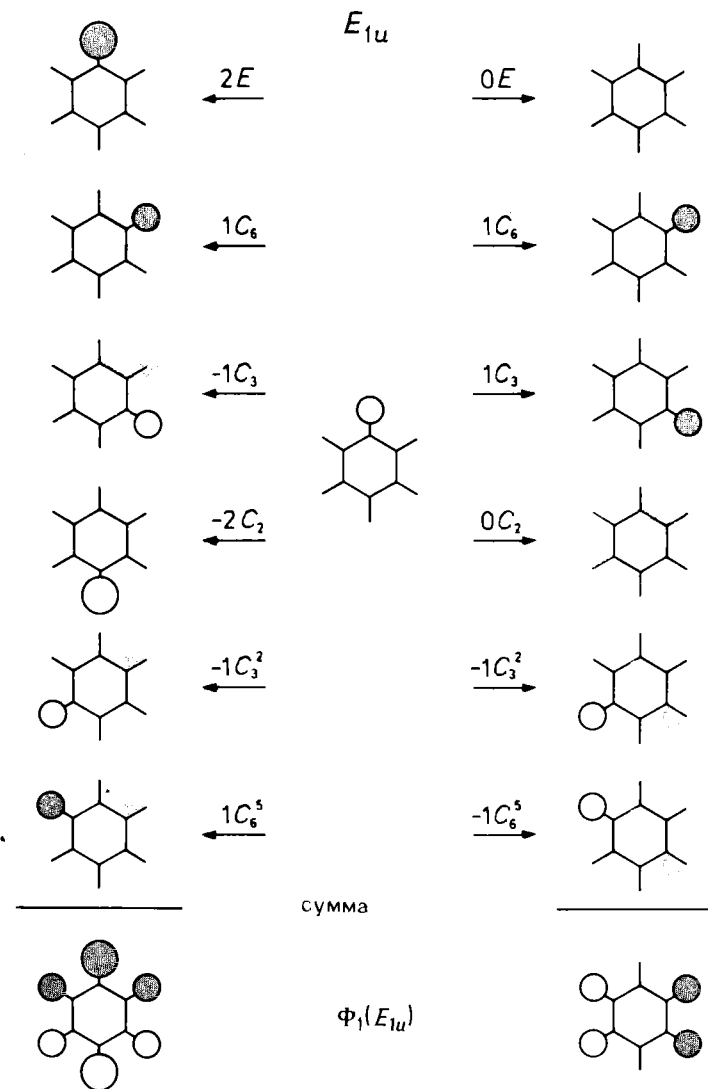
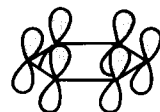


Рис. 6-33.

Построение двух групповых орбиталей симметрии E_{1u} , составленных из атомных орбиталей водорода в молекуле бензола.

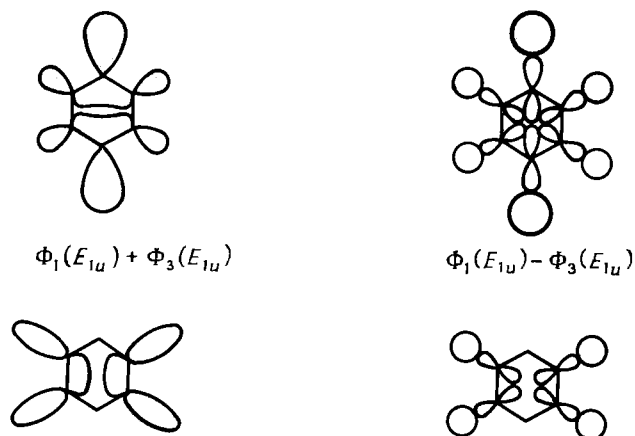
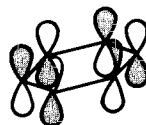


Рис. 6-34.
Комбинация орбиталей Φ_1 и Φ_3 симметрии E_{1u} в молекуле бензола.

Орбиталь симметрии B_{2g} получается действием оператора проектирования:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{B_{2g}} p_z(C_1) &\approx 1 \cdot E \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_6 \cdot p_{z1} + 1 \cdot C_3 \cdot p_{z1} + \\ &+ (-1) \cdot C_2 \cdot p_{z1} + 1 \cdot C_3^2 \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_6^5 \cdot p_{z1} = \\ &= p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} - p_{z6} \end{aligned}$$



На рис. 6-35 показано, как строятся две ПСЛК симметрии E_{1g} . Наконец, запишем две орбитали симметрии E_{2u} :

$$\begin{aligned} \hat{P}^{E_{2u}^1} p_z(C_1) &\approx 2 \cdot E \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_6 \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_3 \cdot p_{z1} + 2 \cdot C_2 \cdot p_{z1} + \\ &+ (-1) \cdot C_3^2 \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_6^5 \cdot p_{z1} = 2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} + 2p_{z4} - p_{z5} - p_{z6} \\ \hat{P}^{E_{2u}^2} p_z(C_1) &\approx 0 \cdot E \cdot p_{z1} + 1 \cdot C_6 \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_3 \cdot p_{z1} + \\ &+ 0 \cdot C_2 \cdot p_{z1} + 1 \cdot C_3^2 \cdot p_{z1} + (-1) \cdot C_6^5 \cdot p_{z1} = \\ &= p_{z2} - p_{z3} + p_{z5} - p_{z6} \end{aligned}$$

Они имеют формы

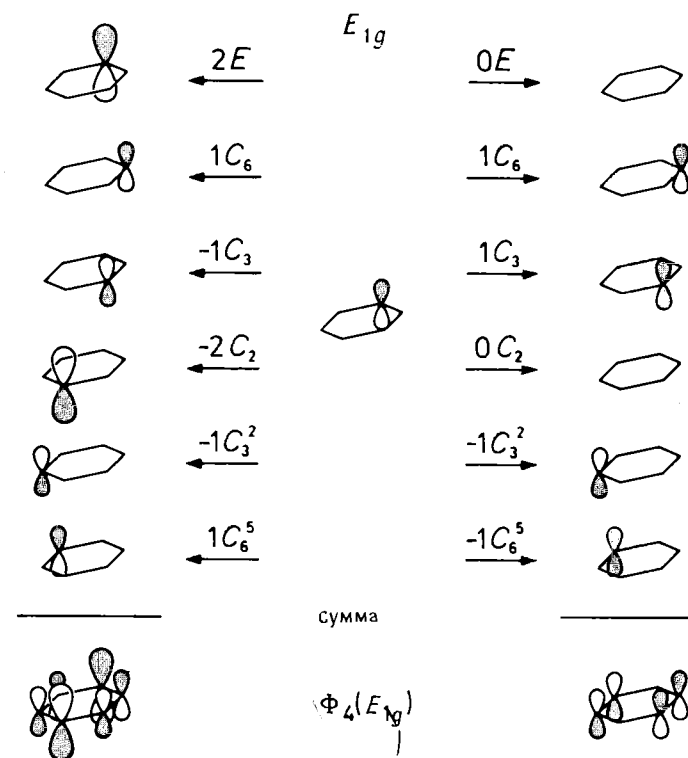


Рис. 6-35.

Две групповые орбитали симметрии E_{1g} , образованные из углеродных $2p_z$ -орбиталей в молекуле бензола.

Сравните эти ПСЛК с орбиталью $1E_{2u}$ на контурной диаграмме (рис. 6-30). На рис. 6-36 показаны относительные энергии π -орбиталей бензола.

6.3.3.3. Выводы о построении МО. Этапы построения МО можно суммировать следующим образом:

1. Установить симметрию молекулы.
2. Выписать все АО, которые используются для построения МО.
3. Выяснить, имеет ли молекула центральный атом. Если имеет, то уточнить по таблице характеров неприводимые представления, к которым принадлежат его орбитали. Если в молекуле нет центрального атома, то нужно перейти к следующему пункту.
4. Построить групповые орбитали (ПСЛК) из АО одинаковых атомов.
5. Использовать эти орбитали в качестве базиса для представлений точечной группы.

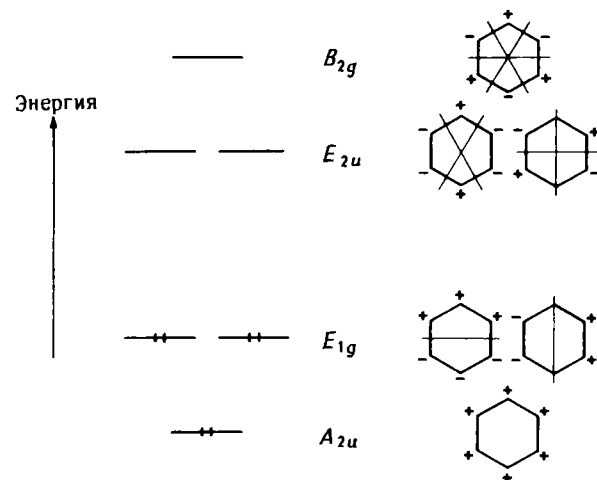


Рис. 6-36.
Относительные энергии π -орбиталей бензола.

6. Свести эти представления к неприводимым составляющим.
7. Применить оператор проектирования к АО для каждого из этих неприводимых представлений, чтобы получить формы ПСЛК.
8. Эти ПСЛК либо сами могут быть МО, либо их можно скомбинировать с другими ПСЛК или с орбиталями центрального атома одинаковой симметрии. Каждая из таких комбинаций даст одну связывающую и одну разрыхляющую МО той же симметрии.
9. Мы везде пренебрегали нормировкой функций, однако ПСЛК необходимо должным образом нормировать во всех расчетах [4]. Это можно осуществить в конце построения ПСЛК, т. е. после п. 7 в нашем списке.

6.4. Влияние симметрии окружающей среды

Симметрия играет главную роль в двух методах, которые широко и с успехом применяются в химии. Имеется в виду теория кристаллического поля и теория поля лигандов в координационной химии. Эта тема подробнейшим образом рассматривается в существующих учебниках и монографиях по координационной химии, поэтому наше изложение будет очень кратким. Бете [13] показал, что вырожденное электронное состояние катиона расщепляется в кристаллическом поле на неэквивалентные состояния. Происходящие изменения целиком зависят от симметрии кристаллической решетки.

Первоначальная работа Бете относилась к ионным кристаллам, но сама концепция нашла более широкое применение. Когда атом или ион попадает в окружение лигандов, симметрия их расположения будет оказывать влияние на распределение электронной плотности в атоме или ионе. Исходная сферическая симметрия атомных орбиталей теряется, и возникает симметрия, «наведенная» присутствием лигандов. Как следствие обычного понижения симметрии, степень вырождения также уменьшается.

В свободном атоме s -электроны уже невырождены, поэтому степень их вырождения не меняется. Они всегда принадлежат к полносимметричному неприводимому представлению группы симметрии. В отличие от этого степень вырождения p - и d -орбиталей равна трем и пяти соответственно. Чтобы определить, каково будет их расщепление в определенной точечной группе, нужно использовать их в качестве базиса для нахождения представления группы. На практике это сводится к тому, чтобы найти в таблице характеров для точечной группы те неприводимые представления, к которым принадлежат рассматриваемые орбитали. Сами орбитали и их подстрочные индексы всегда принадлежат к одному неприводимому представлению. В табл. 6-12 показано, как происходит расщепление различных орбиталей в зависимости от симметрии окружающей среды. Если симметрия окружения убывает, то расщепление орбиталей увеличивается. Так, например, в поле с симметрией C_{2v} все атомные орбитали расщепляются на невырожденные компоненты. Это и неудивительно, поскольку таблица характеров для C_{2v} состоит только из одномерных неприводимых представлений. Этот результат непосредственно показывает, что в данной точечной группе не имеется вырожденных энергетических уровней, о чем специально подчеркивалось в гл. 4 при обсуждении неприводимых представлений.

Симметрия расположения лигандов дает нам важную, но ограниченную информацию о расщеплении орбиталей. Например, как октаэдрическое, так и кубическое расположение лигандов, принадлежащее к

Таблица 6-12. Расщепление атомных орбиталей в окружении различной симметрии

	s	p	d
O_h	a_{1g}	t_{1u}	$e_g + t_{2g}$
T_d	a_1	t_2	$e + t_2$
$D_{\infty h}$	σ_g	$\sigma_u + \pi_u$	$\sigma_g + \pi_g + \Delta_g$
D_{4d}	a_1	$b_2 + e_1$	$a_1 + e_2 + e_3$
D_{4h}	a_{1g}	$a_{2u} + e_u$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$
C_{4v}	a_1	$a_1 + e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
C_{2v}	a_1	$a_1 + b_1 + b_2$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$

точечной группе O_h , приведет к расщеплению d -орбиталей центрального атома на пару уровней с двух- и трехкратным вырождением. Однако у нас нет никаких сведений об относительных энергиях этих двух совокупностей вырожденных орбиталей.

Проблемой нахождения относительных энергий занимается теория кристаллического поля. В рамках этой теории рассматривается отталкивание между лигандами и атомными орбиталями центрального атома. Поясним это на примере октаэдрической молекулы (рис. 6-37), сравнив положение одной орбитали e_g (например, $d_{x^2-y^2}$) и одной орбитали t_{2g} (например, d_{yz}). Рассматривать остальные орбитали нет необходимости, так как их энергии равны энергиям e_g - или t_{2g} -орбиталей. Лепестки орбитали $d_{x^2-y^2}$ направлены к лигандам, поэтому электростатическое отталкивание дестабилизирует орбитали этого типа и их энергия возрастет. В отличие от этого d_{yz} -орбиталь направлена в пространство между лигандами. С энергетической точки зрения это более выгодное положение, и энергия этих орбиталей понизится. Рассмотрим теперь кубическое расположение лигандов (рис. 6-38). Как можно заметить, орбиталь d_{yz} по отношению к лигандам находится в

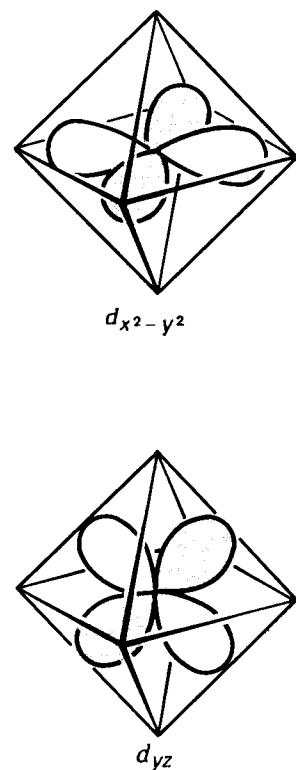


Рис. 6-37.
Ориентация d -орбиталей различной симметрии в октаэдрическом окружении.

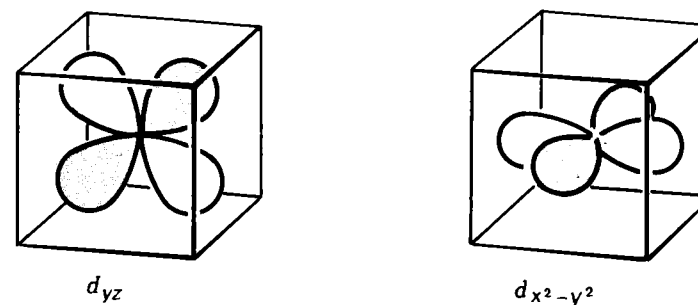


Рис. 6-38.
Ориентация d -орбиталей различной симметрии в кубическом окружении.

менее выгодном положении, чем орбиталь $d_{x^2-y^2}$, поэтому их относительные энергии поменяются местами (рис. 6-39). На рис. 6-40 показаны некоторые другие типичные расщепления орбиталей и соответствующие изменения относительных энергий.

Предсказание структурных изменений. Теория кристаллического поля часто используется для объяснения и даже для предсказания изменений в строении и химическом поведении. Хорошо известным примером является изменение ионных радиусов переходных металлов в октаэдрическом окружении [14] (кривая А на рис. 6-41). Штриховая линия соединяет точки для Ca–Mn–Zn, т.е. для атомов, имеющих сферически-симметричное распределение d -электронов. Поскольку экранирование одного d -электрона другим не является идеальным, в этом ряду

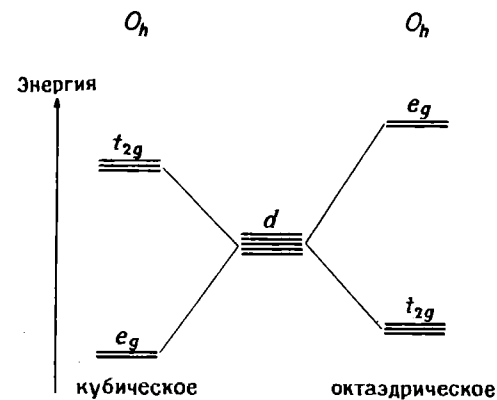


Рис. 6-39.
Относительные энергии d -орбиталей при октаэдрическом и кубическом расположении лигандов.

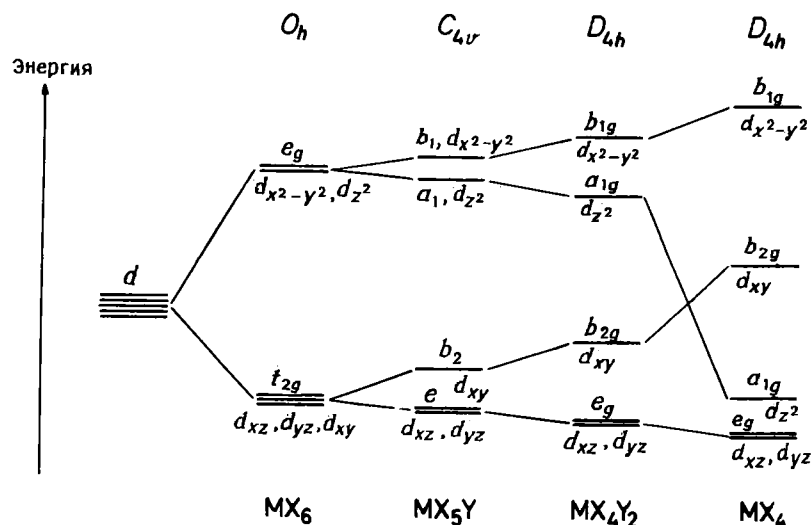


Рис. 6-40.
Расщепление d -орбиталей в зависимости от симметрии расположения лигандов.

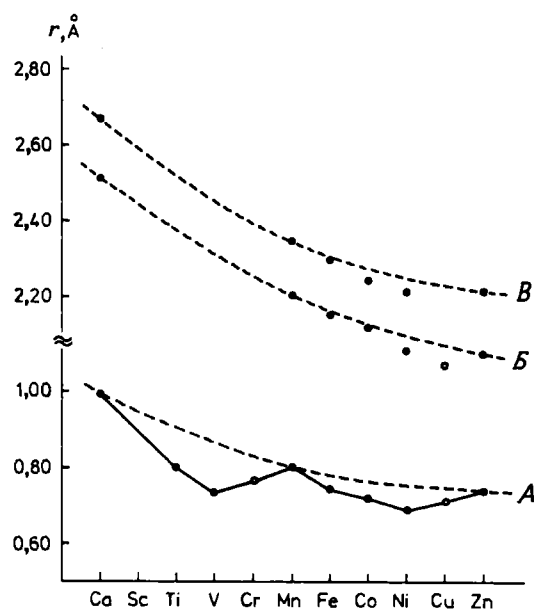


Рис. 6-41.
Изменение октаэдрических ионных радиусов [14] (кривая А), а также длин связей переходный металл-галоген в дихлоридах [15] (кривая В) и дибромидов (кривая В).

нужно ожидать сокращения ионных радиусов. Эта мысль сама по себе объясняет только постепенное убывание радиусов, однако ионные радиусы всех атомов оказываются меньше, чем ожидается из интерполяционной кривой от Са до Zn через Mn. Хорошо известно, что причина этого явления кроется в неравномерном распределении d -электронов в пространстве вокруг ядра. В октаэдрическом окружении d -орбитали расщепляются на две орбитали с симметрией t_{2g} и e_g . Постепенно добавляемые электроны занимают t_{2g} -орбитали в Sc^{2+} , Ti^{2+} и V^{2+} , а также в Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , если говорить только о высоко-спиновых конфигурациях. Поскольку эти орбитали не направлены к лигандам, степень их экранирования от положительно заряженного атомного остова уменьшается вместе с ионным радиусом. Четвертый электрон в Cr^{2+} , как и девятый в Cu^{2+} , занимает орбитали симметрии e_g . При этом степень экранирования несколько увеличивается, и поэтому происходит относительно меньшее убывание ионного радиуса.

Аналогично, привлекая соображения симметрии, было дано объяснение изменениям длин связей в дигалогенидах переходных металлов [15]. Кривая В на рис. 6-41 соответствует экспериментальным длинам связей, измеренным в газовой фазе для дихлоридов переходных металлов [16]. Величина для $CuCl_2$ заимствована из результатов квантово-химических вычислений [17]. Кривая В показывает соответствующие изменения для дибромидов. Штриховые линии опять соединяют точки для атомов, имеющих сферически-симметричное распределение электронов.

Наблюдаемое укорочение длин связей с ростом атомного номера проявляется даже заметнее, чем изменение ионных радиусов. Разница в наклоне этих кривых может быть обусловлена различием в координационных числах. Координационное число в дигалогенидах меньше, чем в октаэдрических комплексах. Вандерваальсово отталкивание между лигандами препятствует притяжению к центральному атому в октаэдрическом окружении и может частично компенсировать неидеальное экранирование. В отличие от этого вандерваальсово отталкивание между лигандами, видимо, имеет ничтожно малое влияние на длины связей металл-галоген в дигалогенидах.

Еще больший интерес представляет степень отклонения экспериментальных данных от гладких кривых. Здесь объяснение можно искать в рассмотрении симметрии молекул, т. е. в симметрии «поля лигандов». Если считать, что эти молекулы линейны, то расщепление d -орбиталей в них будет отличаться от случая октаэдрического окружения. На рис. 6-42 изображены два различных случая орбитальных расщеплений. Если дигалогениды имеют симметрию $D_{\infty h}$, то только орбиталь d_{z^2} направлена к лигандам. Поскольку с энергетической точки зрения она является наименее выгодной, эта орбиталь будет заполняться в последнюю очередь только пятым и десятым электронами. Таким образом, наименьшее экранирование должно быть для четырех и девяти электронов. По этой причине максимальные отклонения от плавной линии

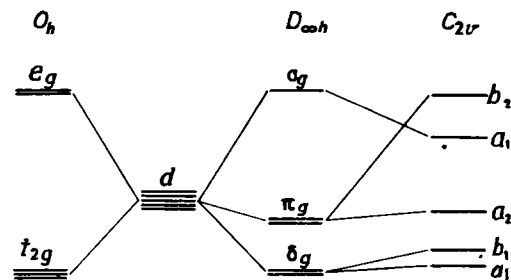


Рис. 6-42.

Расщепление d -орбиталей в зависимости от симметрии расположения лигандов: октаэдрическая (O_h), линейная ($D_{\infty h}$) и C_{2v} .

Ca–Mn–Zn следует ожидать для длин связей в CrCl_2 и CuCl_2 .

Эти соображения [15] верны при условии линейности дигалогенидов переходных металлов. Согласно различным экспериментальным данным [16, 18–21], это допущение справедливо для дигалогенидов марганца, железа, кобальта и никеля. Неэмпирический расчет для CuCl_2 [17] также предлагает для этой молекулы линейную структуру. В течение длительного времени линейное строение предполагалось и для дигалогенидов начальных переходных элементов [20, 21]. Однако недавно появились новые экспериментальные данные, указывающие на то, что молекулы VCl_2 и CrCl_2 сильно изогнуты [22]. В таком случае их симметрия есть C_{2v} и расщепление d -орбиталей отличается от случая с линейным окружением (рис. 6-42). Относительные энергии орбиталей невозможно предсказать на основе таких качественных рассуждений для нелинейного случая. Тот порядок, который показан на рисунке, заимствован из результатов квантовохимического расчета [23]. Оценка длин связей в линейных молекулах, конечно, теряет свою значимость для VCl_2 и CrCl_2 , так как они изогнуты.

6.5. Эффект Яна – Теллера

«Довольно парадоксально, что симметрия играет важную роль в понимании ... эффекта Яна – Теллера, сама природа которого состоит в разрушении симметрии» [24]. Согласно своей первоначальной формулировке, эффект Яна – Теллера [25] состоит в следующем: нелинейное симметричное расположение ядер в вырожденном электронном состоянии неустойчиво и искажается, тем самым теряя свое электронное вырождение до тех пор, пока не будет достигнуто невырожденное основное состояние. Эта формулировка указывает на сильную связь эффекта Яна – Теллера с орбитальным расщеплением и в общем виде на

связь симметрии с электронной структурой, что обсуждалось в предыдущих разделах.

Только молекулы с частично заполненными орбиталями проявляют ян-теллеровские искажения. Как отмечалось в разд. 6.3.2, основное электронное состояние молекул с заполненными орбиталями всегда полностью симметрично и поэтому не может быть вырожденным. Поскольку переходные металлы имеют частично заполненные d - и f -орбитали, их соединения могут быть системами Яна – Теллера.

Рассмотрим пример, взятый из хорошо изученных соединений меди (см. [14]). Допустим, что ион Cu^{2+} , имеющий электронную конфигурацию d^9 , окружен шестью заместителями, находящимися в вершинах октаэдра. Мы уже знаем (табл. 6-12 и рис. 6-40), что октаэдрическое окружение расщепляет d -орбитали на два уровня с трехкратным (t_{2g}) и двукратным (e_g) вырождением. Для иона Cu^{2+} возможна единственная электронная конфигурация $t_{2g}^6 e_g^3$.

Теперь предположим, что из двух e_g -орбиталей d_{z^2} -орбиталь имеет два электрона, а $d_{x^2-y^2}$ только один. Таким образом, два лиганда, расположенные вдоль оси z , лучше экранированы от электростатического притяжения к центральному иону и отойдут от него дальше, чем остальные четыре лиганда, находящиеся в плоскости xy . Если же неспаренный электрон оставить на d_{z^2} -орбитали, то произойдет обратное. В обоих случаях октаэдр испытывает тетрагональное искажение вдоль оси z : в первом случае путем растяжения, а во втором – путем сжатия. Первоначальная симметрия O_h понижается до D_{4h} . Расщепление орбиталей в обоих случаях пояснено в табл. 6-12, а также схематически показано ниже:

$$\begin{array}{lll}
 O_h & \rightarrow & D_{4h} \\
 e_g & \rightarrow & a_{1g} + b_{1g} \\
 (d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) & \rightarrow & (d_{z^2}) \quad (d_{x^2-y^2}) \\
 t_{2g} & \rightarrow & e_g + b_{2g} \\
 (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) & \rightarrow & (d_{xz}, d_{yz}) \quad (d_{xy})
 \end{array}$$

Рис. 6-43 иллюстрирует тетрагональное растяжение и сжатие октаэдра. Для иона Cu^{2+} относительные энергии орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ зависят от местонахождения неспаренного электрона.

Рассмотрим теперь качественную диаграмму расщепления t_{2g} -орбиталей. Если лиганды несколько удалены в направлении оси z , то их взаимодействие с орбиталями d_{xz} и d_{yz} уменьшается; то же самое можно сказать и об их энергии, если сравнивать с энергией d_{xy} -орбитали. Все это схематически показано в левой части рис. 6-43. Тетрагональное сжатие, приводимое в правой части рисунка, объясняется сходным образом.

Расщепление d -орбиталей (см. рис. 6-43) демонстрирует справедливость «правила центра тяжести». Одна из e_g -орбиталей поднимается по энергии настолько, насколько вторая опускается. Из t_{2g} -орбиталей двукратно вырожденная пара повышает (или понижает) свою энергию наполовину от той величины, на которую понижается (или повышается)

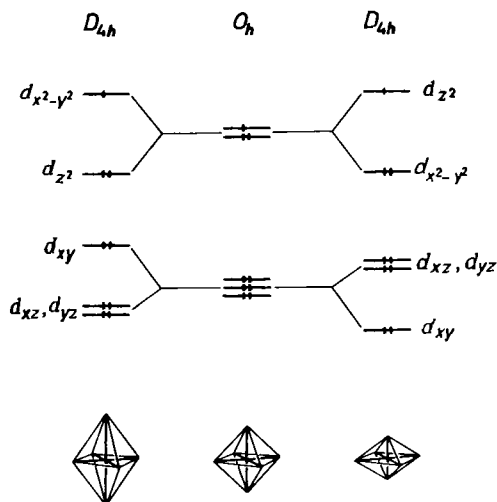


Рис. 6-43.

Тетрагональные искажения в конфигурации правильного октаэдра иона d^9 .

энергия невырожденной орбитали. Таким образом, для соединений Cu(II) расщепление целиком заполненных t_{2g} -орбиталей почти не приносит выигрыша в энергии. То же самое справедливо и для всех симметрично занятых вырожденных орбиталей, таких, как t_{2g}^3 , e_g^4 или e_g^2 . В противоположность этому занятость e_g -орбиталей в ионе Cu^{2+} несимметрична, поскольку два электрона понижают свою энергию и только один повышает, откуда и возникает чистый выигрыш в энергии. Этот выигрыш и есть энергия стабилизации Яна–Теллера.

Вышеприведенный пример относился к октаэдрической конфигурации. Этот эффект проявляется и в других высокосимметричных системах, например в тетраэдрическом окружении. Подробнее об этом см., например, в [26–28].

Эффект Яна–Теллера увеличивает структурное разнообразие соединений Cu(II) [29]. Например, большинство октаэдрических комплексов Cu^{2+} имеет тетрагонально-искаженную вытянутую форму. Как фторид, так и хлорид меди в кристалле характеризуются четырьмя короткими и двумя длинными связями медь–галоген: 1,93 и 2,27, а также 2,30 и 2,95 Å соответственно [29].

Плоский квадрат можно рассматривать в качестве предельного случая растянутой октаэдрической конфигурации. Четыре атома кислорода удалены от атома меди на 1,96 Å, образуя квадратную конфигурацию в кристалле оксида меди; остальные два ближайших атома кислорода уже находятся на расстоянии 2,78 Å. Соотношение этих двух расстояний намного превышает величины, характерные для обычных

искаженных октаэдрических конфигураций [29].

Тетрагональное сжатие относительно центрального иона Cu^{2+} встречается гораздо реже. Примером может служить K_2CuF_4 с двумя короткими (1,95 Å) и четырьмя длинными (2,08 Å) связями Cu–F [29].

Известны также многочисленные случаи, когда экспериментальное исследование не подтвердило наличия эффекта Яна–Теллера. Например, не замечено искажения структуры правильного октаэдра в нескольких хелатных соединениях Cu(II) , а также в соединениях, содержащих ион $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (см. книгу [30] и литературу в ней).

И. Б. Берсукер [27, 28] показал, что для понимания подобных явлений требуется более детальное и глубокое рассмотрение. Здесь нам хотелось бы отразить по крайней мере смысл этих идей. В системах, не находящихся под внешним воздействием, ян-теллеровские искажения динамичны по своей природе. Это означает, что в таких системах существуют много искаженных структур, находящихся в минимумах энергии. Обнаружим ли в эксперименте такой динамический эффект Яна–Теллера, зависит от соотношения шкалы времени того физического метода, который используется для изучения, и среднего времени жизни искаженной конфигурации. Если время измерения больше среднего времени жизни искаженной конфигурации, то будет зарегистрирована только усредненная структура, соответствующая неискаженной высокосимметричной конфигурации. Характеристические времена используемых физических методов сильно различаются, поэтому структура может выглядеть искаженной в одном методе исследования и неискаженной в другом.

Статический эффект Яна–Теллера наблюдается только в присутствии внешнего воздействия. И. Б. Берсукер [28] специально подчеркивает эту точку зрения, поскольку в литературе часто встречаются противоположные утверждения. Согласно критикуемому утверждению, эффект не ожидается в системах, теряющих электронное вырождение вследствие возмущения, понижающего симметрию. Согласно И. Б. Берсукеру, именно эти возмущения придают эффекту Яна–Теллера статический характер и делают его наблюдаемым. Таким возмущением, понижающим симметрию, может быть замена одного лиганда другим. В этом случае одна из предварительно энергетически эквивалентных структур станет более предпочтительной или же возникнет новая более устойчивая структура.

Так называемый кооперативный эффект Яна–Теллера – другое проявление статических искажений. Это явление становится наблюдаемым в результате взаимодействия (кооперации) между различными центрами в кристалле. Без такого взаимодействия движение ядер около каждого центра было бы независимым, т.е. имело бы динамический характер.

Взаимосвязь между центрами Яна–Теллера нарушается колебаниями решетки. По этой причине с повышением температуры в определенной точке эти центры могут стать полностью независимыми, и тогда статические эффекты Яна–Теллера превращаются в динамические. В

этой точке кристалл в целом становится более симметричным. Обратимый переход от статического к динамическому состоянию, зависящий от температуры, называют *фазовым переходом Яна–Теллера*. Ниже температуры фазового перехода преобладает кооперативный эффект Яна–Теллера, приводящий к статическому искажению; в целом структура кристалла имеет пониженную симметрию. Выше этой температуры кооперативные явления нарушаются, эффект Яна–Теллера приобретает динамический характер, а сам кристалл становится более симметричным.

Среди примеров, упоминавшихся ранее [28], соединения CuF_2 , CuCl_2 и K_2CuF_4 отличаются очень высокой температурой фазового перехода Яна–Теллера. Отсюда понятно, почему при комнатной температуре в этих структурах наблюдаются искажения. Другие соединения в кристалле имеют симметричное строение при комнатной температуре, поскольку их фазовые переходы Яна–Теллера происходят при пониженных температурах. В качестве примеров приведем хелатные соединения меди и соединения, содержащие ион $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, а именно $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ и $\text{Ti}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ [30]. Однако при дальнейшем охлаждении и в этих структурах могут возникнуть искажения [30].

6.6. Квантовохимические расчеты

В результате квантовохимических расчетов обычно получают волновые функции и энергия системы. Даже для простейших молекул это решение достигается ценой вычисления многочисленных интегралов. Однако их число можно существенно понизить, применяя теорему о том, что интеграл энергии $\int \psi_i \hat{H} \psi_j dt$ отличается от нуля, только если функции ψ_i и ψ_j принадлежат к *одинаковому* неприводимому представлению точечной группы молекулы.

Расчетно-теоретическим способом можно получить многие химические и физические характеристики молекул, включая конформационные свойства, барьеры внутреннего вращения, относительные устойчивости различных изомеров или же различных электронных состояний. Можно рассчитать также некоторые константы, относящиеся к электронным и колебательным спектрам, а также другие параметры. Мы рассмотрим только одну из возможных характеристик молекул – ее равновесную геометрию. На сегодняшний день высококачественные расчеты геометрического строения молекул, состоящих из относительно легких атомов, обладают такой же достоверностью, как и наилучшие экспериментальные данные. Однако следует иметь в виду, что расчеты дают нам равновесную геометрию, в то время как различные экспериментальные методы приводят к некоторой эффективной геометрии молекулы, усредненной по внутримолекулярным колебаниям. В зависимости от величины этих колебаний и от их влияния на строение молекулы равновесная и усредненная структуры могут различаться в разной степени. Результаты расчетов становятся менее достоверными,

если молекулы содержат тяжелые атомы, например переходные элементы. Если же заниматься поиском тенденций в изменении структурных параметров, не настаивая на точном знании абсолютных величин, то даже довольно грубые расчеты могут оказаться поучительными. Обычно существенные систематические ошибки компенсируются, если мы изучаем структурные изменения как в расчете, так и в эксперименте. Мы все больше осознаем важную роль небольших структурных различий в понимании различных эффектов, проявляющихся при изучении ряда сходных соединений [31]. Несомненно, квантовохимические расчеты являются уникальным источником информации для систем, не поддающихся экспериментальному изучению. К таким системам могут относиться неустойчивые и даже неизвестные частицы и переходные состояния. Квантовохимические расчеты доказали, что они могут дополнять экспериментальные данные или же быть их альтернативой. Положение дел постоянно меняется, и нужно еще решить массу проблем, относящихся к индивидуальным системам. В этой связи можно указать на желательный расчет геометрических параметров соединений переходных элементов.

Очевидно, что чем больше размер и число атомов в молекуле, тем более сложным и требующим большего машинного времени будет расчет энергии и геометрических параметров молекулы. Поскольку более тяжелые элементы содержат много электронов, потребуется большее число одноэлектронных волновых функций для аппроксимации их электронной волновой функции. В такой ситуации все возрастающее значение станет приобретать также проблема корреляции электронов. Существует много способов построения наборов базисных функций для этих молекул. Однако важно выбрать правильный набор, поскольку от этого в значительной степени зависит достоверность результатов [32]. Систематические исследования уже проведены для элементов главных групп и в особенности для молекул, состоящих из легких атомов; в результате этого разработаны общеприменимые методы и найдены оптимальные базисные наборы.

Для соединений переходных элементов специальная проблема связана с открытыми электронными оболочками центрального атома. Дополнительным осложнением является размер их молекул, особенно когда речь идет о металлоорганических комплексах. Они оказываются слишком большими для обычных расчетов даже на современных ЭВМ. По этой причине для указанных соединений пока не существует систематических исследований, и методы расчета, а также оптимальные базисные наборы еще нуждаются в разработке*. Можно ожидать, что

* Подробнее о проделанной работе в данной области читатель может узнать из обзора Н. М. Клименко «Квантовохимические расчеты комплексных соединений переходных металлов» (Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т. 6. – М.: 1978). Автор дает краткое описание различных расчетных схем метода МО и схем интерпретации результатов. Обсуждаются электронное строение и природа химической связи. – *Прим. перев.*

именно эта область получит сильное развитие в ближайшем будущем.

Длина связей в соединениях переходных элементов. Было отмечено, что для соединений переходных элементов некоторые длины связи, рассчитанные методами квантовой химии, не согласуются с экспериментальными данными [23, 33]. Поскольку расчет дает равновесную структуру, ожидалось, что вычисленные длины связей будут меньше соответствующих экспериментальных значений. Эксперимент проводился при повышенных температурах, которые активизируют валентные колебания, что в свою очередь ведет к некоторому удлинению связей. Для MnCl_2 сравнение таково: экспериментальная длина связи, полученная электронографически, равна 2,205 (5) Å [16], а теоретические результаты заключены в интервале 2,267–2,294 Å; они получены с хорошими базисными наборами [23]. Интересно, что более грубые теоретические оценки с минимальными базисами давали величины 2,149–2,208 Å, лучше согласующиеся с экспериментальными. Высококачественный теоретический расчет [33] для молекулы ферроцена, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, приводит к расстоянию металл–кольцо, равному 1,89 Å, а экспериментальные данные таковы: 1,66 Å (электронография [34]), 1,64 Å (нейтронография [35]) и 1,65 Å (рентгеноструктурный анализ [36]). Трудно найти объяснение такому расхождению, но одной из возможных причин может быть выбор базисного набора, т.е. тех атомных орбиталей, которые используются для построения МО [33].

В другой работе было показано, что расстояние Cu—Cu в Cu_2 чрезвычайно чувствительно к выбору базиса [37]: оно менялось в интервале 2,248–2,40 Å. Экспериментальная длина связи равна 2,2195 Å [38]. Достоин удивления то, что грубая теоретическая оценка, обычно неприемлемая для расчета геометрического строения, дала результат 2,17 Å [39], лучше согласующийся с экспериментальными данными.

Все-таки случаи расхождения не представляют собой нечто постоянное, так как известны и примеры хорошего согласования рассчитанных и экспериментальных длин связей. Например, в ScF_3 рассчитанная длина связи Sc—F равна 1,88 Å [40], что можно сравнить с экспериментальной величиной 1,926 (5) Å, полученной электронографически [41].

По-видимому, должно пройти некоторое время, пока не накопится достаточный опыт по расчетам для соединений переходных металлов. На основании этого можно будет понять причины, лежащие в основе неудачных и удачных попыток. В результате таких теоретических исследований в конце концов должен возникнуть согласованный и достоверный метод расчета. Возрастающая мощь ЭВМ продвигает исследователей ближе к достижению цели. Но пока эта цель не достигнута, особенно важной становится постоянная критическая оценка расчетно-теоретических результатов и согласованное применение теории и эксперимента.

Литература

1. Hanna M. W., Quantum Mechanics in Chemistry, Second Edition, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1969.
2. Murrel J. N., Kettle S. F. A., Tedder J. M., Valence Theory, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 1970. (Муррел Дж., Кеттел С., Теддер Дж. Теория валентности. Пер. с англ.—М.: Мир, 1968.)
3. George D. V., Principles of Quantum Chemistry, Pergamon Press, Inc., New York, 1972.
4. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1971.
5. Harris D. C., Bertolucci M. D., Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Oxford University Press, New York, 1978.
6. Lowry T. H., Richardson K. S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Second Edition, Harper and Row, Publishers, New York, 1981.
7. Orchin M., Jaffe H. H., Symmetry, Orbitals and Spectra (S. O. S.), Wiley-Interscience, New York, 1971.
8. Вуэнер Е. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1961.
9. Streitwieser A., Jr., Owens P. H., Orbital and Electron Density Diagrams, An Application of Computer Graphics, The Macmillan Company, New York, 1973.
10. Coulson C. A., The Shape and Structure of Molecules, Clarendon Press, Oxford, 1973.
11. Demuyne J., Schaefer H. F., III, J. Chem. Phys., **72**, 311 (1980).
12. Jorgensen W. L., Salem L., The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York, 1973.
13. Bethe H., Ann. Phys., **3**, 133 (1929).
14. Коммон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Пер. с англ.—М.: Мир, 1969.
15. Hargittai M., Inorg. Chim. Acta Lett., **53**, L111 (1981).
16. Hargittai M., Dorofeeva O. V., Tremmel J., Inorg. Chem., **24**, 245 (1985); Hargittai I., Tremmel J. Coord. Chem. Rev., **18**, 257 (1976) and references therein.
17. Smith D. W., Inorg. Chim. Acta **22**, 107 (1977).
18. Le'oi G. E., James T. C., Hougen J. T., Klemperer W., J. Chem. Phys., **36**, 2879 (1962).
19. Thompson K. R., Carlson K. D., J. Chem. Phys., **49**, 4379 (1968).
20. Hastie J. W., Hauge R. H., Margrave J. L., High Temp. Science, **3**, 257 (1971).
21. Drake M. C., Rosenblatt G. M., J. Electrochem. Soc., **126**, 1387 (1979).
22. Hargittai M., Dorofeeva O. V., Tremmel J., Inorg. Chem., **24**, 3963 (1985).
23. Hargittai M., Rossi A., Inorg. Chem., **24**, 4758 (1985).
24. Ceulemans A., Beyens D., Vanquickenborne L. G., J. Am. Chem. Soc., **106**, 5824 (1984).
25. Jahn H. A., Teller E., Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).
26. Englman R., The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, Wiley, New York, 1972.
27. Bersuker I. B., The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry, Plenum Press, New York, 1984.
28. Bersuker I. B., Coord. Chem. Rev., **14**, 357 (1974).
29. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Пер. с англ.—М.: Мир, 1987 (Т. 1 и 2), 1988 (Т. 3).
30. Huheey J. E., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Third Edition, Harper and Row, Publishers, New York, 1983.

7

Химические реакции

31. Hargittai I., Hargittai M., In: Molecular Structure and Energetics, Vol. 2, Chap. 1, Liebman J. F., Greenberg A., Eds., VCH Publishers, Dearfield Beach, FL, 1987.
32. Schaefer H. F., III, J. Mol. Struct., **76**, 117 (1981).
33. Luthi H. P., Ammeter J. H., Almlöf J., Faegri K., Jr., J. Chem. Phys., **77**, 2002 (1982).
34. Haaland A., Nilsson J. E., Acta Chem. Scand., **22**, 2653 (1968).
35. Takusagawa F., Koetzle T. F., Acta Crystallogr., **B35**, 1074 (1979).
36. Seiler P., Dunitz J. D., Acta Crystallogr., **B35**, 1068, 2020 (1979).
37. Pelissier M., J. Chem. Phys., **75**, 775 (1981).
38. Lochet J., J. Phys. B, **11**, 55 (1978).
39. Ozin G. A., Huber H., McIntech D., Mitchell S., Norman J. G., Jr., Noodleman L., J. Am. Chem. Soc., **101**, 3504 (1979).
40. Yates J. H., Pitzer R. M., J. Chem. Phys., **70**, 4049 (1979).
41. Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В., Краснов К. С., Спиридонов В. П. – Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 797.

Химическая реакция – это, несомненно, «наиболее химическое» из всех возможных явлений. Наше знакомство с ролью симметрии в химии было бы определено односторонним без рассмотрения химических реакций. Действительно, это на сегодняшний день, пожалуй, наиболее процветающая и известная область, в которой концепция симметрии применяется с химическим уклоном. Именно по этой причине мы ограничимся только кратким рассмотрением, отослав заинтересованного читателя к обширной литературе [1–11], на которой построено наше изложение.

Первое применение соображений симметрии к химическим реакциям можно приписать Вигнеру и Витмеру [12]. Правила Вигнера–Витмера связаны с сохранением спина и орбитального углового момента в реакциях двухатомных молекул. Хотя термин «симметрия» в явном виде не упоминается, он фигурирует в неявном виде в принципе сохранения орбитального углового момента. Однако лишь недавно произошел настоящий прорыв в понимании той роли, которую играет симметрия в определении того, как протекает химическая реакция; это стало возможным благодаря работам Вудворда и Хоффмана, Фукуи, Пирсона и др.

Основная идея их работ состоит в том, что явления симметрии могут играть такую же важную роль в химических реакциях, как и в построении молекулярных орбиталей или в молекулярной спектроскопии. Становится даже возможным, как это делается для спектральных переходов, сформулировать некоторые основанные на симметрии «правила отбора» о «разрешенности» и «запрещенности» химических реакций.

Прежде чем изложить эти правила, нам хотелось бы упомянуть о некоторых ограничениях. Правила симметрии обычно применимы к сравнительно простым, так называемым *согласованным* (или *синхронным*) реакциям. В этих реакциях все необходимые изменения происходят одновременно и превращение реагентов в продукты осуществляется в одну стадию, без промежуточных соединений.

С первого взгляда кажется логичным применять правила симметрии только к симметричным молекулам. Однако даже несимметричные реагенты можно «упростить», связав их с симметричными родоначальными молекулами. Реагенты могут быть «сведены к высшей присущей

им симметрии», как поясняют Вудворд и Хоффман [3]. Это как раз и является тем необходимым критерием для применения принципов симметрии.

Что же это означает? Например, с пропиленом, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, следует обращаться как с его «родоначальной молекулой» — этиленом. Это вызвано тем, что химическому превращению подвергается двойная связь, а ее симметрия почти такая же, как в этилене. Салем [7] называет эту особенность «псевдосимметрией».

Утверждение о том, что химическая реакция «разрешена по симметрии» или «запрещена по симметрии», не надо понимать буквально. Если реакция разрешена по симметрии, это означает, что ее энергия активации мала. Такая реакция становится возможной, но это не значит, что она обязательно произойдет. Имеются дополнительные факторы, которые могут быть причиной возникновения существенного активационного барьера. К ним относятся стерические отталкивания, трудность подхода к реакционному центру и неблагоприятные относительные энергии орбиталей. Аналогично термин «запрещенная по симметрии» означает, что данная согласованная реакция будет иметь высокий активационный барьер. Однако по ряду причин такая реакция все же возможна; например, она может протекать ступенчато, через промежуточные соединения. В таком случае она перестает быть согласованной реакцией.

Большинство правил симметрии, объясняющих и предсказывающих химические реакции, относится к изменениям в электронном строении. Однако химическая реакция нечто большее, чем только это. Разрыв старых и образование новых химических связей сопровождается перемещением атомов и изменением колебательных характеристик молекулы. (Поступательным и вращательным движением молекулы в целом можно пренебречь.)

Ранее уже было показано, что как колебательное движение, так и электронная структура молекул сильно зависят от симметрии. Эту зависимость можно полностью использовать при обсуждении химических реакций.

Описание строения молекул реагента и продукта с помощью концепции симметрии не добавляет ничего нового к нашему предыдущему изложению. Новое и важное состоит в том, что некоторые правила симметрии могут быть применены к переходному состоянию между реагентом и продуктом реакции. Это и составляет предмет данной главы.

7.1. Поверхность потенциальной энергии

Краеугольный камень всех теоретических работ по механизмам реакций — это поверхность потенциальной энергии [7]. В ее топографии заключена вся возможная информация о химической реакции. Как же изобразить поверхность потенциальной энергии?

Полная энергия молекулы состоит из потенциальной и кинетической энергий составляющих ее ядер и электронов. Потенциальная энергия, под влиянием которой ядра совершают свои колебания, равна сумме кулоновской энергии ядер и энергии электронов. Поскольку энергии основного и возбужденных электронных состояний различаются, каждое состояние имеет свою собственную поверхность потенциальной энергии. Обычно нас интересует поверхность с низшей потенциальной энергией, что соответствует основному состоянию молекулы. В молекуле, содержащей N атомов, имеется $3N - 6$ степеней свободы ($3N - 5$ для линейной молекулы). В $(3N - 5)$ -мерном пространстве потенциальная энергия может быть представлена гиперповерхностью размерности $3N - 6$. Естественно, реальное представление такой поверхности невозможно в силу ограниченности нашего действительного пространства.

Однако имеются различные способы, позволяющие графически представить некоторые части гиперповерхности потенциальной энергии. Например, на рис. 7-1, *a* и *б* показано изменение энергии как функции двух координат в ходе химической реакции. Такие диаграммы помогают наглядно представить реальную поверхность потенциальной энергии. Она несколько похожа на топографическую карту с горами различной высоты, длинными долинами разной глубины, горными перевалами и ущельями. Поскольку энергия возрастает в вертикальном направлении, горы соответствуют энергетическим барьерам, а ущелья и долины — минимумам энергии.

Изучение механизмов реакции по существу является поиском наиболее экономичного способа перехода из одной долины в другую. Две долины связаны друг с другом перевалом в горах; это и есть путь, по которому должна следовать молекула реагента, чтобы попасть в другую

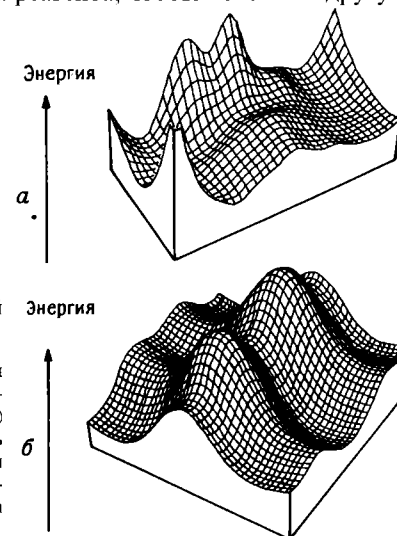


Рис. 7-1.

Трехмерные поверхности потенциальной энергии.

a — энергетическая гиперповерхность для реакции изомеризации $\text{FSSF} \rightleftharpoons \text{SSF}_2$ (деталь). Воспроизводится с разрешения авторов работы [13а]. © 1977 American Chemical Society; *б* — поверхность для процесса внутреннего вращения и инверсии в $\text{—CH}_2\text{OH}$ (деталь). Воспроизводится с разрешения авторов работы [13б]. © 1975 American Chemical Society.

долину, соответствующую продукту (или продуктам) реакции. Самое высокое место на перевале называется *седловой точкой*. Конфигурация ядер в этой точке называется *переходным состоянием* (или *переходной структурой*), а иногда *активированным комплексом* (или *супермолекулой*). Термин «переходное состояние» наиболее распространен.

7.1.1. Координата реакции

Какова же роль симметрии во всем этом? Она проявляется через движения ядер вдоль поверхности потенциальной энергии. Все возможные движения в молекуле можно разделить на некоторые комбинации движений, соответствующие ее нормальным колебаниям (подробнее об этом см. в гл. 5). Эти нормальные колебания уже симметризованы, так как они принадлежат к одному из неприводимых представлений точечной группы молекулы. Совокупность изменений положений ядер в ходе реакции в целом описывается термином «координата реакции». Обычно хорошим приближением может служить допущение о том, что химическая реакция главным образом определяется одним нормальным колебанием, а другие колебания не претерпевают существенных изменений. В таком случае координатой реакции является как раз выбранное нормальное колебание. Делая подобный выбор, мы рассекаем гиперповерхность потенциальной энергии вдоль этого конкретного вида движения. Такой разрез показан на рис. 7-2; это есть второй способ описания потенциальной энергии. Кривая отражает прохождение реакции по координате реакции. Точки *a* и *b* соответствуют минимумам энергии начального и конечного состояний. Точка *b* – седловая точка; она отвечает переходному состоянию и характеризует энергетический барьер. Этот график имеет ряд важных особенностей.

Он представляет собой только некоторое сочетание гиперповерхности потенциальной энергии. Изменение происходит вдоль одной координаты, и допускается, что все другие возможные движения ядер, т. е. все другие нормальные колебания, находятся в своих оптимальных

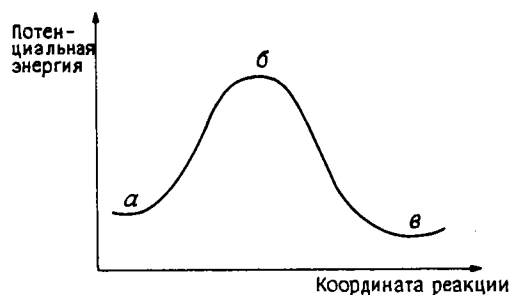


Рис. 7-2.

Потенциальная энергия как функция координаты реакции (точки *a* и *в* отвечают минимумам, а точка *б* является седловой).

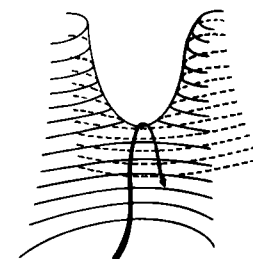


Рис. 7-3.

Контурная диаграмма трехмерной поверхности потенциальной энергии. Жирная линия обозначает путь реакции. Воспроизводится с разрешения авторов работы [14]. © 1963 John Wiley and Sons.

состояниях и их энергия минимальна. Таким образом, данный путь реакции соответствует *пути с минимальной энергией*. Если перегруппировки ядер в молекуле реагента или в активированном комплексе действительно связаны только с одним конкретным нормальным колебанием, то указанное допущение разумно, поскольку другие виды колебаний не оказывают влияния на протекание реакции. Колебание, отвечающее координате реакции, ортогонально всем остальным колебаниям. Иными словами, если бы мы попытались оставить этот путь реакции, т. е. следовать другому нормальному колебанию, это сопровождалось бы всегда увеличением энергии.

Рис. 7-3 поясняет сказанное [14] на простом примере, когда кроме координаты реакции существует еще дополнительное нормальное колебание. Жирная линия показывает путь реакции. Она проходит через точку максимума, который является барьером реакции. Однако по обе стороны от координаты реакции поверхность идет вверх. Таким образом, по отношению к энергии второй колебательной координаты реакция действительно протекает по пути с минимальной энергией.

7.1.2. Правила симметрии для координаты реакции

Пирсону [6] принадлежит главная роль в плане предсказания строения молекул и возможных механизмов реакции путем анализа координаты реакции. Изменение энергии в направлении пути реакции можно охарактеризовать следующим способом.

Энергия всех видов нормальных колебаний, за исключением координаты реакции, минимальна, т. е.

$$\frac{\partial E}{\partial Q_i} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} > 0 \quad (7-1)$$

где Q_i – любая координата, кроме Q_r – координаты реакции. Симметрия не налагает на эти колебания никаких ограничений. (Разумеется, каждое нормальное колебание должно принадлежать к какому-либо неприводимому представлению точечной группы молекулы.)

Изменение энергии вдоль координаты реакции совсем другое. В любой точке, за исключением максимума и минимума, оно отличается от нуля:

$$\frac{\partial E}{\partial Q_r} \neq 0 \quad (7-2)$$

Это не что иное, как наклон кривой потенциальной энергии. В точках минимума (точки *a* и *b* на рис. 7-2) справедливо

$$\frac{\partial E}{\partial Q_r} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2 E}{\partial Q_r^2} > 0 \quad (7-3)$$

В седловой точке (точка *b* на рис. 7-2)

$$\frac{\partial E}{\partial Q_r} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2 E}{\partial Q_r^2} < 0 \quad (7-4)$$

Этот результат имеет важные следствия, относящиеся к свойствам симметрии координаты реакции (подробнее об этом см. в [6]). В расчете энергии реакции фигурируют два различных интеграла энергии:

$$\left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial E}{\partial Q_r} \right| \psi_0 \right\rangle \text{ и } \left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial E}{\partial Q_r} \right| \psi_i \right\rangle \quad (7-5)$$

где ψ_0 и ψ_i — волновые функции основного и возбужденного состояний соответственно. В реальных расчетах они аппроксимируются молекулярными орбиталями, но их взаимосвязь сохраняется.

Рассмотрим каждый из интегралов отдельно, помня то, что было сказано об условиях отличия этих интегралов от нуля (гл. 4). Первый интеграл содержит лишь волновую функцию основного состояния, и он не будет равен нулю, если только

$$\Gamma_{\psi_0} \cdot \Gamma_{\psi_0} \subset \Gamma_{Q_r} \quad (7-6)$$

т. е. если прямое произведение представлений двух одинаковых функций ψ_0 (функция с *одинаковой* симметрией) содержит представление Q_r . Нам известно, что прямое произведение двух функций с одинаковой симметрией всегда содержит полносимметричное представление. Следовательно, интеграл будет отличаться от нуля, если только Q_r принадлежит к полносимметричному неприводимому представлению точечной группы молекулы. Отсюда мы можем сделать вывод, что координата реакции, за исключением точек максимума и минимума, принадлежит к полносимметричному неприводимому представлению точечной группы данной молекулы.

В простейшем случае координата реакции — лишь одна из нормальных координат. Однако она обязательно должна быть симметричной, даже если для координаты реакции рассматривается более сложное движение ядер. Такое движение всегда можно представить в виде суммы нормальных координат. В координату реакции будут вносить вклад только те из них, которые полностью симметричны. Несимметричные колебания могут вносить вклад только в экстремальных точках функции потенциальной энергии.

Второй интеграл в уравнении (7-5) выражает смешение состояний в ходе реакции:

$$\left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial E}{\partial Q_r} \right| \psi_i \right\rangle \quad (7-7)$$

Этот интеграл будет отличаться от нуля, если прямое произведение представлений волновых функций ψ_0 и ψ_i содержит представление, к которому принадлежит координата реакции:

$$\Gamma_{\psi_0} \cdot \Gamma_{\psi_i} \subset \Gamma_{Q_r} \quad (7-8)$$

Это выражение содержит информацию, касающуюся также симметрии возбужденных состояний. В реакции могут принимать участие только те состояния, симметрия которых согласуется с симметрией как основного состояния, так и координаты реакции. Мы уже знаем, что Q_r принадлежит к полносимметричному неприводимому представлению везде, кроме экстремальных точек. Это подразумевает, что в реакции могут участвовать лишь те возбужденные состояния, которые имеют одинаковую симметрию с основным состоянием. Это уже существенная информация, которая, как мы увидим позже, понадобится при построении корреляционных диаграмм.

Координата реакции может иметь в экстремальных точках любую симметрию, если только выполнено условие в уравнении (7-8). Это также означает, что в точке максимума симметрия возбужденного и основного состояний может различаться. Однако даже незначительное искажение уводит систему от седловой точки. Тогда координата реакции должна снова стать полностью симметричной. Как же это получается? Очевидно, вследствие изменения точечной группы системы. При понижении симметрии несимметричные колебания становятся симметричными, а координата реакции — полносимметричной. Такое рассуждение может даже помочь предсказать, как понизить симметрию: следует только найти точечную группу, в которой координата реакции становится полносимметричной.

Два примера покажут нам, как действуют эти правила. Первый пример относится к понижению симметрии, которое происходит при изгибании линейной молекулы [6]. Второй пример рассматривает превращение плоской молекулы в пирамидальную.

Деформационное колебание типа Π_u заставляет линейную молекулу AX_2 (симметрия $D_{\infty h}$) изогнуться (симметрия C_{2v}) (рис. 7-4, а). В точечной группе C_{2v} оно становится полносимметричным. (Другая компонента Π_u превращается в компоненту вращения молекулы.)

Плоская молекула AX_3 имеет симметрию D_{3h} . Внеплоскостное колебание типа A_2'' (рис. 7-4, б) понижает симметрию системы до C_{3v} . Симметрия этого колебания в точечной группе C_{3v} равна A_1 .

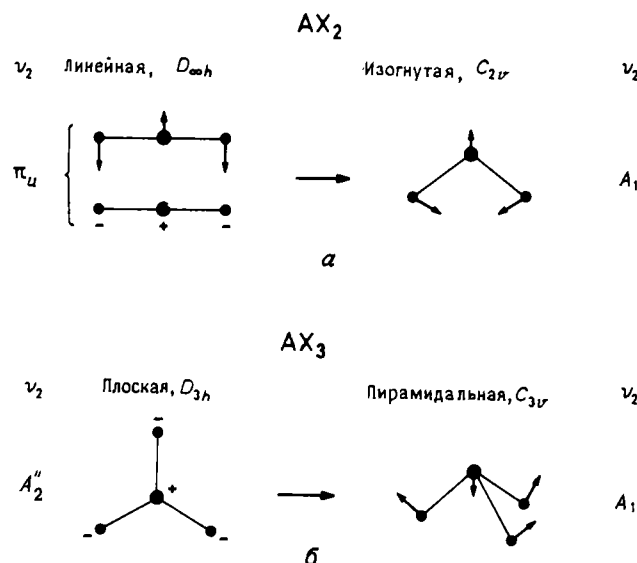


Рис. 7-4.

Влияние понижения симметрии на координату реакции.

a — изгиб линейной молекулы $AX_2[\nu_2(\pi_u) \rightarrow \nu_2(A_1)]$; b — пирамидализация плоской молекулы $AX_3[\nu_2(A_2'') \rightarrow \nu_2(A_1)]$.

7.2. Электронное строение

7.2.1. Изменения в ходе химической реакции

Химическая реакция — это результат взаимодействия между молекулами. Вопросы, связанные с поведением электронов в этих взаимодействиях, весьма схожи с теми, которые возникают при перераспределении электронной плотности вследствие образования молекул. Различие состоит в том, что если МО строятся из АО составляющих молекулу атомов, то при описании химической реакции МО продукта (продуктов) строятся из МО реагента (реагентов). До того как реакция начнется, т. е. когда реагирующие молекулы еще не сблизились, распределение их электронов ничем не искажено. Когда они сближаются, их орбитали начинают перекрываться и исходное распределение электронов искажается. Для эффективного взаимодействия между молекулами необходимо, чтобы выполнялись два требования: соответствие по симметрии и соответствие по энергии. Фукуи [1, 2], а также Вудворд и Хоффман [3, 4] показали, что с этими факторами можно обращаться по-разному. Поскольку методы этих авторов считаются наиболее удач-

ными в данной области, мы остановимся на них подробнее. Сначала вкратце изложим основы каждого метода, а затем детально рассмотрим несколько классических примеров.

7.2.2. Граничные орбитали: ВЗМО и НСМО

Для протекания химической реакции необходимо соответствие МО реагентов как по энергии, так и по симметрии. Эти требования существенно не отличаются от тех, которые необходимы при построении МО из АО, а именно: эффективно перекрываются только орбитали одинаковой симметрии и сравнимые по энергии. Наиболее сильное взаимодействие возникает тогда, когда энергии орбиталей близки. Следует иметь в виду, что взаимодействие между заполненными МО не вносит вклада в изменение полной энергии системы, так как энергия одной орбитали возрастает приблизительно настолько, насколько убывает энергия другой орбитали (рис. 7-5). Наиболее важны взаимодействия между заполненными орбиталями одной молекулы и вакантными орбиталями другой. Это положение можно уточнить следующим образом: поскольку наиболее сильное взаимодействие возникает для энергетически подобных орбиталей, максимальный результат можно ожидать от взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) одной молекулы с низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) * другой молекулы (рис. 7-6). Фукуи включил оба этих названия в общий описательный термин — *граничные орбитали*. Первая статья на эту тему появилась в 1952 г. [15], а в последующие годы эта идея была применена ко множеству различных реакций (см., например, [1, 2]).

Возможно впервые на примере реакции Дильса — Альдера Фукуи [1] вскрыл важность свойств симметрии ВЗМО и НСМО. Однако, согласно его Нобелевской лекции [11], только после появления в 1965 г. статей Вудворда и Хоффмана он «полностью осознал, что не только распределение электронной плотности, но и узловые характеристики», т. е. симметрия, «конкретных орбиталей имеют значимость в ... химических реакциях».

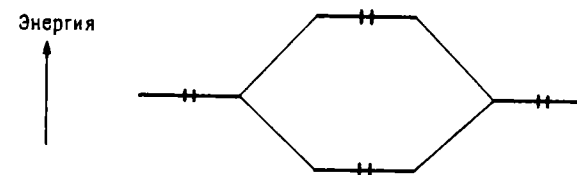


Рис. 7-5.

Взаимодействие двух заполненных орбиталей. Выигрыша в энергии нет, поэтому реакция не идет.

* Термин «lowest unoccupied molecular orbital» иногда переводится также как «низшая вакантная молекулярная орбиталь» (НВМО). — Прим. перев.

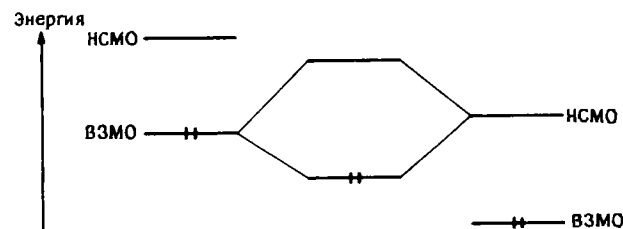


Рис. 7-6.

Взаимодействие высшей занятой МО (ВЗМО) одной молекулы с низшей свободной МО (НСМО) другой молекулы.

Концепция граничных орбиталей чрезвычайно упрощает описание химических реакций с позиции теории МО, поскольку следует рассматривать только эти орбитали в молекулах реагентов. Ниже будут даны некоторые примеры такого подхода.

7.2.3. Сохранение орбитальной симметрии

Первые работы с описанием и применением этой идеи появились в 1965 г. [16–18]. Салем [7] назвал открытие принципа сохранения орбитальной симметрии настоящей революцией в химии. «Это был самый большой успех в области химических реакций, в которой сведения из других областей (корреляции орбиталей, предложенные Малликоном, и узловые характеристики орбиталей в сопряженных системах, введенные Коулсоном и Лонге-Хиггинсом) были применены с концептуальным блеском к проблемам, имеющим широкое значение. Химические реакции неожиданно обрели новый смысл» [7].

Идея и принципы построения корреляционных диаграмм непосредственно вытекают из атомных корреляционных диаграмм Хунда и Малликена [19]. Они оказались очень удобными для оценки «разрешенности» той или иной согласованной реакции. При построении корреляционных диаграмм нужно принимать во внимание как энергию, так и симметрию системы. На диаграмме с одной стороны приближенно изображаются уровни энергии реагентов, а с другой – то же самое, но для продуктов. Следует так же учитывать, как происходит сближение молекул. Далее необходимо рассмотреть свойства симметрии молекулярных орбиталей с точки зрения точечной группы активированного комплекса. В отличие от метода граничных орбиталей нет необходимости рассматривать ВЗМО и НСМО. Вместо этого все внимание концентрируется на тех молекулярных орбиталях, которые соответствуют химическим связям, разрывающимся или образующимся в ходе химической реакции. Нам известно, что любая приемлемая молекулярная орбиталь должна принадлежать к одному из неприводимых представлений точечной группы избранной системы. Эта МО, по крайней мере для невырожденных точечных групп, должна быть либо

симметричной, либо антисимметричной по отношению к любому присутствующему элементу симметрии. (Характер любой операции должен быть 1 или -1 .)

Из всех элементов симметрии нужно обращать внимание на те, которые сохраняются при сближении реагирующих молекул и которые пересекают образующиеся или рвущиеся связи в ходе химической реакции. Должен существовать хотя бы один такой элемент симметрии. Следующим шагом является соединение энергетических уровней одинаковой симметрии при соблюдении так называемого *правила пересечения*. Согласно этому правилу, линии для двух орбиталей одинаковой симметрии не могут пересекаться [20]. После этого построение корреляционной диаграммы можно считать законченным. Эти диаграммы заключают в себе ценную информацию о переходном состоянии химических реакций. Ниже мы приведем несколько примеров.

7.2.4. Анализ максимально симметричного состояния

Предсказывая возможность протекания химической реакции по этому методу, рассматривают два момента. Во-первых, возможность перехода электрона с одной орбитали на другую. Во-вторых, исследуют нормальное колебание, определяющее возможность протекания реакции. В обоих случаях привлекаются соображения симметрии. Такой подход является радикальным и имеет что-то схожее с методами Пирсона и Вудворда – Хоффмана. Некоторые особенности этих методов включены в рассмотрение на строгой теоретико-групповой основе. Сначала в рамках полной группы симметрии всей реагирующей системы проводится анализ преобразования как молекулярных орбиталей (электронное строение), так и координат смещения (колебательный процесс). Исследуются все пути нарушения симметрии в системе и не пренебрегают ни одним элементом симметрии, который сохраняется на пути химической реакции. В этом методе корреляционные диаграммы называются «диаграммами соответствия», чтобы их не смешивать с аналогичными построениями в методе Вудворда – Хоффмана.

Было показано [21], что если данная реакция запрещена, то предсказания обоих методов – рассматриваемого и Вудворда – Хоффмана – совпадают. Однако некоторые из реакций, разрешенных правилами Вудворда – Хоффмана, запрещены согласно излагаемому методу.

Как уже упоминалось, анализ электронных переходов и координаты реакции был разработан главным образом Пирсоном [6]. Анализ орбитального соответствия в методе максимально симметричного состояния был разработан Халеви [21, 22]. Поскольку во внимание принимаются изменения электронных и колебательных характеристик в молекуле, указанные методы, вероятно, следует считать наиболее строгими в плане предсказания возможности протекания химической реакции. Конечно, строгость здесь достигается ценой того, что применение этих методов усложняется, если сравнивать их с теми вариантами,

которые фокусируют все внимание* на электронной структуре. По-видимому, методы Фукуи и Вудворда – Хоффмана получили наибольшее признание и распространение.

7.3. Примеры

7.3.1. Циклоприсоединение

7.3.1.1. Димеризация этилена. Рассмотрим взаимодействие двух молекул этилена для двух геометрических конфигураций. В первом случае происходит сближение параллельно ориентированных молекул, а во втором – перпендикулярно. Оба случая будут кратко рассмотрены с точки зрения различных методов.

Параллельное сближение, ВЗМО – НСМО. Согласно методу граничных орбиталей, в двух молекулах этилена необходимо проанализировать только их ВЗМО и НСМО. При наглядном представлении результатов используется еще дополнительное упрощение. Хотя МО продуктов строятся из МО реагентов, они обычно схематически изображаются атомными орбиталями, из которых построены. Это обусловлено тем, что форма АО хорошо известна в отличие от форм МО, получающихся в результате расчета.

Молекулярные орбитали этилена строятся по тем принципам, которые обсуждались в предыдущей главе. ВЗМО этилена – это связывающая МО, а НСМО – разрыхляющая МО, состоящая из двух p_z -орбиталей атома углерода. В точечной группе D_{2h} эти орбитали имеют симметрию b_{1u} и b_{2g} соответственно. В упрощенном виде они изображены на рис. 7-7 вместе с соответствующими контурными диаграммами.

Сначала рассмотрим взаимодействия граничных орбиталей двух молекул этилена, сближающихся в параллельных плоскостях («лицом к лицу», или анфасно). Их ВЗМО и НСМО изображены на рис. 7-8 с левой и правой сторон соответственно. Здесь же показано поведение этих орбиталей после их отражения в плоскости симметрии, проходящей через середины двух рвущихся π -связей. По отношению к этой операции ВЗМО симметрична, а НСМО антисимметрична, поэтому возникает несоответствие в симметрии между ВЗМО одной молекулы и НСМО другой. С точки зрения симметрии разрешена комбинация между двумя заполненными ВЗМО. Поскольку взаимодействие двух заполненных МО одинаковой энергии не дает выигрыша в энергии, термически такая реакция не должна протекать.

Параллельное сближение, корреляционная диаграмма. Теперь рассмотрим димеризацию этилена с точки зрения метода Вудворда – Хоффмана. Напомним одно важное условие, которое должно выполняться: для всей системы по крайней мере один элемент симметрии должен сохраняться в течение всего процесса. Посмотрим на реакцию под этим углом зрения. Каждая из изолированных молекул этилена имеет симметрию D_{2h} . Если

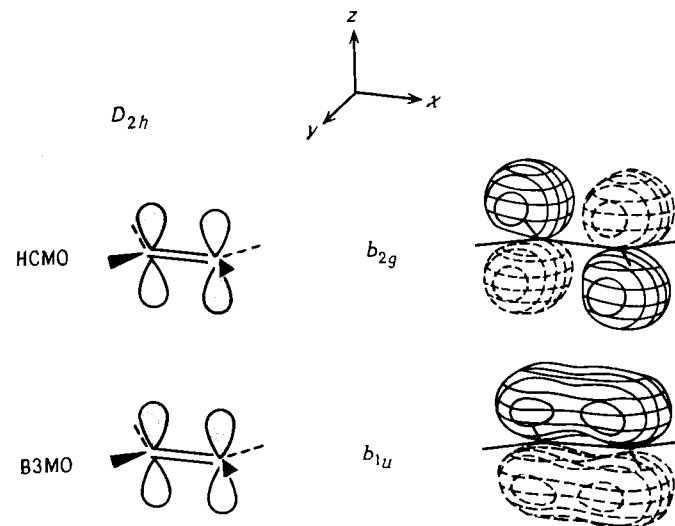


Рис. 7-7.

ВЗМО и НСМО этилена. Контурные диаграммы воспроизводятся с разрешения авторов работы [23]. © 1973 Academic Press.

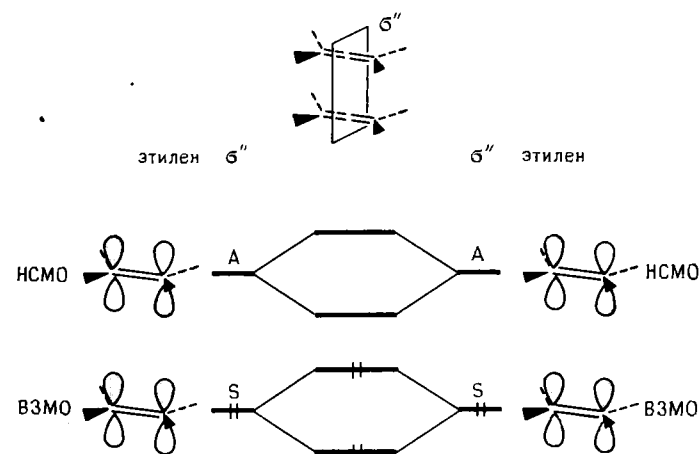


Рис. 7-8.

Взаимодействия граничных орбиталей при сближении (типа «лицом к лицу») двух молекул этилена. Обозначения: S – симметричное и A – антисимметричное поведение по отношению к плоскости симметрии σ'' .

две молекулы, расположенные в параллельных плоскостях, сближаются так, как показано на рис. 7-9, то вся система сохраняет исходную симметрию. Наконец, продукт реакции (циклобутан) имеет симметрию D_{4h} . Поскольку D_{2h} является подгруппой группы D_{4h} , ее элементы симметрии сохраняются.

Плоскость симметрии σ' (рис. 7-9) есть один из элементов симметрии точечной группы D_{2h} . В этой плоскости находятся все МО, которые важны в данной реакции, т. е. рвущиеся π -связи в двух молекулах этилена и возникающие две новые σ -связи в молекуле циклобутана. Все они симметричны по отношению к отражению в этой плоскости. Таким образом, в ходе реакции не будет наблюдаться изменения в их поведении относительно этой операции симметрии. Такой вывод возвращает нас к очень важному моменту в построении корреляционных диаграмм: выбранный элемент симметрии, за которым следят в реакции, должен пересекать рвущиеся или образующиеся связи в данном процессе. Введение дополнительных элементов симметрии, например σ' , что было сделано раньше, не меняет результата. Включение их не является ошибкой, просто в этом нет необходимости. Однако рассмотрение только таких элементов симметрии может привести к ошибочному заключению о том, что с точки зрения симметрии каждая реакция может осуществиться.

Как уже отмечалось при построении МО из АО, нужно учитывать симметрию реагирующей системы в целом, а не симметрию отдельных молекул. Эта мысль поясняется на рис. 7-10 на примере одной из плоскостей симметрии. Эта плоскость σ преобразует МО одной молекулы этилена, представленную в виде двух p_z -орбиталей от двух атомов углерода, в МО другой молекулы этилена. Таким образом, каждая p_z -орбиталь вносит вклад в каждую МО реагирующей системы.

Возможные комбинации π - и π^* -орбиталей двух молекул этилена представлены в левой части рис. 7-11 в порядке возрастания их энергии.

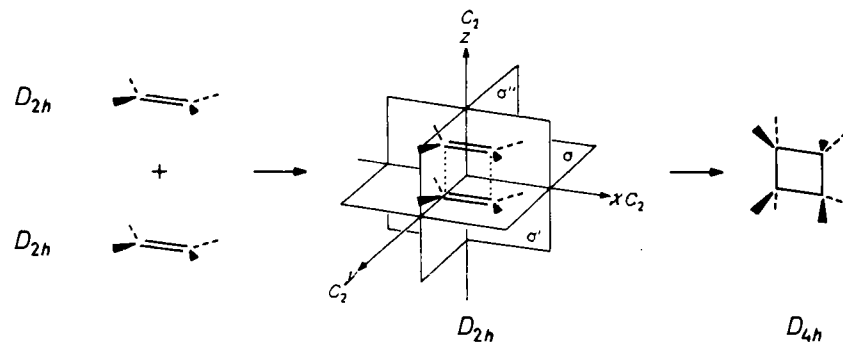


Рис. 7-9.

Симметрия реагентов, переходного состояния и продукта реакции при анфасной димеризации этилена.

Рис. 7-10.

Изолированная молекулярная π -орбиталь одной молекулы этилена не принадлежит к какому-либо неприводимому представлению точечной группы, соответствующей двум молекулам этилена.

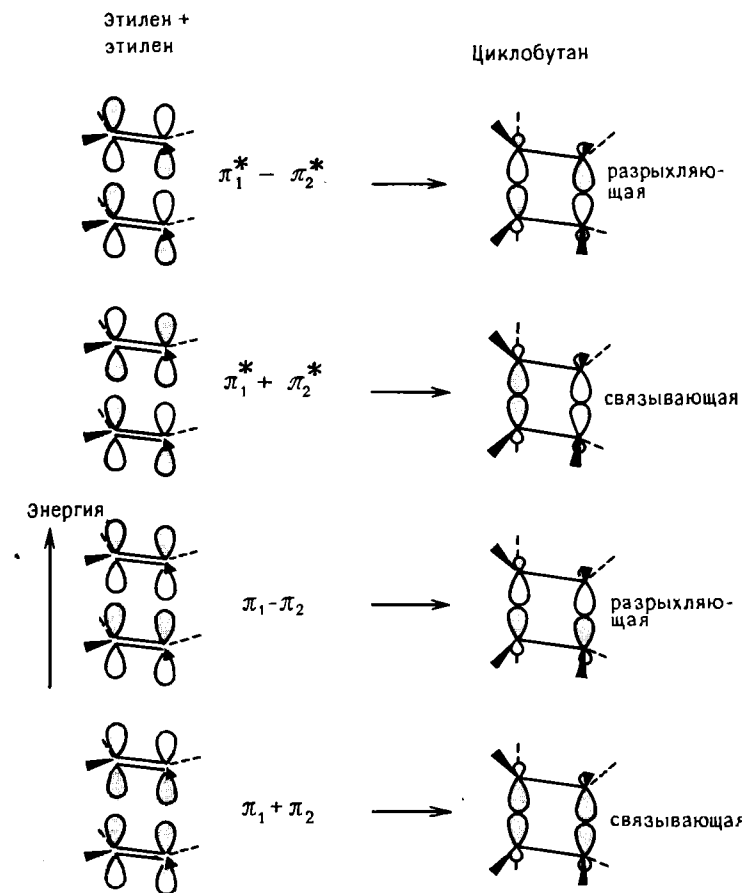
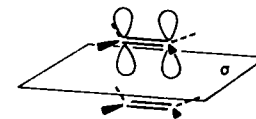


Рис. 7-11.

Молекулярные орбитали системы этилен-этилен и построение молекулярных орбиталей циклобутана. (Энергетическая шкала относится только к орбитальям реагента.)

Анализ этих МО показывает, что комбинации $\pi_1 + \pi_2$ и $\pi_1^* + \pi_2^*$ находятся в нужной фазе для того, чтобы образовать связывающую МО, т.е. с замыканием цикла. Это показано в левой части рис. 7-11 вместе с образованием разрыхляющих орбиталей циклобутана.

Построение корреляционной диаграммы изображено на рис. 7-12. Два ключевых элемента симметрии указаны в верхней части рисунка. Молекулярные орбитали реагентов и их поведение по отношению к указанным элементам симметрии представлены в левой части диаграммы в порядке возрастания их энергии, а соответствующие МО продукта реакции — в правой части.

Поскольку плоскости σ и σ'' сохраняются в ходе всей реакции, должна существовать непрерывная корреляция орбиталей, принадлежащих к одному типу симметрии. Следовательно, орбитали одинаковой симметрии коррелируют друг с другом и их можно соединить линиями. Эта ключевая идея метода Вудворда–Хоффмана схематически представлена в центральной части диаграммы.

Анализ этой корреляционной диаграммы сразу же выявляет одну проблему. Одна из связывающих орбиталей слева коррелирует с разрыхляющей орбиталью продукта справа. Следовательно, если орбитальная симметрия должна сохраняться, то две молекулы этилена в основном состоянии не могут прореагировать при параллельном сближении, давая основное состояние циклобутана, и наоборот. Такая согласованная реакция *запрещена по симметрии*.

Корреляция состояний. Корреляционная диаграмма на рис. 7-12 относится к молекулярным орбиталям. На самом деле МО и соответствующие электронные конфигурации являются лишь заменой реальных волновых функций, характеризующих действительные электронные состояния. Именно электронные состояния, а не электронные конфигурации, имеют определенную энергию (см. предыдущую главу). Электронные переходы физически осуществляются между электронными состояниями, поэтому корреляция этих состояний представляет непосредственный интерес.

Построение корреляционных диаграмм для состояний и орбиталей подчиняется одинаковым правилам: связаны могут быть только состояния с одинаковой симметрией. Чтобы установить симметрию состояний, прежде всего надо определить симметрию МО. Такая сводка сделана в табл. 7-1 для анфасной димеризации этилена. Таблица характеров для D_{2h} (табл. 7-2) указывает на то, что достаточно проанализировать поведение МО по отношению к двум ключевым плоскостям симметрии, $\sigma(xy)$ и $\sigma''(yz)$. Все МО симметричны по отношению к третьей плоскости, $\sigma'(xz)$ (см. выше). Таким образом, симметрия МО однозначно определяется тремя указанными операциями симметрии. Другая возможность состоит в выборе простейшей подгруппы для D_{2h} , которая содержала бы две ключевые операции симметрии; таковой является точечная группа C_{2v} (см. [24]). В этих двух трактовках только обозначения орбиталей и состояний различаются, а результат, т.е.

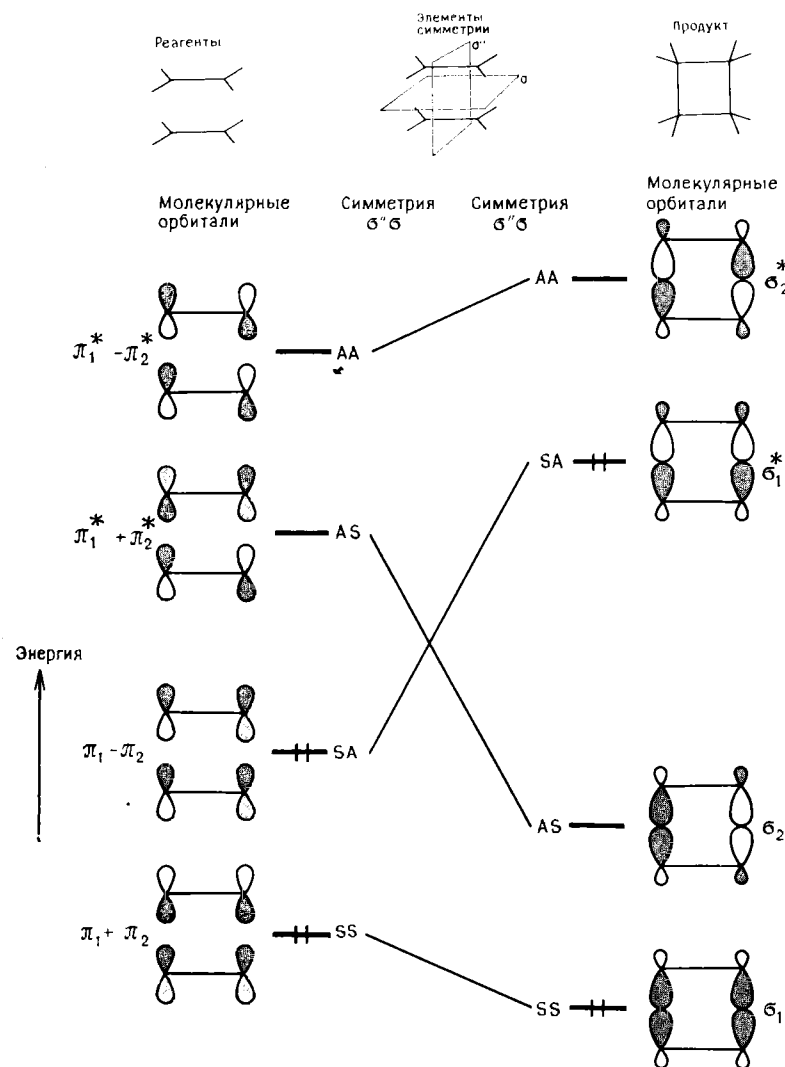


Рис. 7-12.

Построение корреляционной диаграммы для димеризации этилена при параллельном сближении. Видоизмененное воспроизведение рис. 10.21 из работы [9]. © 1981 by T. H. Lowry and K. S. Richardson. Воспроизводится с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

Таблица 7-1. Симметрия молекулярных орбиталей при анфасной димеризации этилена^a

Этилен + этилен				Циклобутан					
Характер для			D_{2h}	Занятость орбиталей		D_{2h}	Характер для		
σ' (xz)	σ (xy)	σ'' (yz)					σ' (xz)	σ (xy)	σ'' (yz)
1	-1	-1	b_{2g}	—	—	b_{2g}	1	-1	-1
1	1	-1	b_{3u}	—	—	b_{1u}	1	-1	1
1	-1	1	b_{1u}	++	++	b_{3u}	1	1	-1
1	1	1	a_g	++	++	a_g	1	1	1

^a Ориентация координатных осей приведена на рис. 7-9.Таблица 7-2. Таблица характеров для группы D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z R_y R_x	x^2, y^2, z^2 xy xz yz
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z y x	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		

диаграмма корреляции состояний, оказывается идентичным.

При установлении симметрии состояний (см. предыдущую главу) мы должны помнить, что состояния с заполненными орбиталями всегда полностью симметричны. В остальных случаях симметрия состояния определяется прямым произведением незаполненных орбиталей.

Основное состояние системы из двух молекул этилена имеет конфигурацию $a_g^2 b_{1u}^1$ (см. табл. 7-1). Это полностью симметричное состояние

A_g . Возбуждение одного электрона с ВЗМО на НСМО приводит к электронной конфигурации $a_g^2 b_{1u} b_{3u}$. Прямое произведение равно

$$b_{1u} \cdot b_{3u} = b_{2g}$$

Это дает симметрию состояния B_{2g} . Продукт реакции имеет электронную конфигурацию $a_g^2 b_{3u}^2$, и вновь с симметрией A_g , что соответствует дважды возбужденному состоянию реагентов. После этого мы уже можем начертить диаграмму корреляции состояний (рис. 7-13).

Казалось бы очевидным соединить состояния, обладающие одинаковой электронной конфигурацией, что и сделано штриховыми линиями на рис. 7-13. Однако этого не происходит, так как состояния одинаковой симметрии не пересекаются. В этом опять проявляется правило непересечения, которое в одинаковой степени относится как к электронным состояниям, так и к орбиталям. В таком случае, когда два состояния слишком сближаются, вместо того, чтобы пересечься, они расходятся, и в результате возникает корреляция между двумя парами состояний с симметрией A_g : двумя основными и двумя возбужденными состояниями.

Сплошная линия, соединяющая два основных состояния на рис. 7-13, указывает на наличие существенного энергетического барьера для такого перехода; поэтому говорят, что такая реакция «термически запрещена».

Рассмотрим теперь систему реагентов с одним электроном, который фотохимически возбужден в состояние B_{2g} . Поскольку оно непосредственно коррелирует с идентичным состоянием продукта, в такой реакции нет энергетического барьера и она может осуществляться. О такой реакции говорят, что она «разрешена фотохимически». Действительно, известно, что димеризация олефинов легко происходит при облучении светом.

Сделанное наблюдение может быть обобщено следующим образом: если согласованная реакция запрещена термически, то она разрешена

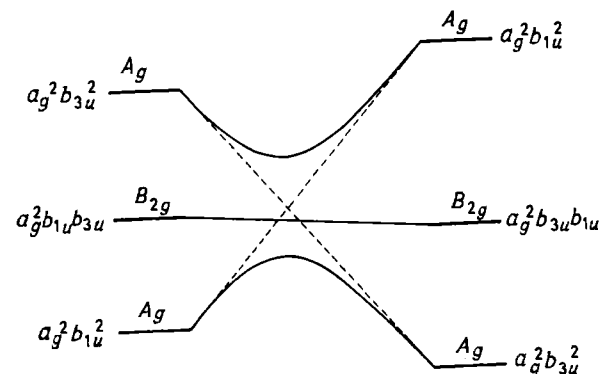


Рис. 7-13.

Диаграмма корреляции состояний для димеризации этилена.

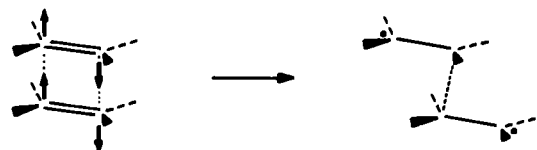
фотохимически и наоборот, т.е. если согласованная реакция разрешена термически, то она запрещена фотохимически.

Хотя диаграмма корреляции состояний физически более содержательна, чем подобная диаграмма для орбиталей, однако в силу своей простоты последняя наиболее употребляема. Приближение, используемое в данном случае, аналогично аппроксимации электронной волновой функции с помощью произведения одноэлектронных волновых функций в теории МО. Физическая сущность правила о корреляции орбиталей с одинаковой симметрией состоит в том, что только в таком случае достигается наиболее эффективное перекрытие. Это опять имеет свою аналогию при построении МО. Физическая сущность правила непересечения заключается в электронном отталкивании. Важно то, что это применимо только к орбиталям или состояниям одинаковой симметрии. Орбитали различной симметрии никак не взаимодействуют, поэтому их корреляционные линии могут пересекаться.

Параллельное сближение, анализ орбитального соответствия. Интересно посмотреть, какая дополнительная информация может быть извлечена из анализа орбитального соответствия [7, 21]. Диаграмма соответствия для реакции димеризации этилена представлена на рис. 7-14. Она напоминает корреляционную диаграмму на рис. 7-12 со следующим различием: здесь учитывается максимальная симметрия системы D_{2h} и приводится неприводимое представление каждой МО в этой точечной группе. Сплошные линии на диаграмме соединяют МО одинаковой симметрии. Это совершенно идентично корреляционной диаграмме, полученной в результате анализа ключевых типов симметрии. Кроме того, можно видеть, что переход с МО симметрии b_{1u} на МО симметрии b_{3u} был бы необходим для получения устойчивого основного состояния циклобутана. Симметрия необходимого колебания получается из прямого произведения этих МО:

$$b_{1u} \cdot b_{3u} = b_{2g}$$

В прямоугольнике с симметрией D_{2h} движение симметрии B_{2g} включает плоскостное колебание, которое укорачивает одну из диагоналей и удлиняет другую:



На основании этого результата возникает идея о последовательных реакциях. Первая стадия состоит в образовании трансoidного тетраметиленового бирадикала. Затем это промежуточное соединение поворачивается так, чтобы на второй стадии произошло замыкание циклобутанового кольца. Похоже на то, что некоторые квантовохимические

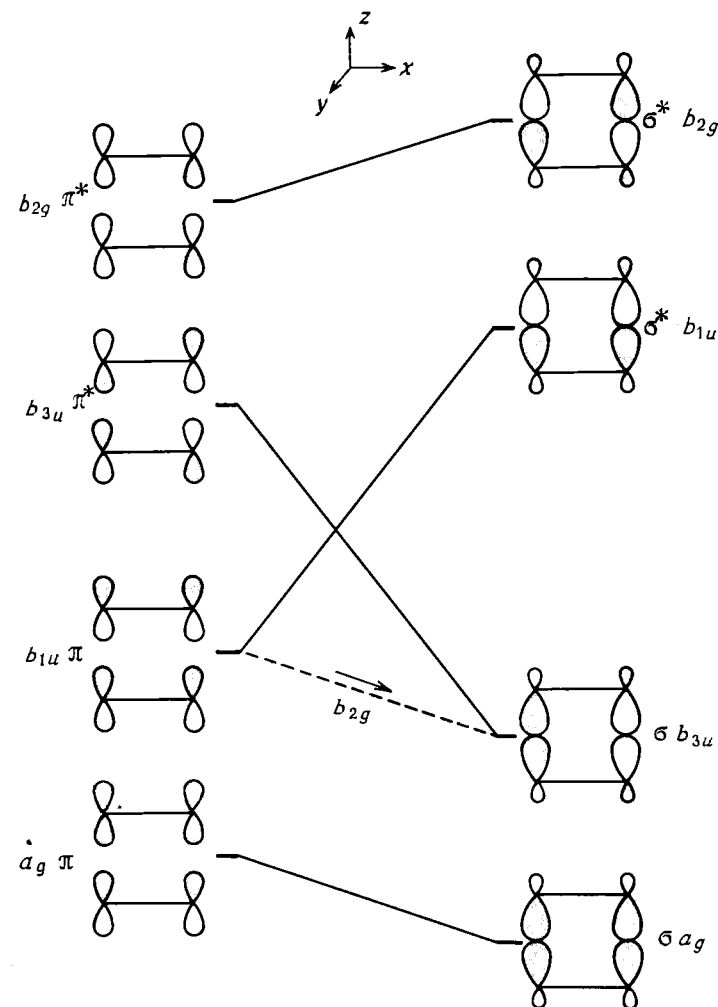


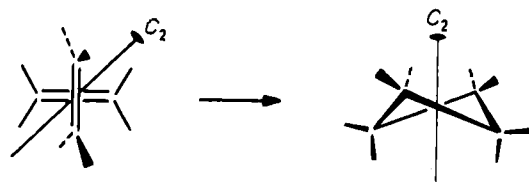
Рис. 7-14.

Диаграмма соответствия для анифасной димеризации этилена. Воспроизводится с разрешения автора работы [21].

расчеты согласуются с этим механизмом [25]. Процесс, обратный димеризации этилена, — пиролиз циклобутана, экспериментально осуществим [26]. При пиролизе образуется 1,4-бирадикальное промежуточное соединение, что следует как из квантовохимических расчетов [27], так и из термохимических соображений [28]. Все это демонстрирует ценность информации, полученной из анализа орбитального соответствия.

Димеризация этилена и обратный ему процесс широко изучались; подробнее о полученных результатах и необходимую литературу см. в работе [6].

Ортогональное сближение. Теперь рассмотрим другую ориентацию сближающихся молекул этилена — ортогональную:

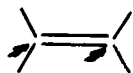


В такой ориентации имеется один сохраняющийся элемент симметрии — это ось C_2 . Рассмотрев действие операции C_2 на π -орбитали реагента и σ -орбитали продукта реакции, можно построить корреляционную диаграмму, показанную на рис. 7-15. Видно, что обе связывающие МО реагента коррелируют со связывающими МО продукта реакции. Имеется явный выигрыш в энергии в результате прохождения реакции, которая «термически разрешена».

Одна из молекул этилена вступает в реакцию *антараповерхностно*; это означает, что две новые связи образуются с двух противоположных сторон молекулы:



Другая молекула вступает в реакцию *супраповерхностно*; это означает, что две новые связи образуются с одной стороны молекулы:



Таким образом, при ортогональном сближении молекулы по разному вступают в реакцию; одна антараповерхностно, а другая супраповерхностно. В отличие от этого при параллельном сближении обе молекулы реагируют супраповерхностно:

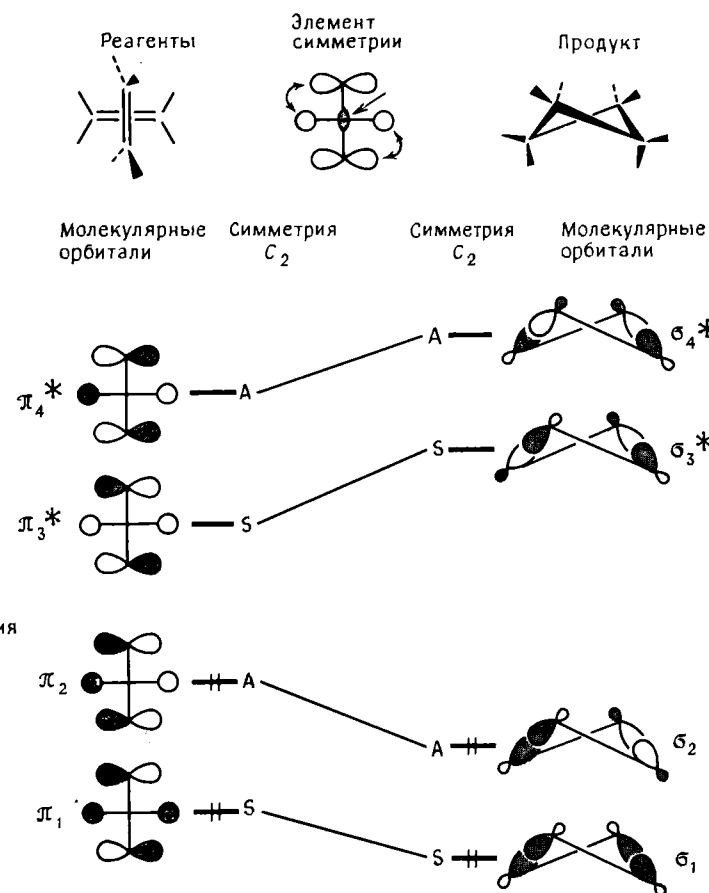
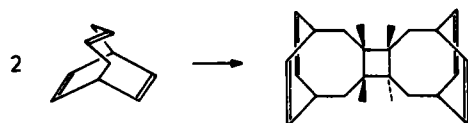


Рис. 7-15. Корреляционная диаграмма для ортогонального сближения двух молекул этилена в реакции димеризации. Видоизмененное воспроизведение рис. 10.24 из работы [9]. © 1981 by T.H. Lowry and K.S. Richardson. Воспроизводится с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

В литературе часто используются такие сокращения: $\pi^2_s + \pi^2_s$ означает, что обе молекулы этилена сближаются супраповерхностно, а $\pi^2_s + \pi^2_a$ означает, что одна молекула вступает в реакцию супраповерхностно, а другая — антараповерхностно. Число π^2 указывает на то, что два π -электрона используются каждой молекулой этилена.

Для полноты изложения следует добавить, что механизм циклоприсоединения $\pi^2_s + \pi^2_a$ также термически запрещен на основании анализа орбитального соответствия [21]. С точки зрения квантовой химии

ческого расчета [25] этот процесс разрешен по симметрии, но отмечается значительное стерическое отталкивание между некоторыми атомами водорода. Эта особенность может объяснить, почему такой процесс, разрешенный по симметрии, экспериментально не наблюдался. В отличие от этого имеется экспериментальное доказательство возможности циклоприсоединения по типу $\pi^2_s + \pi^2_a$ для скрученных молекул этилена. Так, бицикло[4.2.2]дека-транс-3-цис-7,9-триен димеризуется самопроизвольно [29]:

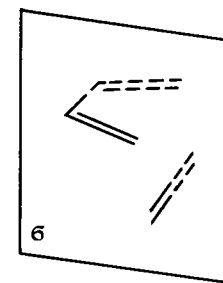


Квантовохимический расчет [25] указывает на ослабление в этом случае стерических препятствий по сравнению со случаем циклодимеризации двух молекул этилена, и тогда процесс, разрешенный по симметрии, осуществляется.

7.3.1.2. Реакция Дильса–Альдера. *Взаимодействие ВЗМО–НСМО.* Реакция Дильса–Альдера является еще одним хорошо известным примером, демонстрирующим применимость правил симметрии в предсказании возможности протекания химической реакции. Эта реакция обсуждалась в основополагающей статье Фукуи [1], посвященной граничным орбиталям. На рис. 7-16 представлены ВЗМО и НСМО этилена (диенофила) и бутадиена (диена). Часть *a* рисунка поясняет взаимодействие орбиталей на примере, как это принято, атомных орбиталей, а в части *б* изображены контурные диаграммы [11]. Единственный элемент симметрии, общий для диена и диенофила, — это плоскость симметрии, проходящая через центральную 2,3-связь диена и двойную связь диенофила. Показано также действие этого элемента симметрии на МО.

Здесь имеются два благоприятных взаимодействия: одно между ВЗМО этилена и НСМО бутадиена, а другое между ВЗМО бутадиена и НСМО этилена. Оба взаимодействия осуществляются одновременно. Однако вследствие разных свойств симметрии этих взаимодействий их роль также различна. ВЗМО этилена и НСМО бутадиена симметричны по отношению к сохраняющемуся в ходе реакции элементу симметрии. В этом элементе симметрии нет узловой плоскости, поэтому электроны могут целиком делокализоваться в направлении новой связи. Таким образом, оба атома углерода в этилене одновременно вступят в связь с концевыми атомами бутадиена. Эту особенность можно заметить на левой контурной диаграмме рис. 7-16, *б*.

В случае других взаимодействий ВЗМО–НСМО ситуация различается. Эти орбитали антисимметричны по отношению к элементу симметрии, и два конца у новой связи разделены узловой плоскостью. Следовательно, возникнут две раздельные химические связи, каждая из которых соединяет один атом углерода молекулы этилена с концевым атомом



Симметрия

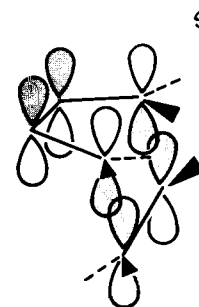
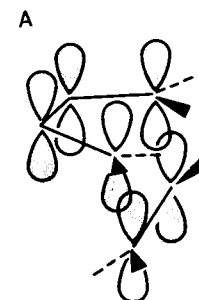
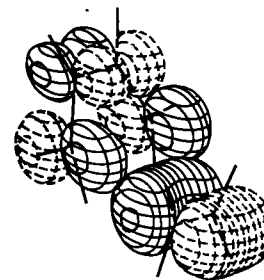
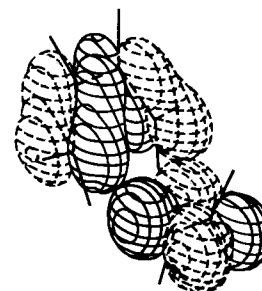
*a**A**б*

Рис. 7-16.

Взаимодействие ВЗМО–НСМО для реакции Дильса–Альдера.

a — обычное представление; *б* — рассчитанные контурные диаграммы. Видоизмененное воспроизведение с разрешения Фукуи [11]. © 1982 by the American Association for the Advancement of Science.

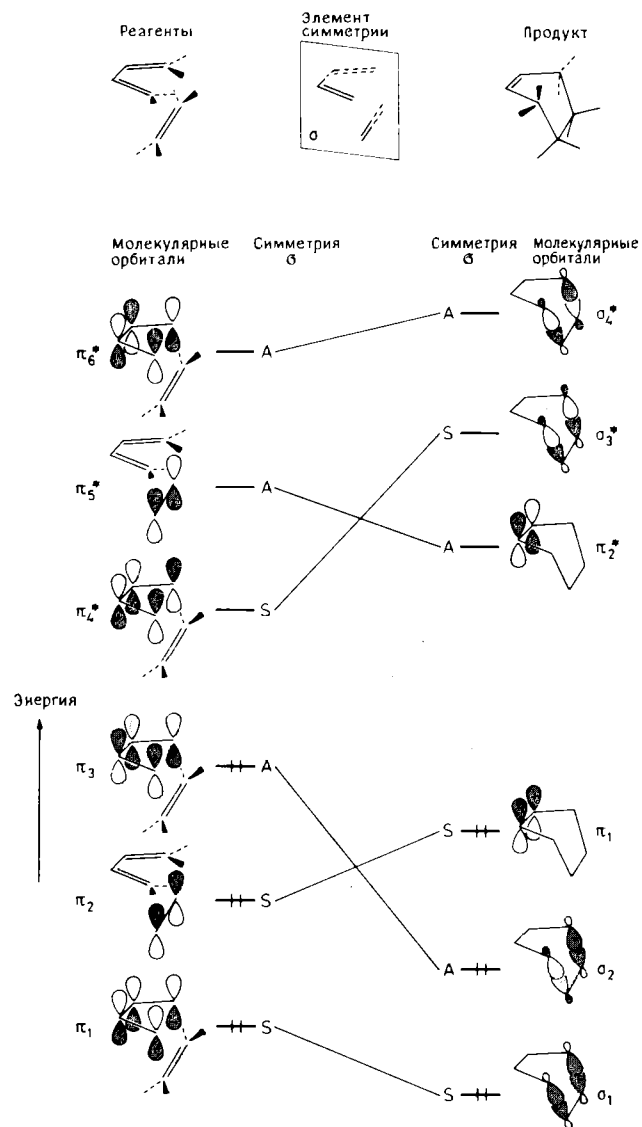


Рис. 7-17.

Диаграмма орбитальной корреляции для реакции циклоприсоединения этилена к бутadiену. Видоизмененное воспроизведение рис. 10.22 из работы [9]. © 1981 by T. H. Lowry and K. S. Richardson. Воспроизводится с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

углерода молекулы бутadiена. Из приведенного рассуждения следует, что первое симметричное взаимодействие должно преобладать.

Диаграмма орбитальной корреляции. Для протекания согласованной реакции необходимо, чтобы молекулы этилена и бутadiена сближались так, как это показано в верхней части рис. 7-17. Здесь имеется единственный сохраняющийся элемент симметрии в такой координации, и это есть плоскость σ , которая проходит через середину центральной 2,3-связи диена и двойную связь диенофила. В результате протекания реакции рвутся π -связи в молекулах реагентов и в продукте образуются новые связи: две σ и одна π . π -Орбитали и их соответствующие разрыхляющие пары у молекул реагентов показаны с левой стороны рис. 7-17. Новые σ - и π -орбитали, как связывающие, так и разрыхляющие, в циклогексене-продукте реакции находятся с правой стороны рисунка. Это те орбитали, на которые влияет реакция. Здесь также показано, как действует на эти орбитали вертикальная плоскость симметрии. Из корреляционной диаграммы следует, что все заполненные связывающие орбитали реагентов коррелируют с заполненными связывающими орбиталями основного состояния продукта реакции. Следовательно, реакция разрешена по симметрии. Такое совпадающее предсказание можно сделать при использовании как корреляционного метода, так и концепции ВЗМО-НСМО.

Циклоприсоединение этилена к бутadiену является хорошей иллюстрацией того, что разрешение по симметрии отнюдь не означает легкости протекания реакции. Энергия активации такой реакции достаточно высока и составляет 144 кДж/моль [7]. Салем и сотр. [30] провели для этой реакции неэмпирический расчет, результаты которого подтверждают согласованный характер реакции; на ее первой стадии происходит растяжение трех двойных связей, что и объясняет большую энергию активации. Согласно другой теоретической работе [31], барьер в термически разрешенной реакции часто возникает из-за того, что молекулы реагентов должны достаточно сильно деформироваться, прежде чем взаимодействие граничных орбиталей сможет стабилизировать продукты реакции.

7.3.2. Внутримолекулярная циклизация

Корреляция орбиталей для превращения бутadiена в циклобутен. Другим примером применения правил симметрии может служить электроциклическое превращение сопряженных полиенов в циклические олефины. Простейший случай—это конверсия бутadiена в циклобутен:



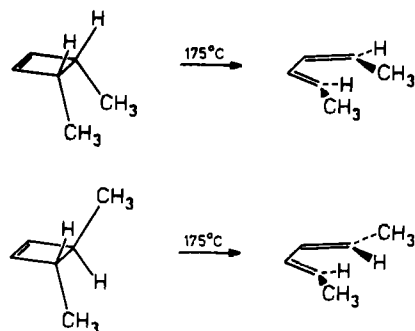
В принципе такой процесс осуществим двумя способами. В первом из них оба конца открытой цепи в переходном состоянии повернуты в противоположные стороны. Это называется *дисротаторной* реакцией:



Вторая возможность состоит в протекании *конротаторной* реакции, в ходе которой оба конца цепи повернуты в одинаковом направлении:



Разрыв кольца в замещенных циклобутенах происходит при относительно низких температурах и всегда по конротаторному механизму [3, 32], как это иллюстрируется на примере изомеризации *цис*- и *транс*-3,4-диметилциклобутена [32]:



Наблюдаемая стереоспецифичность подобных реакций хорошо объясняется корреляционными диаграммами, построенными для изомеризации бутадиена в циклобутен (рис. 7-18 и 7-19). В этом процессе рвутся две двойные связи в бутадиене, а при образовании цикла возникает новая двойная и одна простая связь, поэтому с обеих сторон диаграммы нужно рассматривать две связывающие и две разрыхляющие орбитали. В дисротаторном процессе сохраняющимся элементом симметрии является плоскость симметрии. На корреляционной диаграмме (рис. 7-18) видно, как связывающая электронная пара перемещается на разрыхляющую орбиталь продукта, поэтому правая сторона диаграммы соответствует конфигурации возбужденного состояния. Хотя это и согласуется с принципом сохранения орбитальной симметрии, но требует таких энер-

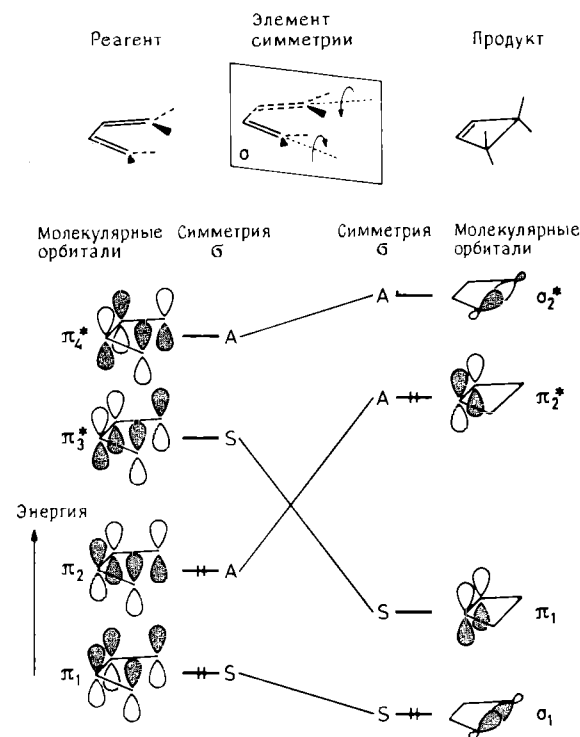


Рис. 7-18.

Корреляционная диаграмма для дисротаторного замыкания цикла в бутадиене. Видоизмененное воспроизведение рис. 10.16 из работы [9]. © 1981 by T. H. Lowry and K. S. Richardson. Воспроизводится с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

гетических затрат, что подобная реакция термически неосуществима.

Замыкание цикла по конротаторному механизму показано на рис. 7-19. Здесь в ходе реакции сохраняется поворотная ось C_2 . Соединив линиями орбитали одинаковой симметрии, мы видим, что все орбитали основного состояния реагента коррелируют с аналогичными орбиталями продукта реакции, поэтому процесс разрешен термически.

Симметрия координаты реакции на примере разрыва кольца в циклобутене. Реакцию бутадиен – циклобутен интересно рассмотреть под несколько другим углом зрения, чтобы понять, действительно ли симметрия координаты реакции может предсказать нужную реакцию. Для этого рассмотрим обратный процесс, т. е. разрыв кольца в циклобутене. С точки зрения симметрии такое обращение реакции существенно.

Группа симметрии как циклобутена, так и бутадиена есть C_{2v} , но переходное состояние имеет симметрию C_2 в конротаторном и C_s в

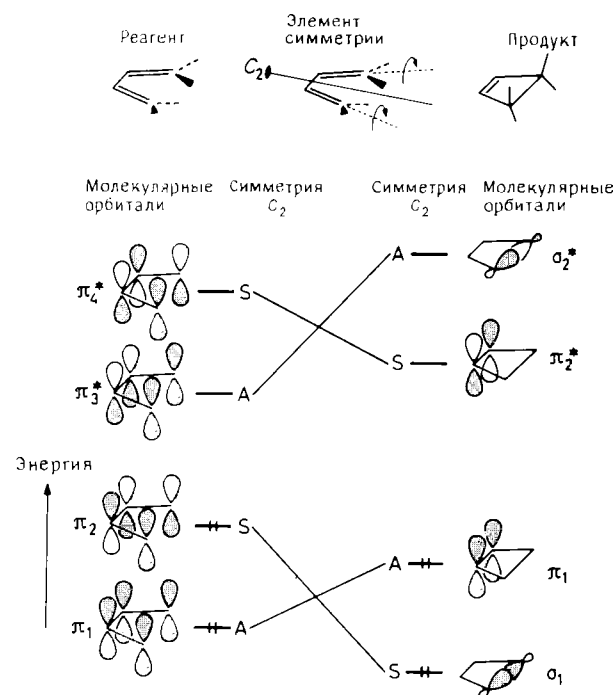


Рис. 7-19.

Корреляционная диаграмма для конротаторного превращения бутадиена в циклобутен. Видоизмененное воспроизведение рис. 10.14 из работы [9]. © 1981 by T. H. Lowry and K. S. Richardson. Воспроизводится с разрешения Harper and Row, Publishers, Inc.

дисротаторном механизме. Пирсон [6] предложил следующее наглядное толкование этой реакции. При переходе из циклобутена в бутадиен рвутся две связи: π -связь, замыкающая кольцо, и противоположно расположенная π -связь. Следовательно, в этом изменении принимают участие четыре орбитали; заполненные и вакантные σ - и σ^* -орбитали, а также заполненные и вакантные π - и π^* -орбитали. Они показаны на рис. 7-20 вместе с их симметрией для трех точечных групп.

На рис. 7-21 изображены смещения атомов, происходящие при конротаторном и дисротаторном размыкании цикла. Эти смещения определяют координату реакции и принадлежат к представлениям A_2 и B_1 точечной группы C_{2v} соответственно.

Две связи в циклобутене можно разорвать, удалив электроны со связывающей орбитали или поместив их на разрыхляющую орбиталь. Рассмотрим переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$. Согласно Пирсону [6], прямое

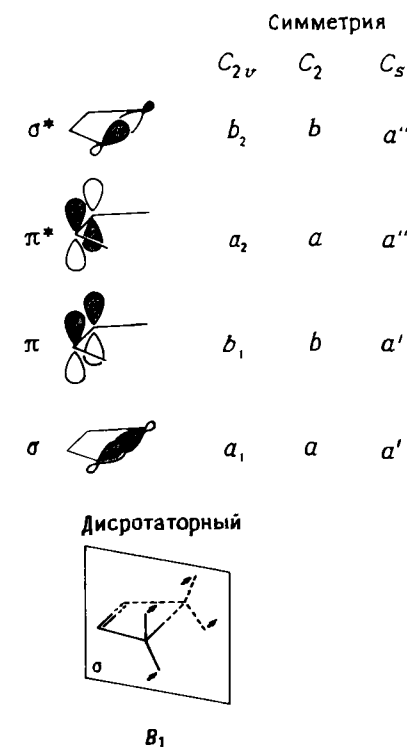


Рис. 7-20.

Молекулярные орбитали, участвующие в разрыве кольца в циклобутене.

Рис. 7-21.

Симметрия координаты реакции при конротаторном и дисротаторном разрывах кольца в циклобутене.

произведение двух представлений должно содержать координату реакции:

$$\sigma \rightarrow \pi^*: a_1 \cdot a_2 = a_2$$

$$\pi \rightarrow \sigma^*: b_1 \cdot b_2 = a_2$$

Неприводимым представлением для конротаторного размыкания цикла является A_2 , поэтому такой процесс возможен. Продолжим проверку правил. В конротаторном процессе симметрия системы понижается до C_2 , что влечет за собой изменение симметрии участвующих орбиталей (см. рис. 7-20). Обе орбитали a_1 и a_2 превращаются в a , а b_1 и b_2 превращаются в b ; следовательно, эти орбитали можно комбинировать. Симметрия координаты реакции также становится A . Это согласуется с правилом, утверждающим, что координата реакции, за исключением точек минимума и максимума, должна принадлежать к полносимметричному представлению точечной группы.

Следующий шаг состоит в проверке возможности дисротаторного размыкания цикла. Очевидно, что переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$ здесь использовать невозможно, поскольку они отвечают конротаторному размыканию цикла с симметрией A_2 . Тогда рассмотрим переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$:

$$\sigma \rightarrow \sigma^*: a_1 \cdot b_2 = b_2$$

$$\pi \rightarrow \pi^*: b_1 \cdot a_2 = b_2$$

Оба прямых произведения содержат неприводимое представление B_2 , которое отвечает отличающемуся по фазе асимметричному искажению молекулы, не приводящему к размыканию цикла. Координата дисротаторной реакции имеет симметрию B_1 (рис. 7-21). Далее, если мы рассмотрим симметрию орбиталей в дисротаторном переходном состоянии с точечной группой C_s , то оказывается, что орбитали σ и σ^* , а также π и π^* принадлежат к различным неприводимым представлениям. По этой причине их смешение невозможно. Таким образом, предсказания, которые можно сделать на основании данного метода и диаграмм орбитальной корреляции, совпадают. Хотя рассмотрение координаты реакции помогает нам глубже понять, что же происходит на самом деле в ходе химической реакции, применение этого метода связано с большими затруднениями, чем использование диаграмм орбитальной корреляции.

Из неэмпирического расчета, проведенного для разрыва кольца в циклобутене [33], можно сделать следующие выводы. В конротаторном процессе сначала происходит удлинение одинарной связи C—C, а затем поворот метиленовых групп. Удлинение связи C—C является валентным растяжением с симметрией A_1 , а поворот метиленовых групп — процесс с симметрией A_2 , ранее считавшийся координатой реакции. Это кажущееся противоречие разрешил Пирсон [6], который отметил особую роль полносимметричной координаты реакции. Влияние валентного



Рис. 7-22.

Влияние растяжения связи C—C на энергии критических орбиталей в процессе разрыва кольца в циклобутене.

растяжения связи C—C показано на рис. 7-22. Энергии σ и σ^* орбиталей соответственно возрастают и убывают в результате растяжения связи. Колебательное движение симметрии A_1 не меняет симметрии молекулы. Ключевые переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$, которые по симметрии связаны поворотом типа A_2 , осуществляются с большей легкостью. Очевидно, определяющим фактором в реальном процессе является большая разность между энергиями этих орбиталей.

7.3.3. Обобщенные правила Вудворда–Хоффмана

Правила отбора, выведенные для химических реакций на основании концепции симметрии, обладают определенной закономерностью. Вудворд и Хоффман [3] обобщили правила отбора, полученные из рассмотрения орбитальной симметрии, применив их к большому числу систем. Мы укажем здесь на два важных момента, отослав читателя за подробными сведениями к специальной литературе [3, 9].

Циклоприсоединение. Реакция между двумя молекулами разрешена термически, если полное число электронов в системе равно $4n + 2$ (n — целое число), а оба участника реагируют или супраповерхностно, или антараповерхностно. Если же один из участников реагирует супраповерхностно, а другой — антараповерхностно, то реакция разрешена термически, если полное число электронов равно $4n$.

Электроциклические реакции. Правила аналогичны приведенным выше. Дисротаторный процесс разрешен термически, если полное число электронов равно $4n + 2$, а конротаторный процесс термически разрешен, если число делокализованных электронов равно $4n$. В случае фотохимических реакций оба вида правил должны быть заменены на противоположные.

7.4. Концепция Хюккеля–Мёбиуса

Для предсказания и интерпретации химических явлений имеется ряд методов, которые не используют соображения симметрии. Сравнение некоторых из них с уже рассмотренными приемами, основанными на концепции симметрии, представляет несомненный интерес.

Возьмем для сравнения так называемые «правила ароматичности», поскольку они обеспечивают превосходное соответствие с правилами Вудворта–Хоффмана, основанными на симметрии. Детальный анализ показал [34], что для перициклических реакций существует полная эквивалентность обобщенных правил отбора Вудворда–Хоффмана с правилами отбора, вытекающими из представлений ароматичности. Особенно важный вклад в разработку данного вопроса внесли Циммерман [35] и Дьюар [36].

Обычно термин «ароматичность» подразумевает, что данная молекула устойчива по сравнению с соответствующим ациклическим угле-

водородом. Правила ароматичности основаны на концепции Хюккеля–Мёбиуса. Циклический полиен называют системой Хюккеля, если все его p -орбитали перекрываются синфазно, т.е. все они имеют одинаковые знаки над и под узловой плоскостью (рис. 7-23). Согласно правилу Хюккеля [37], если в такой системе содержится $4n + 2$ электронов, то молекула ароматична и устойчива. В отличие от этого цикл Хюккеля с $4n$ электронами будет антиароматичен.

Хайльброннер [38] нашел, что возникает обратная ситуация, если один раз перекрутить цикл Хюккеля, как показано на рис. 7-24, *а*. По этой причине скрученный цикл Дьюар [36] назвал «антихюккелевской системой»; другое название – «система Мёбиуса» [35, 39] – является вполне подходящим термином. Лист Мёбиуса – это непрерывная односторонняя поверхность, которая получается, если обычную ленту свернуть вдоль ее оси на 180° и затем склеить ее концы. Для листа Мёбиуса характерно изменение фазы (рис. 7-24, *б*), точно такое же, какое происходит с p -орбиталями на рис. 7-24, *а*. На рис. 7-24, *в* показан еще один лист Мёбиуса.

Разрешенность согласованных перициклических реакций по Циммерману [35] и Дьюару [36] может быть предсказана следующим образом. Циклическую совокупность орбиталей можно считать системой Хюккеля, если в ней нет инверсии фазы или же она меняется четное число раз. Для подобной системы переходное состояние с $4n + 2$ электронами будет термически разрешено благодаря ароматичности, а переходное состояние с $4n$ электронами будет термически запрещено из-за антиароматичности.

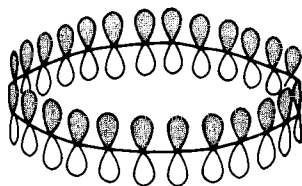


Рис. 7-23.

Циклическая система Хюккеля. Воспроизводится с разрешения автора работы [39].

Циклическая совокупность орбиталей является системой Мёбиуса, если фаза в ней меняется нечетное число раз. Для такой системы переходное состояние с $4n$ -электронами ароматично и разрешено термически, а состояние с $4n + 2$ электронами антиароматично и запрещено термически. Для согласованных фотохимических реакций справедливы правила, противоположные тем, что сформулированы для термических реакций.

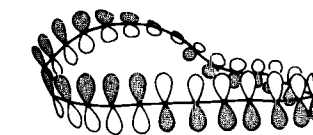
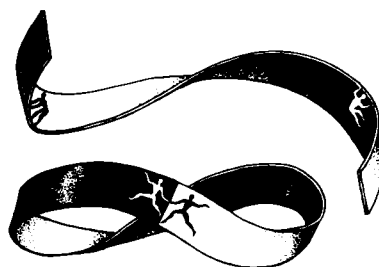
*а**б**в*

Рис. 7-24.

а – циклическая система Мёбиуса. Воспроизводится с разрешения автора работы [39]; *б* – лист Мёбиуса. С согласия автора рисунка Дьёрдя Доци, Сигэтл, шт. Вашингтон; *в* – лист Мёбиуса на фасаде Научно-исследовательского института в Москве. Фото авторов.

Каждому из этих правил можно найти аналог среди правил отбора Вудворда–Хоффмана. При применении метода Вудворда–Хоффмана к реакциям циклоприсоединения было отмечено значительное различие между супраповерхностным и антараповерхностным процессами. Аналогичные различия возникли в дисротаторных и конротаторных электроциклических превращениях. Супраповерхностный процесс для обоих участников, а также дисротаторное замыкание цикла (рис. 7-25) находится в согласии с системой Хюккеля. В отличие от этого смешанный супра-антараповерхностный процесс, а также конротаторная циклизация характеризуются инверсией фазы (рис. 7-26) и соответствуют системам Мёбиуса. Сводка всех упоминавшихся правил отбора дана в табл. 7-3, из которой становится очевидным их соответствие.

Как метод Вудворда–Хоффмана, так и концепция Хюккеля–Мёбиуса полезны в плане предсказания течения согласованных реакций. Однако оба этих подхода имеют и ограничения. Возможно, лучше применять концепцию Хюккеля–Мёбиуса к системам с низкой сим-

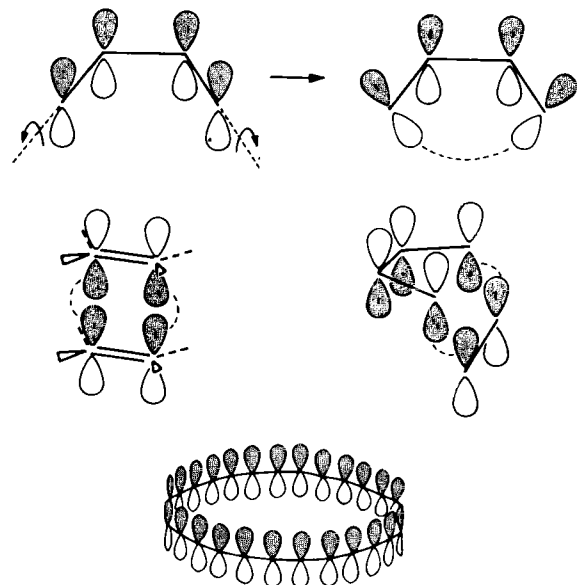


Рис. 7-25.

Сравнение дисротаторного замыкания цикла и реакции $\pi_{2s} + \pi_{2s}$ с циклической системой Хюккеля.

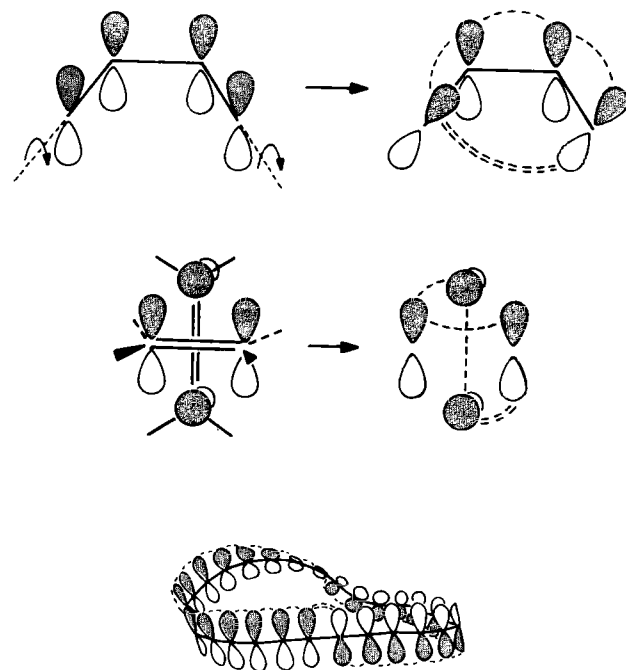


Рис. 7-26.

Сравнение конротаторного замыкания цикла и реакции $\pi_{2s} + \pi_{2a}$ с циклической системой Мёбиуса.

Таблица 7-3. Правила отбора для химических реакций, выведенные в различных методах

	Реакция	Термически разрешено	Термически запрещено
1	$s + s$ $a + a$ $s + a$	$4n + 2$ $4n$	$4n$ $4n + 2$
2	Дисротаторное Конротаторное	$4n + 2$ $4n$	$4n$ $4n + 2$
3	Система Хюккеля: Изменение знака (четное число раз или 0) Система Мёбиуса: Изменение знака (нечетное число раз)	$4n + 2$ $4n$	$4n$ $4n + 2$

1 – циклоприсоединение Вудворда – Хоффмана; 2 – электроциклическая реакция Вудворда – Хоффмана; 3 – концепция Хюккеля – Мёбиуса.

метрий. В то же время эта концепция применима только к циклическим совокупностям орбиталей. Принцип сохранения орбитальной симметрии не имеет такого ограничения.

7:5. Изолобальная аналогия [10]

До сих пор наше рассмотрение химических реакций ограничивалось участием органических соединений. Однако все основополагающие идеи в равной мере применимы и к неорганическим соединениям. Так, например, концепцию ВЗМО – НСМО можно легко использовать для объяснения образования донорно-акцепторных комплексов. В частности, образование комплекса трихлорид алюминия – аммиак (см. рис. 3-26) можно интерпретировать как результат взаимодействия между НСМО акцептора (AlCl_3) и ВЗМО донора (NH_3).

Возможность объединенного подхода к трактовке органических и неорганических систем была достаточно убедительно показана в Нобелевской лекции Р. Хоффмана [10], названной «Наведение мостов между неорганической и органической химией».

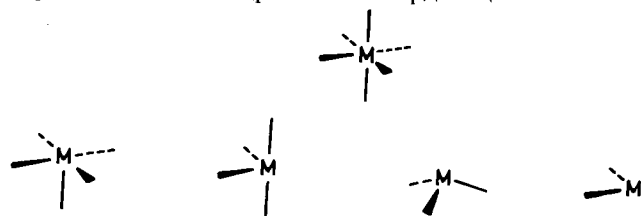
Основная мысль этой лекции состояла в том, чтобы проанализировать аналогии между структурами относительно сложных неорганических комплексов и сравнительно простых молекул органических соединений. Затем строение и возможные реакции соединений первого класса

могут быть поняты и даже предсказаны на основании закономерностей, хорошо зарекомендовавших себя для соединений второго класса. Особо были выделены два важных момента [10]:

1. «Сходство граничных орбиталей у неорганических и органических фрагментов является именно тем мостом, который призван объединить эти отдельные области нашей науки».

2. Многие аспекты электронного строения молекул, которые обсуждались и сравнивались, были сильно упрощены, но теперь «настало время создать такие концептуальные основы, чтобы различие и разнообразие временно отступили на второй план по сравнению со сходством и общностью».

Одной из бурно развивающихся областей неорганической химии является химия органических производных переходных металлов. В общем виде рассматриваемая структура может быть представлена в виде совокупности фрагментов переходный металл-лиганд типа $M(CO)_5$, $M(PF_3)_5$, $M(\text{аллил})$ и MSr или вообще ML_n . Все эти фрагменты получают из октаэдрической координации:



При описании химической связи в этих фрагментах прежде всего необходимо построить шесть октаэдрических гибридных орбиталей атома металла. Мы здесь не касаемся вопросов, связанных с гибридизацией, но используем соображения симметрии при построении гибридных орбиталей так же, как это делалось при построении молекулярных орбиталей [24]. В октаэдрическом комплексе шесть гибридных орбиталей направлены к лигандам и все они вместе образуют базис для представления точечной группы. В табл. 7-4 сведены характеры для O_h и представление для шести гибридных орбиталей. Представление сводится к

$$\Gamma_h = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

Анализ таблицы характеров для O_h показывает, что из имеющихся орбиталей металла nd , $(n+1)s$ и $(n+1)p$ можно построить единственно возможную комбинацию:

$$\begin{array}{ccc} s & p_x, p_y, p_z & d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \\ a_{1g} & t_{1u} & e_g \end{array}$$

Эти шесть орбиталей будут участвовать в построении гибридных орбиталей, а оставшиеся орбитали металла (d_{xz} , d_{yz} и d_{xy}) симметрии t_{2g} окажутся несвязывающими.

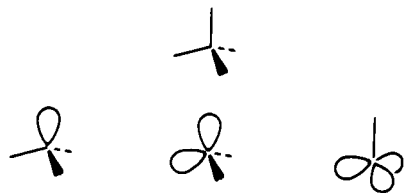
Таблица 7-4. Таблица характеров для группы O_h и представление гибридных орбиталей в комплексе переходного металла ML_6

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z$ $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ (xz, yz, xy)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
Γ_h	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2		

Шесть лигандов приближаются к шести гибридным орбиталям металла, и образуется октаэдрический комплекс. Считается, что эти лиганды являются донорами, т. е. льюисовыми основаниями с четным числом электронов. В результате возникают по шесть связывающих (σ) и разрыхляющих (σ^*) орбиталей и электронные пары лигандов занимают связывающие орбитали так, как это показано на рис. 7-27. Вследствие сильного взаимодействия все шесть гибридных орбиталей металла уходят из области, занимаемой граничной орбиталью, и там остаются только t_{2g} -орбитали.

С помощью диаграммы на рис. 7-27, построенной для идеального случая шести лигандов, можно также предсказать ожидающиеся изменения, если лигандов будет пять, четыре и три (рис. 7-28). В случае пяти лигандов только пять из шести гибридных орбиталей металла будут взаимодействовать, а шестая, направленная к отсутствующему лиганду, останется без изменения. Следовательно, она вместе с t_{2g} -орбиталями будет находиться недалеко от граничной орбитали. В случае четырех лигандов две из шести гибридных орбиталей металла останутся без изменения, а в случае трех — три орбитали. Так продолжается всегда, т. е. те орбитали остаются неизменными, которые направлены к отсутствующим лигандам в октаэдрической координации.

Теперь мы постараемся найти аналогии между комплексами переходных металлов и простыми, хорошо изученными молекулами органических соединений или же их фрагментами. В принципе любой углеводород может быть построен из метильных (CH_3), метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп, а также четвертичных атомов углерода. Эти группы можно представить себе как фрагменты метана, имеющего тетраэдрическое строение:



Сущность концепции «изоlobalной аналогии» такова: установить сходство между этими простыми фрагментами органических молекул и фрагментами комплексов переходных металлов, а затем построить металлоорганические соединения. «Два фрагмента называются *изоlobalными*, если они имеют следующие сходные характеристики (именно сходные, а не идентичные!): число граничных орбиталей, их симметрия и форма, приблизительные значения энергий, а также число электронов, находящихся на них» [10]. Подходящие молекулы не обязаны быть ни изoelekтронными, ни изоструктурными.

Первой аналогией, которую мы рассмотрим, является фрагмент

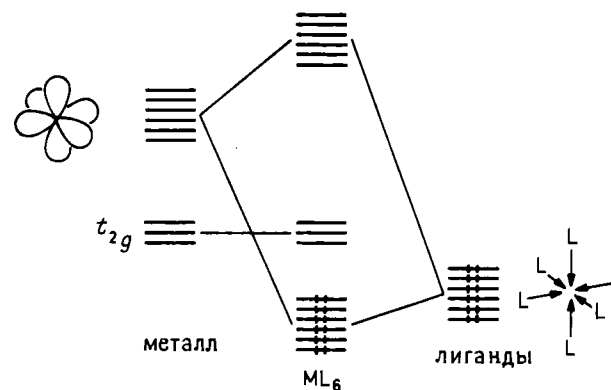


Рис. 7-27.

Система МО при построении идеального октаэдрического комплекса. Воспроизводится с разрешения Хоффмана [10]. © The Nobel Foundation 1982.

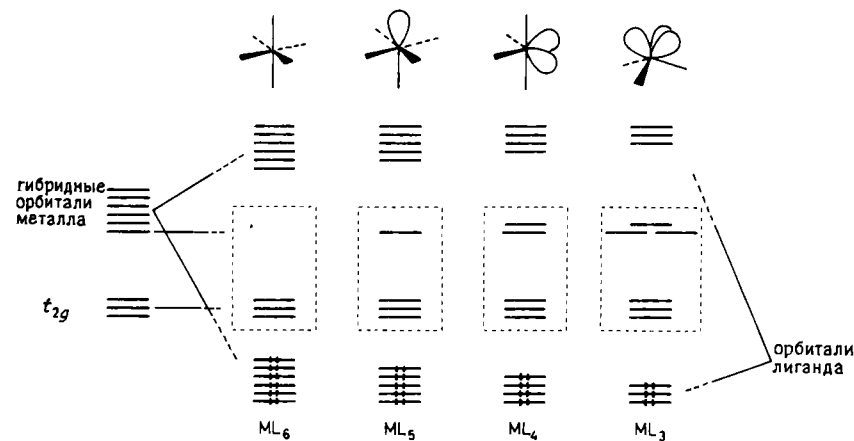
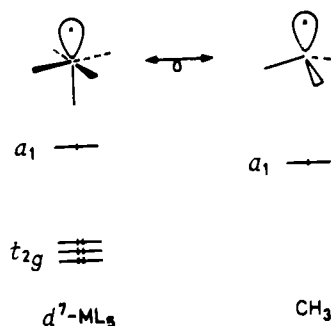


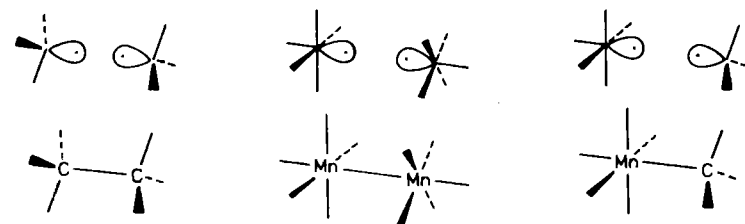
Рис. 7-28.

Молекулярные орбитали в различных фрагментах переходный металл-лиганд (ML_n). Видоизмененное воспроизведение с разрешения Хоффмана [10]. © The Nobel Foundation 1982.

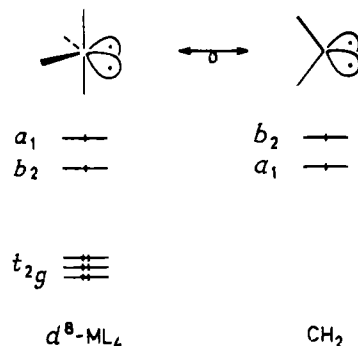
комплекса металла, имеющего конфигурацию d^7 , например $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и метильный радикал CH_3 :



Хотя оба фрагмента принадлежат к различным точечным группам (C_{4v} и C_{3v} соответственно), их орбитали, содержащие неспаренный электрон, в обоих случаях принадлежат к полносимметричному представлению. Поскольку три занятые t_{2g} -орбитали фрагмента ML_5 расположены сравнительно низко, граничные орбитали у этих двух фрагментов должны быть схожи. Если это так, то можно ожидать и некоторого сходства в химических свойствах, и особенно в реакционной способности. Действительно, оба фрагмента димеризуются [10] и даже способны вступать в совместную реакцию, давая продукт, состоящий из «органической» и «неорганической» частей, $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$:



Следуя этой аналогии, можно ожидать, что фрагмент с четырьмя лигандами $d\text{-ML}_4$, например $\text{Fe}(\text{CO})_4$, будет схож с метиленовым радикалом CH_2 :



Оба фрагмента принадлежат к точечной группе C_{2v} и имеют следующее представление двух гибридных орбиталей, на которых находятся неспаренные электроны:

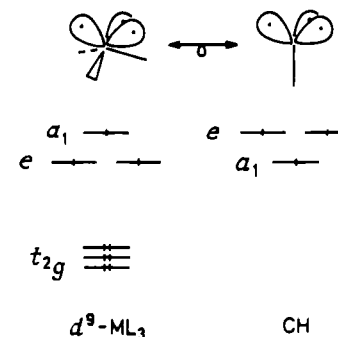
C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ	2	0	0	2

Оно сводится к $a_1 + b_2$. Хотя порядок следования энергетических уровней в этих двух фрагментах различен, это не столь важно, поскольку в любом случае изначальный порядок нарушается в результате образования химических связей с другими лигандами.

Рассмотрим возможный процесс димеризации, т. е., согласно хорошо известной реакции, два метиленовых радикала объединяются в молекулу этилена. Аналогичным образом может быть получен смешанный продукт $(\text{CO})_4\text{FeCH}_2$ или по крайней мере его производные. С другой стороны, димер $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ неустойчив и был зарегистрирован только в матрице [40]. Отсюда следует, что изолобальная аналогия только предполагает возможные последствия, вытекающие из сходства электронного строения двух фрагментов. Однако в ней не содержится никаких сведений о термодинамической и кинетической устойчивости возможных продуктов химической реакции.

Хотя сам димер $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ неустойчив, его можно стабилизировать с помощью комплексообразования. На рис. 7-29, а изображена молекула, которая состоит из двух структурных единиц $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, соединенных атомом олова [41]. Используя аналогию между неорганической и органической химией, эту молекулу можно сравнить со спиропентаном (см. рис. 7-29, б).

Примером для фрагмента $d^9\text{-ML}_3$ является $\text{CO}(\text{CO})_3$, который изолобален метиновому радикалу CH :



Они оба имеют симметрию C_{3v} . Представление трех гибридных орбиталей с одним неспаренным электроном записывается в виде

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

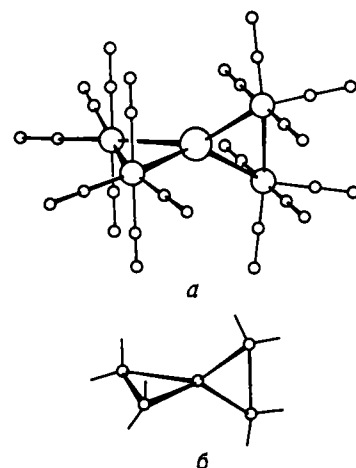


Рис. 7-29.

a – строение молекулы $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$. Воспроизводится с разрешения Хоффмана [10]. © The Nobel Foundation 1982; *б* – спиро-пентан – органический аналог.

Оно сводится к $a_1 + e$. Опять порядок следования уровней различен, но аналогия в электронном строении совершенно очевидна. На рис. 7-30 изображена последовательность молекул сходного строения. Первым в этом ряду стоит тетраэдр, а последним – кластер, образованный связями металл–металл, который можно рассматривать в качестве неорганического аналога тетраэдра [10].

Мы рассмотрели только несколько примеров, чтобы проиллюстрировать изолобальную аналогию. Хоффман с сотрудниками распространил эту концепцию на другие фрагменты комплексных соединений переходных металлов с различным заполнением *d*-орбиталей. Некоторые из найденных аналогий сведены в табл. 7-5. Несколько таких аналогий обсуждается в Нобелевской лекции Хоффмана [10], а дополнительные примеры можно найти в приводимом автором списке литературы.

Таблица 7-5. Изолобальные аналогии

Органический фрагмент	Координационное число переходного металла				
	9	8	7	6	5
CH_3	$d^1\text{-ML}_8$	$d^3\text{-ML}_7$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^9\text{-ML}_4$
CH_2	$d^2\text{-ML}_7$	$d^4\text{-ML}_6$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^{10}\text{-ML}_3$
CH	$d^3\text{-ML}_6$	$d^5\text{-ML}_5$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^9\text{-ML}_3$	

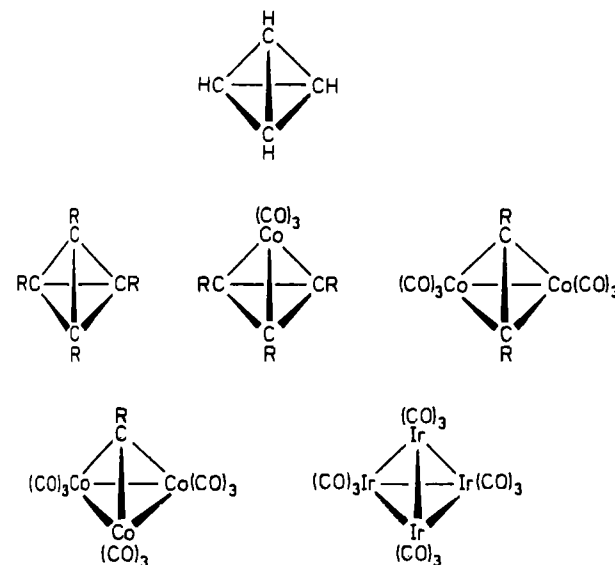


Рис. 7-30.

Строение молекулы тетраэдра и его неорганических аналогов. Видоизмененное воспроизведение с разрешения Хоффмана [10]. © The Nobel Foundation 1982.

Литература

1. Fukui K., In: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Löwdin P. O., Pullmann B., Eds., Academic Press, New York, 1964.
2. Fukui K., Theory of Orientation and Stereoselection, Springer-Verlag, Berlin, 1975; Top. Curr. Chem., **15**, 1 (1970).
3. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1971.
4. Woodward R. B., Hoffmann R., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **8**, 781 (1969).
5. Simmons H. E., Bunnett J. F. (Eds.) Orbital. Symmetry Papers, American Chemical Society, Washington, D. C., 1974.
6. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1979; Pearson R. G., In: Special Issues on Symmetry, Computers and Mathematics with Applications, **12B**, 229 (1986).
7. Салем Л. Электроны в химических реакциях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
8. Marchand A. P., Lehr R. E. (Eds.) Pericyclic Reactions, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1977.
9. Lowry T. H., Richardson K. S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Second Edition, Harper and Row, Publishers, New York, 1981.
10. Hoffmann R., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21**, 711 (1982).
11. Fukui K., Science, **218**, 747 (1982).
12. Wigner E., Witmer E. E., Z. Phys., **51**, 859 (1928).

8

Пространственные группы
симметрии

13. а) Solouki B., Bock H., Inorg. Chem., **16**, 665 (1977); 6) Bernardi F., Csizmadia I. G., Mangini A., Schlegel H. B., Whangbo M.-H., Wolfe S., J. Am. Chem. Soc., **97**, 2209 (1975).
14. Leffler J. E., Grunwald E., Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley and Sons, New York, 1963.
15. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., J. Chem. Phys., **20**, 722 (1952).
16. Woodward R. B., Hoffmann R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 395 (1965).
17. Hoffmann R., Woodward R. B., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2046 (1965).
18. Woodward R. B., Hoffmann R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2511 (1965).
19. Hund F., Z. Phys., **40**, 742 (1927); **42**, 93 (1927); **51**, 759 (1928); Mulliken R. S., Phys. Rev., **32**, 186 (1928).
20. Von Neumann J., Wigner E., Phys. Z., **30**, 467 (1929); Teller E., J. Phys. Chem., **41**, 109 (1937).
21. Halevi E. A., Helv. Chim. Acta, **58**, 2136 (1975).
22. Katriel J., Halevi E. A., Theor. Chim. Acta, **40**, 1 (1975).
23. Jorgensen W. L., Salem L. The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York, 1973.
24. Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1971.
25. Okada T., Yamaguchi K., Fueno T., Tetrahedron, **30**, 2293 (1974).
26. Carr R. W., Jr., Walters W. D., J. Phys. Chem., **67**, 1370 (1963).
27. Hoffmann R., Swaminathan S., Odell B. G., Gleiter R., J. Am. Chem. Soc., **92**, 7091 (1970).
28. O'Neal H. E., Benson S. W., J. Phys. Chem., **72**, 1866 (1968).
29. Kraft K., Koltzenburg G., Tetrahedron Lett., 4357 (1967).
30. Townshend R. E., Ramunni G., Segal G., Hehre W. J., Salem L., J. Am. Chem. Soc., **98**, 2190 (1976).
31. Houk K. N., Gandour R. W., Strozier R. W., Rondan N. G., Paquette L. A., J. Am. Chem. Soc., **101**, 6797 (1979).
32. Winter R. E. K., Tetrahedron Lett., 1207 (1965).
33. Hsu K., Buenker R. J., Peyerimhoff S. D., J. Am. Chem. Soc., **93**, 2117 (1971).
34. Day A. C., J. Am. Chem. Soc., **97**, 2431 (1975).
35. Zimmermann H. E., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1564, 1566 (1966); Acc. Chem. Res., **4**, 272 (1971).
36. Dewar M. J. S., Tetrahedron Suppl. **8**, 75 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **10**, 761 (1971); Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972.
37. Hückel E., Z. Phys., **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933).
38. Heilbronner E., Tetrahedron Lett., 1923 (1964).
39. Shen K.-W., J. Chem. Educ., **50**, 238 (1973).
40. Poliakoff M., Turner J. J., J. Chem. Soc., A, **1971**, 2403.
41. Cotton J. D., Knox S. A. R., Paul I., Stone F. G. A., J. Chem. Soc. A, **1967**, 264.

8.1. Расширение к бесконечности

До сих пор главным образом обсуждались структуры конечных фигур, поэтому применялись точечные группы. Упрощенная сводка разнообразных симметрий была представлена на рис. 2-52 и в табл. 2-2. Точечная группа симметрии характеризуется отсутствием периодичности в любом направлении. Периодичность может быть введена с помощью трансляционной симметрии. Если присутствует периодичность, то для описания симметрии применяются пространственные группы. Здесь имеется небольшая неточность в терминологии. Даже трехмерная фигура может иметь точечную группу симметрии. В то же время так называемая размерность пространственной группы не определяется размерностью фигуры. Скорее она определяется собственной периодичностью. Ниже приводятся пространственные группы, в которых верхняя цифра относится к размерности фигуры, а нижняя — к периодичности:

$$\begin{array}{ccc} G_1^1 & & \\ G_1^2 & G_2^2 & \\ G_1^3 & G_2^3 & G_3^3 \end{array}$$

Фигуры или системы, которые являются периодическими в одном, двух или трех направлениях, будут иметь соответственно одно-, двух- или трехмерные пространственные группы. Размерность фигуры или системы — условие необходимое, но недостаточное для «размерности» соответствующих пространственных групп. Сначала мы опишем плоскую систему по Буддену [1], чтобы «почувствовать» пространственно-групповую симметрию. Будут введены также некоторые новые элементы. Позже в этой главе будут представлены простейшие одно- и двумерные пространственные группы. Вся следующая глава будет посвящена, несомненно, более важным трехмерным пространственным группам, которые характеризуют кристаллические структуры.

Бесконечно протяженная система всегда содержит основную единицу (мотив), которая повторяется бесконечно через всю систему. Рис. 8-1, а изображает плоский узор. Система, представленная на этом рисунке, — только часть бесконечно распространяющегося целого! Очевидно, эта система высокосимметрична. На рис. 8-1, б показана система взаимно

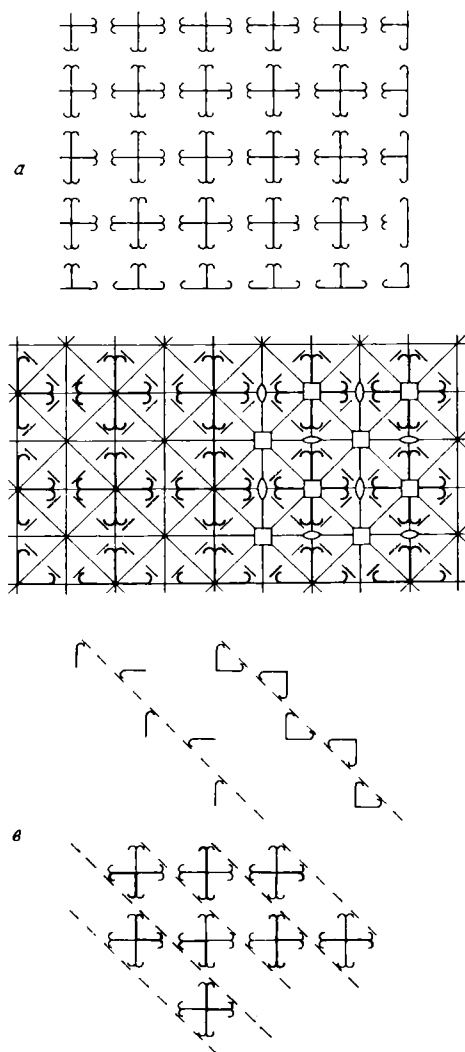


Рис. 8-1.
 а — часть плоского узора с двумерной пространственной группой (см. [1]);
 б — элементы симметрии узора, изображенного выше; в — несколько плоскостей скользящего отражения и их действие на узор, изображенный в части а.

перпендикулярных плоскостей симметрии (сплошные линии), а также некоторые из четверных и двойных поворотных осей. В нашем обсуждении новыми элементами симметрии являются плоскости скользящего отражения, которые показаны штриховыми линиями. Несколько таких

плоскостей отдельно изображены на рис. 8-1, в. Плоскость скользящего отражения представляет собой комбинацию переноса и отражения. Этот элемент симметрии может присутствовать только в пространственных группах. Плоскость скользящего отражения включает бесконечную последовательность повторяющихся переносов и отражений. Скользящие отражения изображены на рис. 8-2. Однако они являются элементом симметрии, только если повторение продолжено до бесконечности по



а



б



в

Рис. 8-2.
 Иллюстрации плоскостей скользящего отражения.

а — край подушки из Бужак, ВНР; б — музыка Баха; в — резьба по дереву на одной из улиц Будапешта. Фото авторов.

крайней мере в нашем воображении. Направление распространения синусоидальной волны, очевидно, является осью скользящего отражения, как показано на рис. 8-3. Простая трансляция – самый очевидный и самый важный элемент симметрии пространственных групп. Трансляция многократно переносит систему конгруэнтно самой себе. Кратчайшее расстояние, на которое трансляция переносит систему конгруэнтно самой себе, называется элементарной трансляцией, или элементарным периодом. Иногда его также называют периодом идентичности. Наличие трансляции хорошо видно в системе на рис. 8-1. Симметричный анализ всей системы называют, согласно Буддену [1], аналитическим приближением. Обратная процедура, в которой бесконечная и очень усложненная система строится из основного мотива, является синтетическим приближением. Таким образом, система на рис. 8-1, а может быть построена из отдельных крючков. Существует несколько путей продолжения. Так, например, крючок может быть подвергнут действию простой трансляции, затем отражения в продольной и далее в поперечной плоскости, как это показано на рис. 8-4, а. Полученный таким путем горизонтальный порядок представляет собой одномерную систему. Его можно распространить на двумерную систему с помощью простой трансляции (рис. 8-4, а) или действием операции скользящего отражения (рис. 8-4, б). В конечном счете может быть получена полная двумерная система, изображенная на рис. 8-1, содержащая, конечно, все свои элементы симметрии. В этом синтетическом приближении вместо отдельного крючка для начала может быть выбран любой другой мотив, составленный из него. Если выбран крестообразный мотив, содержащий восемь таких крючков, то для построения конечной системы необходимы трансляции только в двух направлениях. Чтобы как можно больше узнать о структуре системы, нужно отобрать для начала наименьший возможный мотив.

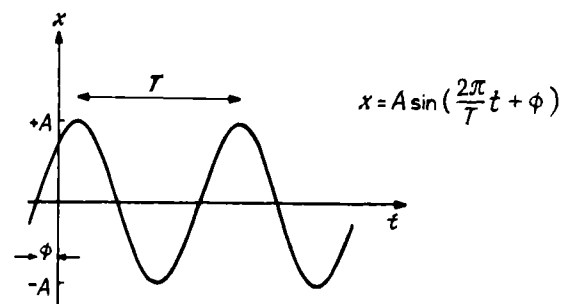


Рис. 8-3.

Функция, описывающая простое гармоническое движение.

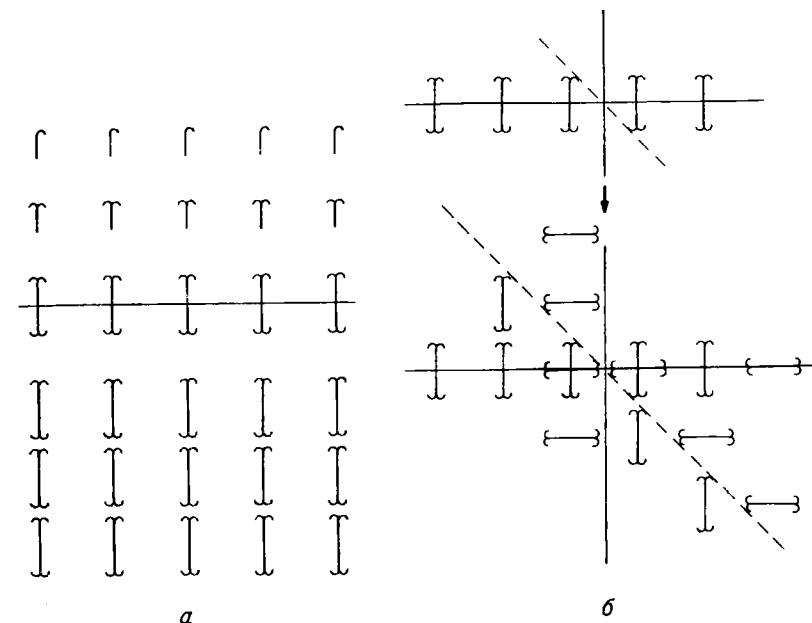
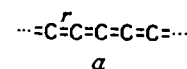


Рис. 8-4.

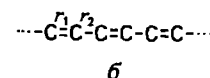
Проектирование узора.

а – начинается с простого крючка, затем следует перенос в горизонтальном направлении, отражение в продольной и поперечной плоскостях и перенос в вертикальном направлении; б – применение скользящего отражения.

Одномерные пространственные группы являются простейшими. Они имеют периодичность только в одном направлении и могут относиться к одно-, двух- или трехмерным фигурам (см. соответственно G_1^1 , G_1^2 и G_1^3 в табл. 2-2). В «бесконечных» углеродных цепях присутствуют одномерные системы (рис. 8-5). Элементарной трансляцией, или периодом идентичности, является длина двойной связи углерод–углерод (r) в цепи, состоящей только из двойных связей, в то время как в цепи, состоящей из чередующихся связей, это есть сумма длин двух различных связей ($r_1 + r_2$). Поскольку молекулярная цепь вытянута вдоль оси связей углерод–углерод, эта ось может быть названа трансляционной. Однако



а



б

Рис. 8-5.

«Бесконечные» цепи атомов углерода.

а – система с одним типом химической связи; элементарная трансляция – длина связи (r); б – чередующиеся связи; элементарная трансляция – сумма длин двух различных связей ($r_1 + r_2$).

гораздо важнее пространственное направление оси, а не месторасположение молекулы. Поэтому трансляционной осью может быть любая линия, параллельная углеродной цепи. Ось углерод-углерод является особой осью, и она неполярна, так как оба направления вдоль цепи совершенно эквивалентны. Ранее мы встречались с бинарным порядком... АВАВ... в кристалле. Неравные интервалы между атомом А и двумя соседними атомами В порождают полярную ось (см. разд. 2.6 о полярности).

8.2. Бордюры

Дети дошкольного возраста и первоклассники часто рисуют линейные узоры, подобно тем, которые изображены на рис. 8-6. Эти узоры — двумерные с периодичностью в одном направлении (G_1^2). Они имеют особую ось, и для узоров, изображенных на этом рисунке, она неполярна. Однако оси могут быть и полярными. На рис. 8-7 представлены две греческие декоративные ленты; одна из них имеет полярную ось, а ось другой ленты неполярна. Важная черта узоров, изображенных на рис. 8-6 и 8-7, — наличие у них особой полярной плоскости, которой является плоскость чертежа. Эта плоскость остается неизменной при переносе. Такие двумерные узоры с периодичностью в одном направлении называют бордюрами [2]. На рис. 8-8 представлены три других бордюра с заметно полярными осями.

Вообще существует семь классов симметрии бордюров (см. [2]). Они проиллюстрированы рис. 8-9 для простого мотива — черного треугольника. Их краткая характеристика дана ниже.

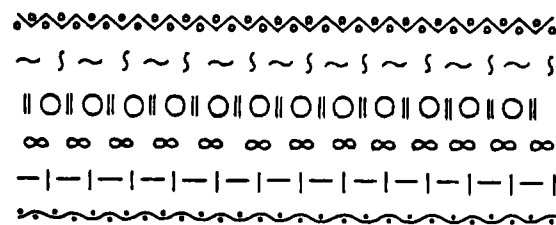


Рис. 8-6.
Линейные узоры, нарисованные Эстер Харгиттай, 1980.

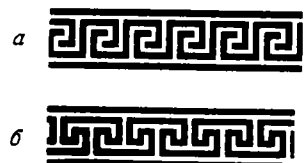


Рис. 8-7.
Греческие узоры с одномерной пространственной группой симметрии: а — с полярной осью; б — без полярной оси.



Рис. 8-8.
Бордюры с полярными осями.

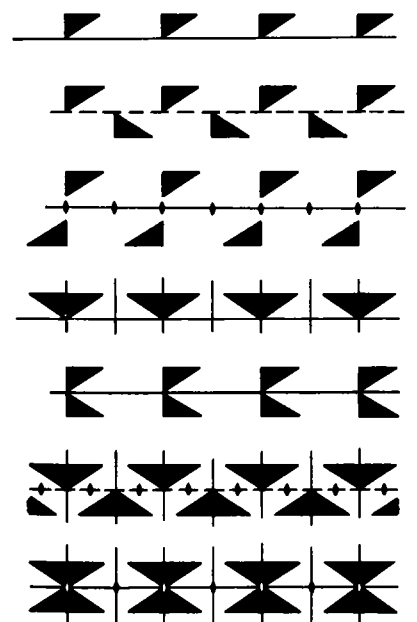


Рис. 8-9.
Семь классов симметрии бордюров.

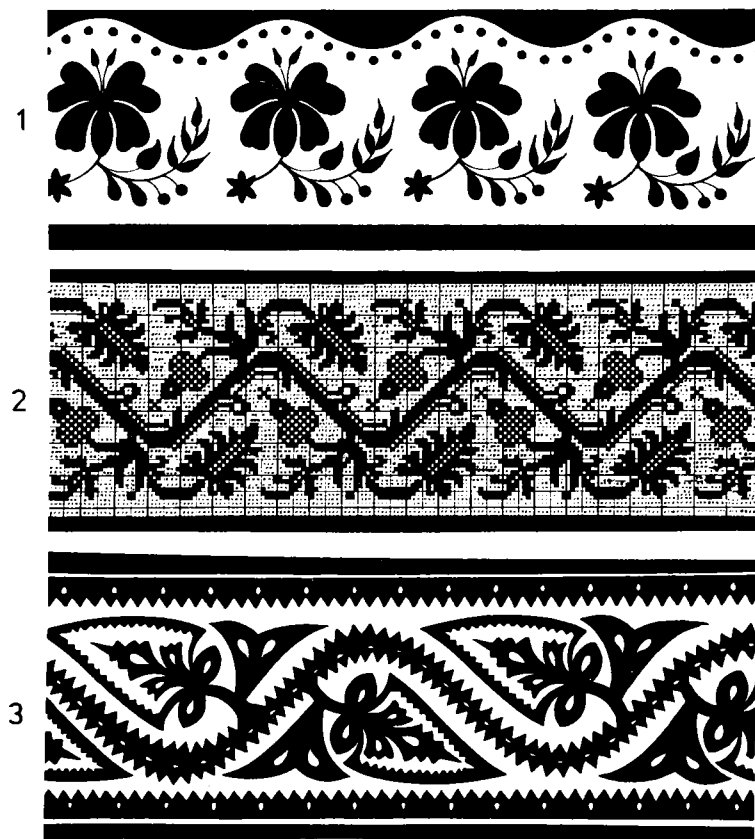
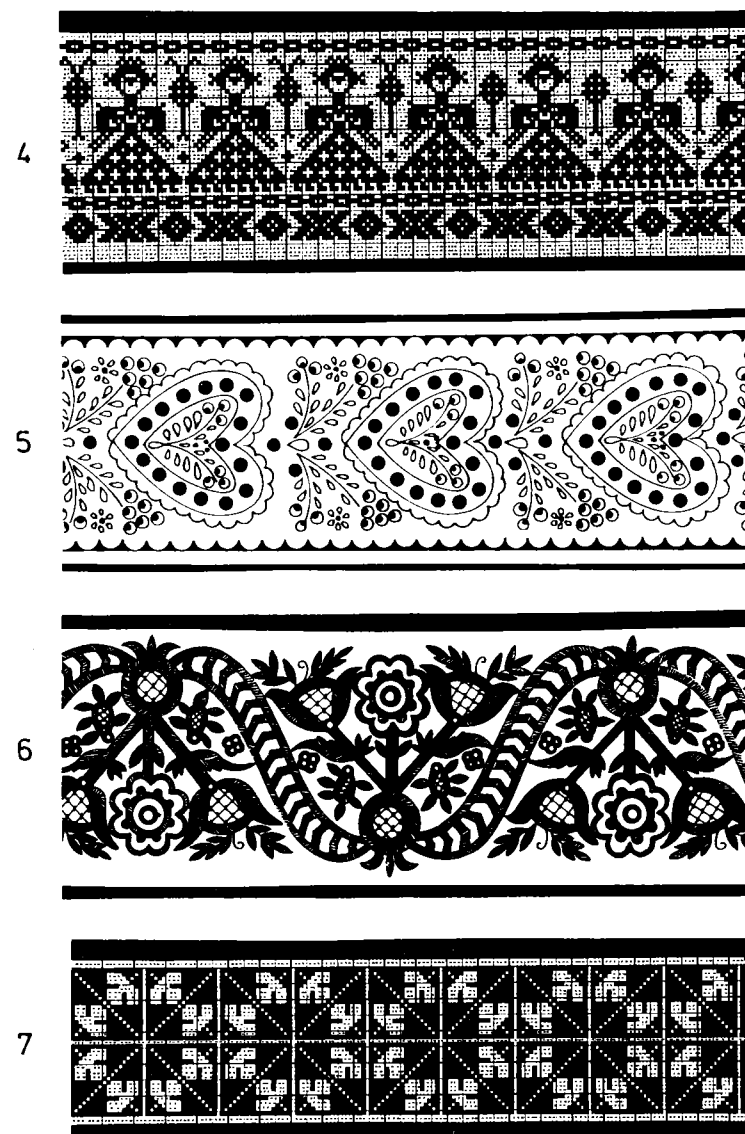


Рис. 8-10.

Иллюстрация семи классов симметрии бордюров с помощью венгерских вышивок [3]. Нумерация соответствует рис. 8-9. Приведем краткие сведения об этих вышивках.

1. Бордюр Столешницы. Калоча, Южная Венгрия. 2. Бордюр края наволочки. Округ Тольна, Юго-Западная Венгрия. 3. Украшение, пришиваемое на длинный войлочный плащ венгерских пастухов. Округ Бихар, Восточная Венгрия. 4. Вышитая кайма покрывала XVIII в. Отметим отклонение от описываемой симметрии в нижней части узора. 5. Украшение рубашки. Карад, Юго-Западная Венгрия. 6. Декоративный узор наволочки. Тороко (Римстеа), Трансильвания, Румыния. 7. Узор из виноградных листьев. Восточный берег реки Тисы.

Рис. 8-10
(продолжение)

1. Обозначение (a) . Единственный элемент симметрии – ось трансляции. Период трансляции – расстояние между двумя идентичными точками последовательных черных треугольников.

2. Обозначение $(a) \cdot \tilde{a}$. Этот узор характеризуется плоскостью скользящего отражения $(\tilde{a})$. Черный треугольник совмещается сам с собой после переноса на половину периода трансляции $(a/2)$ и отражения в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа.

3. Обозначение $(a):2$. Этот узор содержит трансляцию и поворот на 180° . Поворотная ось второго порядка перпендикулярна плоскости бордюра.

4. Обозначение $(a):m$. На этом узоре перенос достигается отражением в поперечных плоскостях симметрии.

5. Обозначение $(a) \cdot m$. Здесь ось трансляции сочетается с продольной плоскостью симметрии.

6. Обозначение $(a) \cdot \tilde{a}:m$. Симметрия этого узора может быть охарактеризована комбинацией плоскости скользящего отражения с поперечными зеркальными плоскостями симметрии. Здесь присутствуют также ось трансляции и поворотные двойные оси, перпендикулярные плоскости чертежа. Последние элементы порождены элементами, упомянутыми ранее. Можно было бы дать и такое описание этого класса симметрии: комбинация плоскости скользящего отражения с двойными осями, – и соответствующее этому обозначение было бы $(a):2 \cdot \tilde{a}$.

7. Обозначение $(a) \cdot m \cdot m$. Этот узор имеет самую высокую симметрию, достигаемую за счет комбинации оси трансляции с поперечными и продольными плоскостями симметрии. В этом описании двойные оси перпендикулярны плоскости чертежа и порождены другими элементами симметрии. Альтернативное обозначение – $(a):2 \cdot m$.

Семь одномерных классов симметрии бордюров иллюстрируются на рис. 8-10 узорами венгерских вышивальщиц. Этот вид вышивания действительно является «бордюром» и идеально пригоден для этой цели.

8.3. Двусторонние ленты

Если особая плоскость ленты неполярна, то лента двусторонняя. В целом ленты имеют 31 класс симметрии [2], из которых 7 характеризуют только бордюры. Рис. 8-11, *a* показывает бордюр, порожденный переносом мотива из листьев. Рис. 8-11, *б* является двумерной лентой, характеризуемой плоскостью скользящего отражения. Она содержит перенос на половину периода трансляции и отражение в плоскости чертежа. Листовые узоры на рис. 8-11 параллельны узорам из черных треугольников. Новый элемент симметрии иллюстрирует рис. 8-11, *в*; это винтовая ось второго порядка, 2_1 . Соответствующее преобразование представляет собой перенос на половину периода трансляции и поворот на 180° . Все классы симметрии лент (их число равно 31), составляющие

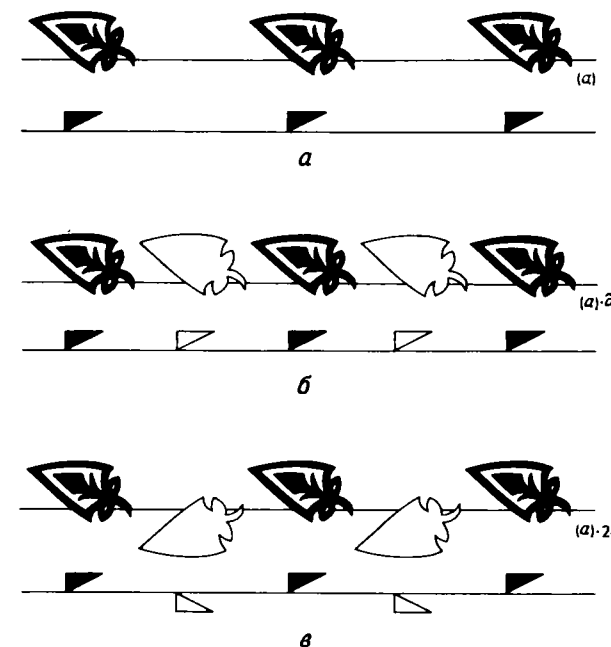


Рис. 8-11.

a – бордюры, образуемые простым переносом листа и мотива черных треугольников. Плоскость рисунка является особой полярной плоскостью; *б* – двусторонние ленты, получаемые из бордюров введением плоскости скользящего отражения. Особая плоскость, лежащая в плоскости рисунка, более не является полярной. Плоскость скользящего отражения, совпадающая с плоскостью рисунка, обозначена $\tilde{a}_{11}$ [2]. Отметим, что две стороны листьев имеют разные цвета (черный и белый); *в* – двусторонние ленты, образуемые из бордюров введением винтовой оси второго порядка.

одномерные группы, приведены на рис. 8-12 (согласно Шубникову и Копцику [2]). Помимо двух классов, уже проиллюстрированных рис. 8-11, *б* и *в*, дадим обозначения только для 7 особых классов, которые соответствуют бордюрам:

Нумерация (см. рис. 8-12)	Бескоординатное обозначение	Координатное (международное) обозначение
1	(a)	$p1$
4	$(a) \cdot m$	$p1m1$
5	$(a) \cdot \tilde{a}$	$p1a1$
12	$(a):2$	$p112$
16	$(a):m$	$pm11$
18	$(a) \cdot \tilde{a}:m$	$pma2$
29	$(a) \cdot m:m$	$pmm2$

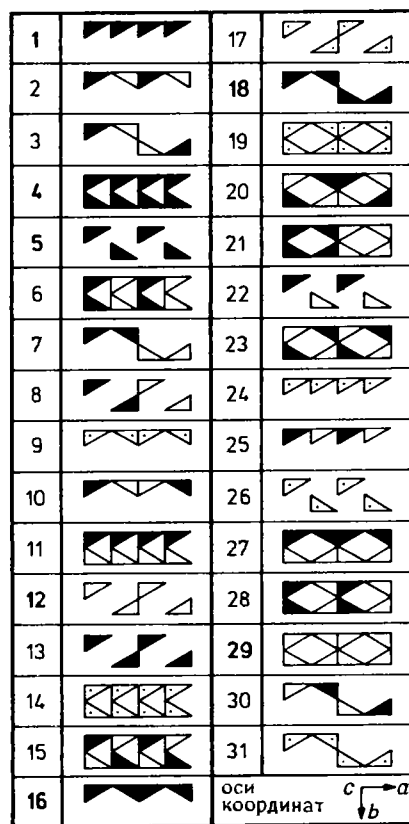


Рис. 8-12.

31 класс симметрии лент. Две стороны треугольников имеют разные цвета (черный и белый). Две стороны треугольников с точкой имеют одинаковый цвет [2]. Жирный шрифт в нумерации указывает на особые случаи бордюров.

Так называемые координатные или согласованные международные обозначения относятся к взаимной ориентации координатных осей и элементов симметрии [2]. Обозначение всегда начинается с буквы p , относящейся к трансляционной группе. Ось a направлена вдоль цепи, ось b лежит в плоскости чертежа и ось c располагается перпендикулярно этой плоскости. Первая, вторая и третья позиции символа после буквы p указывают на взаимную ориентацию элементов симметрии по отношению к координатным осям. Если ни поворотная ось, ни нормаль к плоскости симметрии не совпадают с координатной осью, то в соответствующей позиции символа ставится 1. Совпадение поворотной оси (2 или 2_1) или нормали к плоскости симметрии (m или a) с одной из координатных осей указывают, помещая символ этого элемента в соответствующей позиции. Кроме приведенных выше обозначений здесь даны два других, относящихся к двусторонним лентам, показанным на рис. 8-11.

Нумерация (см. рис. 8-12)	Бескоординатное обозначение	Координатное (международное) обозначение
22	$(a) \cdot 2_1$	$p2_111$
25	$(a) \cdot \bar{a}_{11}$	$p11a$

8.4. Стержни

«Бесконечная» цепь атомов углерода (рис. 8-5) имеет конечную толщину. На самом деле это трехмерная конструкция с периодичностью только в одном направлении. Таким образом, она имеет одномерную пространственную группу симметрии (G_1^3) и подобна бесконечно длинному стержню. Стержень обладает особой осью, но не имеет особой плоскости. Все типы осей симметрии (ось трансляции, простая поворотная, зеркально-поворотная, винтовая) могут совпадать с осью стержня. Винтовая ось может быть не только осью второго порядка, как в случае лент, но и любого другого. Конечно, эти элементы симметрии, за исключением простой поворотной оси, могут характеризовать стержень, только если он на самом деле бесконечно вытянут. С точки зрения симметрии труба, винт и различные лучи в такой же степени являются стержнями, как и стебли растений, векторы или винтовые лестницы. Чтобы для их описания применять пространственные группы, необходимо допустить их бесконечные размеры. Реальные же предметы конечны, поэтому, изучая их симметрию, лучше рассматривать только некоторую их часть, оставляя их концы вне поля зрения и мысленно продолжая их до бесконечности. Часть лестницы, обладающей винтовой симметрией, изображена на рис. 8-13. Трудновообразимая винтовая лестница, представленная на рис. 8-14, кажется бесконечной. По этой причине к ней может быть применена пространственная группа симметрии.

Винтовая ось приводит бесконечный стержень к самосовмещению после переноса на расстояние t , сопровождаемого поворотом на некоторый угол α . Таким образом, этот стержень имеет винтовую ось симметрии.

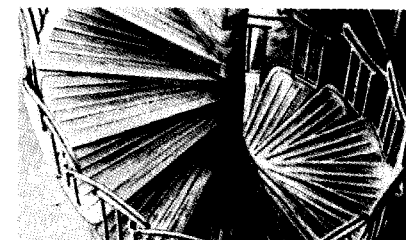


Рис. 8-13.

Лестница с винтовой симметрией. Фото авторов.

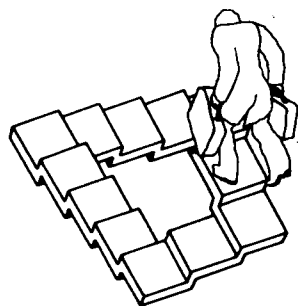


Рис. 8-14.

Невероятная винтовая лестница, к которой применима пространственная группа симметрии, поскольку по лестнице можно двигаться бесконечно. Идея этого рисунка навеяна рекламой кинофильма "Glück im Hinterhaus" («Счастье на задворках»).

рии a_i . Порядок винтовой оси равен $n = 360^\circ/\alpha$. (Особый случай, когда n — целое число.) Для винтовой оси второго порядка направление поворота несущественно. Для всех других винтовых осей направление может быть либо лево-, либо правосторонним.

Расположение листьев вокруг стеблей многих растений — превосходный пример симметрии винтовой оси в природе. Растение *Plantago media*, изображенное на рис. 8-15, разумеется, не простирается бесконечно. Однако можно предположить, что для растений бесконечная последовательность (по крайней мере во времени) типа растение-семя-растение-семя... служит достаточным оправданием для использования пространственных групп при описании их симметрии. Рассмотрим теперь относительное расположение листьев вокруг стебля *Plantago media*.

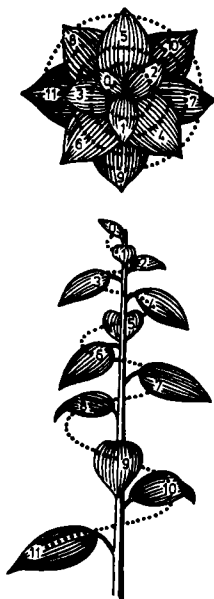


Рис. 8-15.

Расположение листьев вокруг стебля *Plantago med*

Начав с листа «0», видим, что лист «8» окажется в затененной ориентации по отношению к нему. Чтобы добраться до листа «8», начиная с нулевого, нужно трижды обогнуть стебель. Отношение двух чисел, а именно $3/8$, показывает, что любой новый лист встречается через каждые $3/8$ части стебля. Отношение $3/8$ характерно для филлотаксиса (расположение листьев на стебле растения), так же как и значения $1/2$, $1/3$, $2/5$ и даже $5/13$. Почти ничего неизвестно об истоках филлотаксиса. Давно было замечено, что числа встречающиеся в этих характеристических соотношениях, таковы: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, ..., а это не что иное, как числа ряда Фибоначчи, в котором каждый последующий член является суммой двух предыдущих. Числа Фибоначчи можно также найти, рассматривая снизу спиралевидное построение сосновых шишек. На рис. 8-16 можно видеть сосновую шишку в двух аспектах. Вид снизу показывает существование 13 левых и 8 правых спиралей из чешуек. Такие спирали с точными числами Фибоначчи обнаружены и в других растениях. Семечки подсолнечника можно рассматривать как спрессованное множество, расположенное вокруг стебля. На рис. 8-17 дано несколько примеров. Вероятно, больше всего поражает то, что продолжение характеристических соотношений в расположении листьев окончательно приводит к чрезвычайно важному иррациональному числу $0,381966...$, выражающему золотое сечение!

Вернемся к винтовым осям. На рис. 8-18 демонстрируется бесконечный анион с винтовой осью 10_5 [4]. Наиболее важным применением одномерных пространственных групп в химии является их использование для полимерных молекул [5]. Рис. 8-19 иллюстрирует структуру и элементы симметрии в протяженной молекуле полиэтилена. Период трансляции, или идентичности, показан на рис. 8-19, а. Это расстояние между двумя углеродными атомами, разделенными третьим атомом.

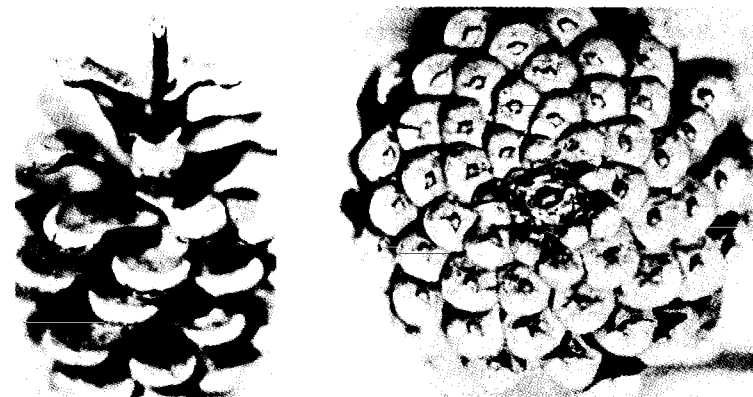


Рис. 8-16.

Сосновая шишка с двух точек зрения. Снизу видны 13 левых и 8 правых спиралей, образованных чешуйками. Фото авторов.

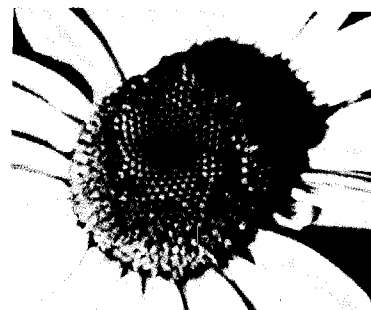
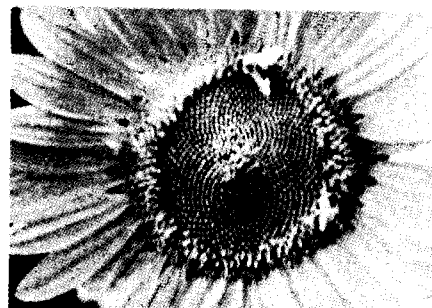
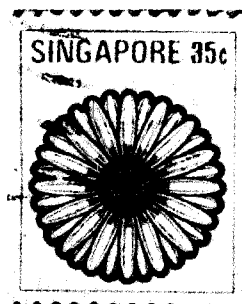


Рис. 8-17.

Спирали в растениях. Сингапурская марка и фото авторов.

Однако любой участок этой длины может быть выбран в качестве периода идентичности вдоль полимерной цепи. Трансляционная симметрия полиэтилена характеризуется этим периодом идентичности. Кроме того, здесь присутствует множество других элементов симметрии (см. рис. 8-19, б).

В молекуле полиэтилена имеются два типа двойных осей: одна, $C_2(z)$, проходящая через атомы углерода в направлении z , другая, $C_2(x)$, — через середины связей С—С в направлении x . Эти середины связей С—С являются также центрами инверсии i . Существуют также два вида плоскостей зеркального отражения. К первому виду относится единичный элемент, совпадающий с плоскостью самой углеродной цепи, $\sigma(yz)$. Другой вид — целая серия плоскостей, $\sigma(xz)$, перпендикулярных оси цепи и включающих двойные оси $C_2(z)$. Кроме того, имеется плоскость скользящего отражения, $\sigma_g(xy)$, которая представляет собой комбинацию плоскости симметрии, перпендикулярной плоскости углеродной цепи, и переноса на половину периода идентичности ($r \sin \alpha$). Наконец, существует двойная винтовая ось, $C_2^2(y)$, проходящая вдоль оси молекулы и включающая поворот на 180° с последующим переносом на половину периода идентичности.

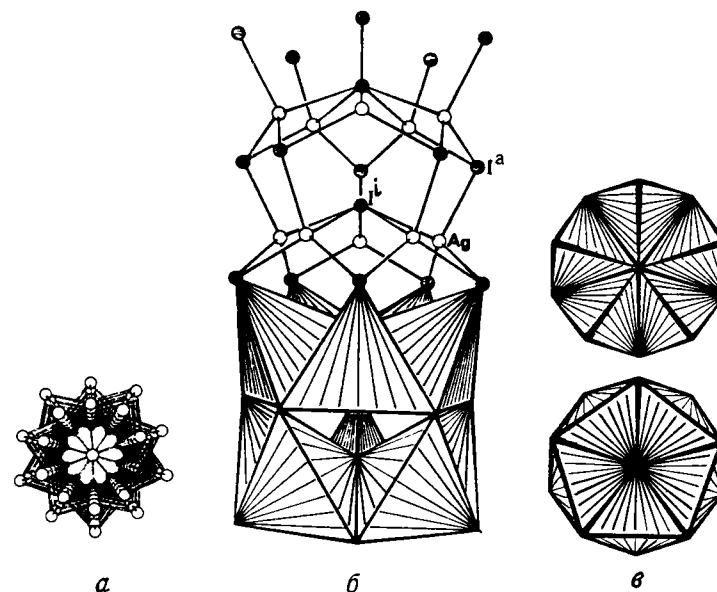


Рис. 8-18.

Полимерный анион (Ag_5I_6) с винтовой осью 10_5 [4]. Воспроизводится с разрешения.

a — вид вдоль винтовой оси; последовательность атомов от внутренней части к наружной: $I-Ag-I$; b — вид вдоль направления, перпендикулярного молекулярной оси; v — вид сверху и снизу пяти сочлененных тетраэдров AgI_4 .

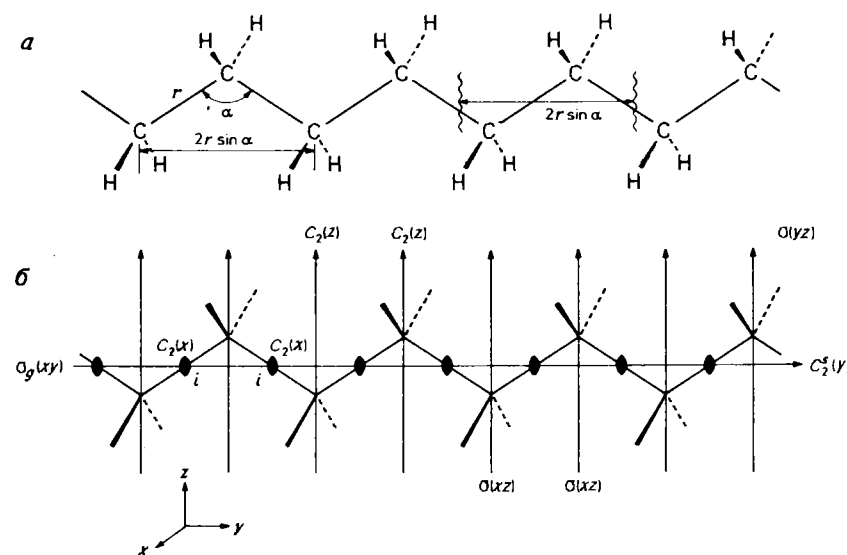


Рис. 8-19.

a — структура и период идентичности в цепочечной молекуле полиэтилена; b — элементы симметрии в цепочечной молекуле полиэтилена.

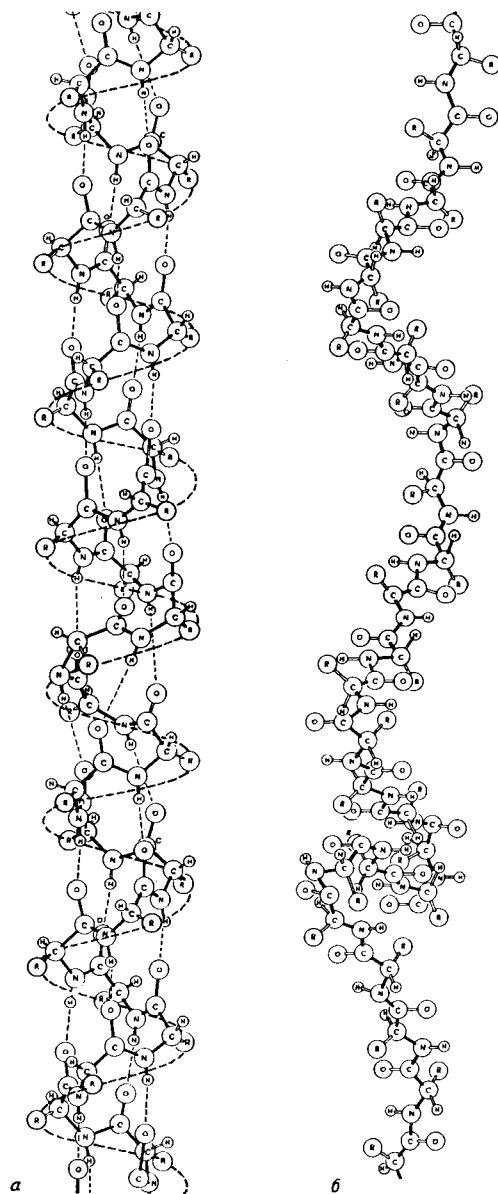


Рис. 8-20.

a — линейная стержнеподобная структура α -спирали; *b* — неупорядоченная цепь полипептидной молекулы, в которой водородные связи, существующие в α -спирали, разорваны в растворе [6]. Воспроизводится с разрешения. © 1957 Scientific American.

Биологические макромолекулы часто различимы по их спиральным структурам, для описания которых применимы одномерные пространственные группы. На рис. 8-20, *a* показана полипептидная цепь α -спирали, а на рис. 8-20, *b* — полипептидная молекула в растворе. Повторяющаяся единица (плоский скелет CCONHC) одинакова в обеих системах. Линейная стержнеподобная структура α -спирали стабилизирована водородными связями, а в растворе эти связи разорваны [6].

8.5. Двумерные пространственные группы

Всего существует 17 классов симметрии односторонних плоских сеток (см., например, [2]). Они изображены на рис. 8-21 аналогично иллюстрации семи классов симметрии, присущих бордюрам (см. рис. 8-9). Приведены также наиболее важные элементы симметрии и координатные обозначения классов симметрии. Первая буква (*p* или *c*) в этом обозначении относится к группе трансляций. Следующие три позиции несут информацию о наличии различных элементов симметрии: *m* — плоскость симметрии, *g* — плоскость скользящего отражения, 2, 3, 4 или 6 — поворотные оси. Цифра 1 или пустое место указывают на отсутствие элемента симметрии. Представления классов симметрии на рис. 8-21 в некотором смысле были навеяны иллюстрациями, содержащимися в книге «Элементарная кристаллография» Бургера [7]. Наряду с чисто геометрическими конфигурациями на рис. 8-21 представлены 17 венгерских вышитых узоров. Краткое описание их происхождения дано в пояснении к рисункам [8].

В пространственных группах существует удивительное ограничение, накладываемое на возможный порядок осей симметрии. К причине этого ограничения мы обратимся позднее в главе, посвященной кристаллам (гл. 9), так как с ней связаны и трехмерные пространственные группы.

Решетка плоской сетки с двумерной пространственной группой описывается двумя неколлинеарными трансляциями. Такая решетка показана на рис. 8-22. Вопрос заключается в том, какую пару трансляций надо выделить, чтобы описать данную решетку. Существует бесконечное число способов выбора каждой трансляции, так как линия, соединяющая два любых узла решетки, является трансляцией решетки. На рис. 8-23 показаны плоская решетка и несколько возможных способов выбора трансляционных пар для ее описания. Для описания примитивной решетки выбирают такие трансляционные пары, как t_1 и t_2 или t_3 и t_4 . Каждая примитивная решетка содержит только один узел. Ясно, что каждый узел на рис. 8-23 принадлежит четырем соседним ячейкам или только одна четверть узла принадлежит какой-то одной ячейке. Так как у каждой ячейки четыре вершины, то все они дают целый узел. Наоборот, в результате переноса какой-нибудь одной примитивной ячейки все примитивные ячейки будут содержать только один узел. С другой стороны, кратная ячейка содержит еще один или более узлов,

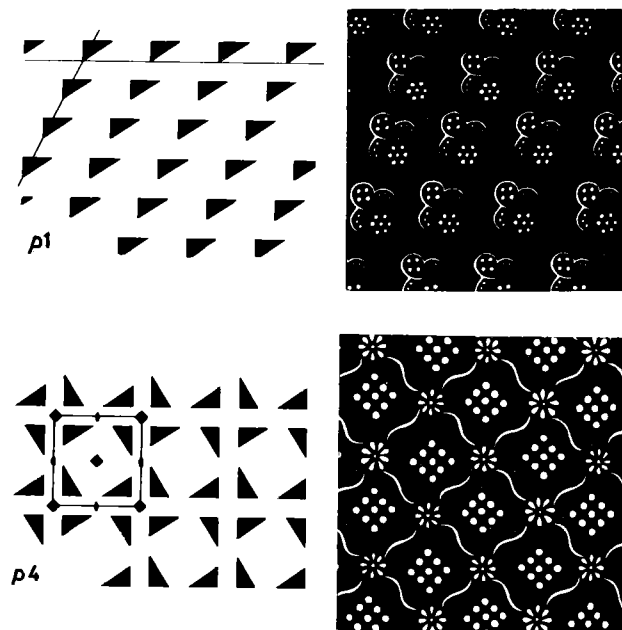
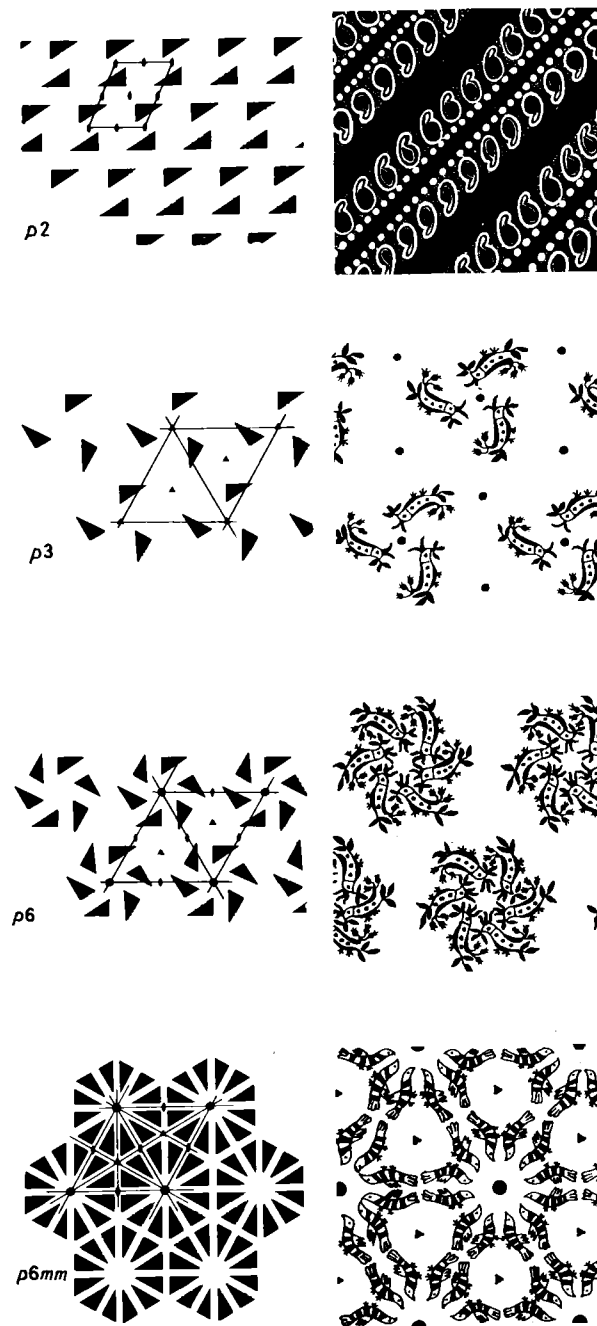


Рис. 8-21.

17 классов симметрии односторонних плоских сеток, в которых отмечены наиболее важные элементы симметрии и даны обозначения классов. Для соответствующих типов симметрии вместе с геометрическими конфигурациями представлены примеры венгерских национальных вышивок. Ниже дается их краткое описание [8].

p1 и *p4*. Материал для одежды, окрашенный индиго. Шейе, округ Баранья, 1899 г.; *p2*. Украшение занавески (индиго). Использован узор, который очень популярен в настоящее время; *p3*, *p6*, *p6mm*, *p3m1* и *p31m*. Рисунки крестьянского наряда с характерным мотивом из птиц. Северная Венгрия; *pm*. Рисунок с тюльпанами для скатерти. Вышивка крестом (начало нашего столетия); *pm2*. Узор каймы покрывала с гранатовым мотивом. Северо-Западная Венгрия, XIX в.; *p4mm*. Звездообразный узор каймы подушки. Вышивка крестом. Трансильвания, XIX в.; *cm*. Узор каймы подушки с мотивом из павлиньих хвостов. Вышивка крестом. Весьма распространен по всей Венгрии примерно на рубеже двух столетий; *cm2*. Узор каймы покрывала с мотивом из пегушиных гребней. Вышивка крестом. Округ Шомодь, XIX в.; *p4*. Из коллекции узоров для украшений (индиго). Папа, округ Веспрем, 1856 г.; *pgg2*. Узор детской сумки. Трансильвания, на рубеже двух столетий; *pmq2*. Узор каймы подушки, украшенный мотивом стеблей с завитками. Весьма распространен по всей Венгрии примерно на рубеже двух столетий; *p4gm*. Вышивка рукава блузы. Округ Бач-Кишкун, XIX в.

Рис. 8-21
(продолжение 1)

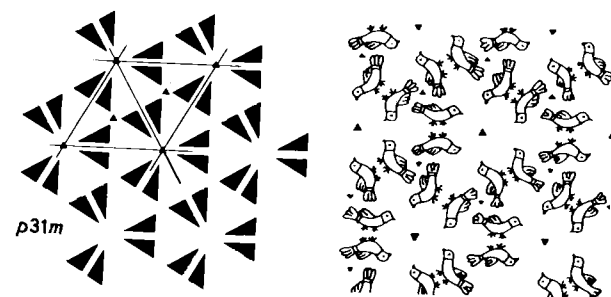
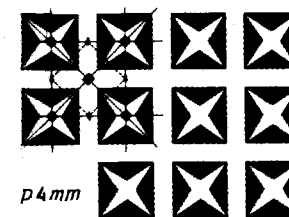
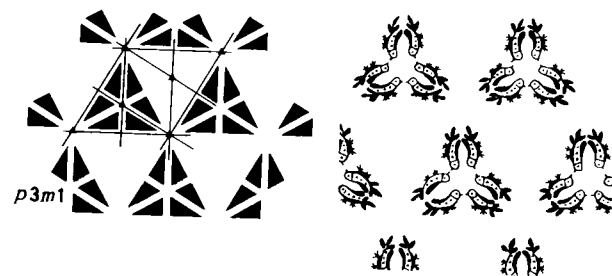


Рис. 8-21
(продолжение 2)

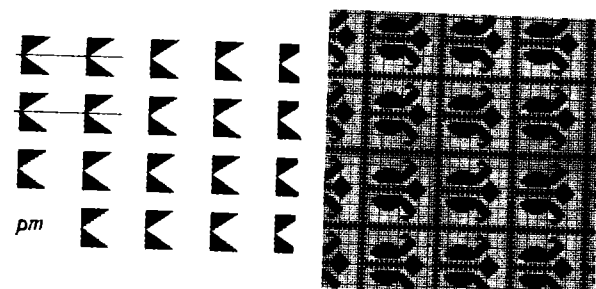


Рис. 8-21
(продолжение 4)

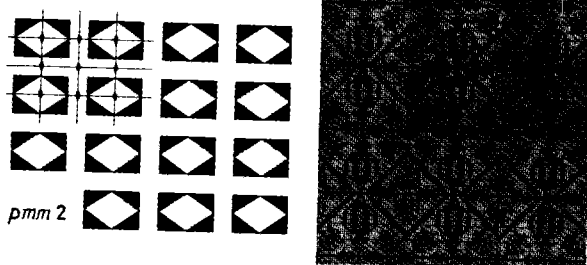


Рис. 8-21
(продолжение 3)

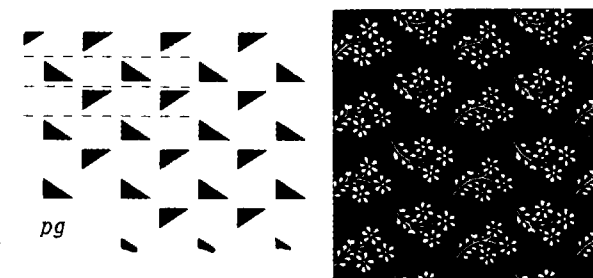
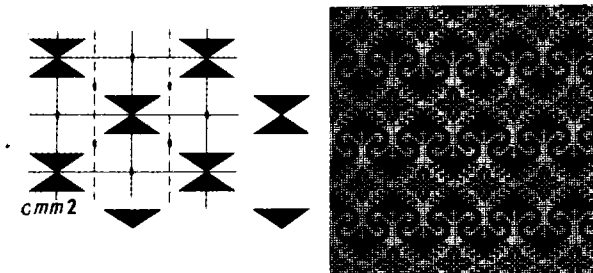
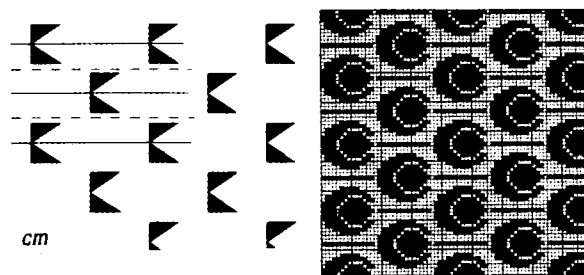
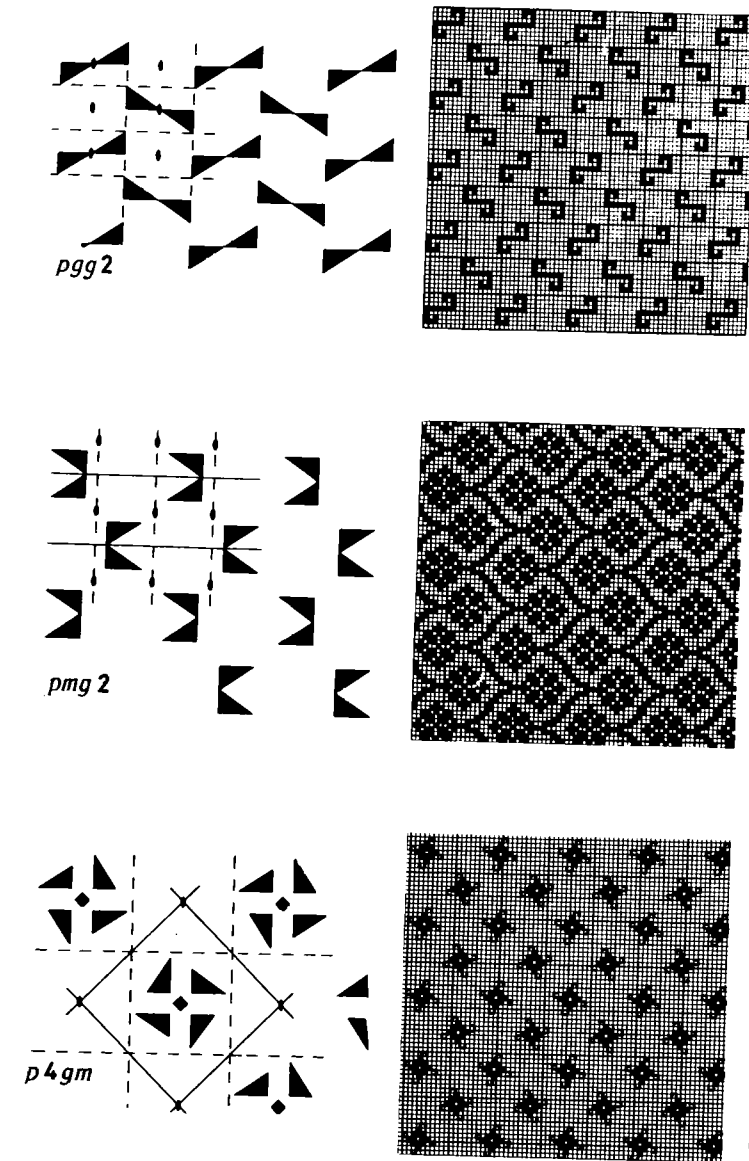
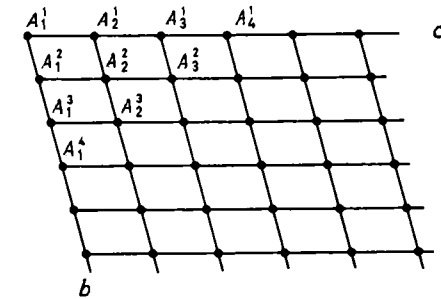
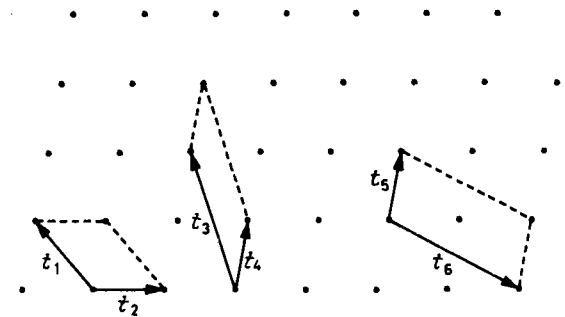


Рис. 8-21
(продолжение 5)


 Рис. 8-21
(продолжение 6)

 Рис. 8-22.
Плоская сетка, определяемая двумя неколлинеарными трансляциями.

 Рис. 8-23.
Иллюстрация примитивной и элементарной ячеек плоской решетки по Азарову [22]. © 1960 McGraw-Hill, Inc. Воспроизводится с разрешения.

кроме узла, распределенного по вершинам. Например, трансляционная пара t_5 и t_6 определяет удвоенную ячейку. Ячейку называют элементарной, если под действием трансляций из нее можно получить целиком всю решетку. Таким образом, элементарная ячейка может быть либо примитивной, либо кратной. Обычно элементарную ячейку выбирают, так, чтобы лучше продемонстрировать симметрию решетки. Трансляции, выбранные за ребра плоской элементарной ячейки, обозначают a и b , а для пространственной решетки — a , b и c и называют их кристаллографическими осями. Углы между ребрами трехмерной элементарной ячейки обозначают α , β , γ (в плоской решетке присутствует только γ).

На рис. 8-24 показаны три плоские сетки, основанные на одной и той же плоской решетке. В каждой точке этих трех сеток пересекаются две и только две линии. Соответственно параллелограммы всех трех сеток имеют одинаковую площадь. Любой из них является элементарной

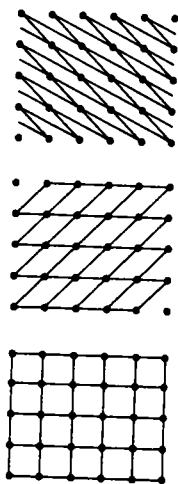


Рис. 8-24.
Различные сетки на основе одной и той же плоской решетки.

ячейкой, а на самом деле — примитивной. Каждый из этих параллелограммов определяется двумя сторонами a и b и углом γ между ними. Их называют параметрами ячейки.

Обычная плоская сетка, показанная на рис. 8-25, a , называется параллелограммической решеткой. Четыре другие сетки, изображенные на рис. 8-25, являются особыми случаями обычной решетки. Прямоугольная решетка (b) имеет элементарную ячейку с неравными сторонами. У так называемой алмазной решетки (c) стороны элементарной ячейки равны. Особый случай алмазной решетки — когда углы между равными сторонами элементарной ячейки составляют 120° , и эта решетка (z) называется ромбической, или треугольной, так как короткая диагональ ячейки делит ее на два равносторонних треугольника. Можно считать, что такая решетка имеет гексагональную симметрию. Наконец, существует квадратная решетка (d).

Выше были описаны пять особых плоских решеток в соответствии с предположением, что сами узлы решетки имеют наиболее высокую возможную симметрию. В этом случае симметрия пяти особых решеток такова (рис. 8-25):

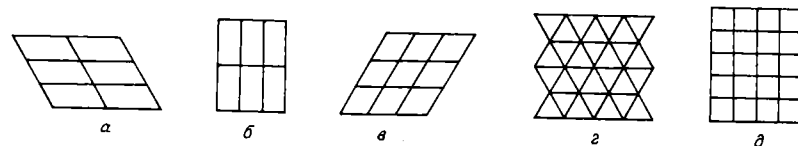


Рис. 8-25.
Пять особых плоских решеток (от a до d , см. текст).

	Пространственные группы	
	бескоординатные символы	координатные (или международные) символы
Параллелограммическая решетка (a)	$(b/a):2$	$p2$
Прямоугольная решетка (b)	$(b/a):2 \cdot m$	$pm2$
Алмазная решетка (c)	$(a/a):2 \cdot m$	$cm2$
Гексагональная или треугольная решетка (z)	$(a/a):6 \cdot m$	$pm6$
Квадратная решетка (d)	$(a/a):4 \cdot m$	$pm4$

Комбинируя точечные группы симметрии с плоскими решетками, в целом можно получить 17 двумерных пространственных групп. Все они представлены на рис. 8-21. В действительности на возможные точечные группы, которые можно сочетать с решетками для получения пространственных групп, накладываются строгие ограничения. Некоторые элементы симметрии, подобно поворотной оси пятого порядка, несовместимы с трансляционной симметрией. Эти случаи будут подробно рассмотрены в гл. 9.

8.5.1. Некоторые простые сетки

Простейшая двумерная пространственная группа в четырех вариантах представлена на рис. 8-26. Эта группа не накладывает каких-либо ограничений на параметры a , b и γ . Эквивалентные мотивы, повторяе-

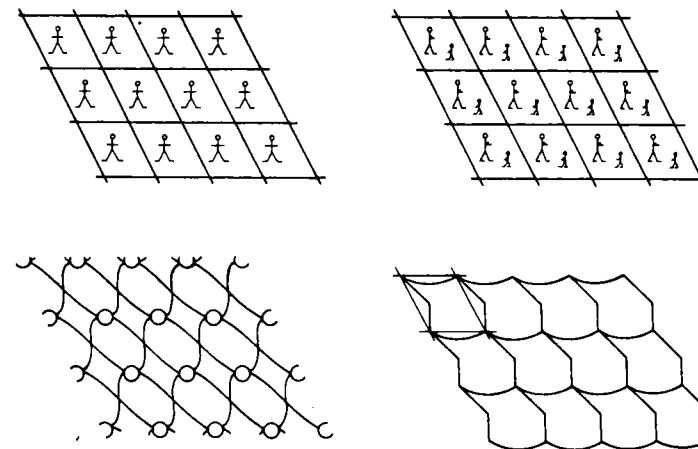


Рис. 8-26.
Простейшая двумерная пространственная группа в четырех вариантах.

мые трансляциями, могут быть совершенно изолированы один от другого, могут состоять из несвязанных частей, могут пересекать друг друга и, наконец, могут заполнять всю плоскость без пробелов. Конечно, такое разнообразие возможно и для любой из более сложных двумерных пространственных групп. Особенно любопытны такие варианты, в которых вся доступная поверхность покрыта без пробелов. М. Эшер особенно знаменит своими периодическими рисунками, заполняющими всю плоскость. Их симметричные аспекты детально обсуждены голландским кристаллографом Каролиной Мак-Гиллаври [9]. Рис. 8-27, *а* заимствован из ее книги. Он характеризуется симметрией $p1$. Элементарная ячейка содержит комбинацию рыбы и судна (рис. 8-27, *б*). Мотив другого рисунка (8-28, *а*) из той же книги [9] составлен из сочетания птицы и рыбы (рис. 8-28, *б*). Можно выбрать ячейку так, чтобы в ней было по две птицы и рыбы, причем каждая соответствующая пара была бы связана поворотной осью второго порядка. Однако основной мотив (примитивная ячейка) содержит только одну птицу и одну рыбу. Это так называемая асимметричная единица. Элементарная ячейка в этой сетке содержит две асимметричные единицы. Весь узор

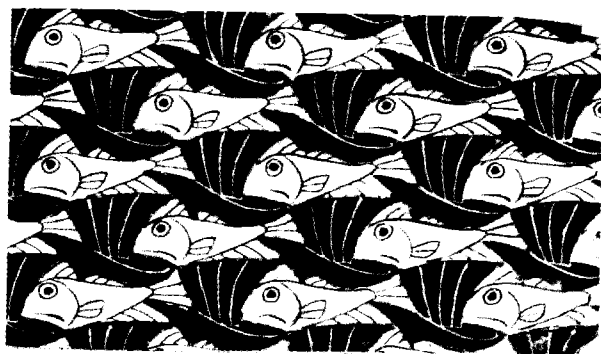
*а**б*

Рис. 8-27.

а—периодический рисунок Эшера на основе рыбы и судна с пространственной группой $p1$, заимствованный из книги Мак-Гиллаври [9]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов; *б*—элементарная ячейка: рыба и судно в качестве повторяющегося мотива.

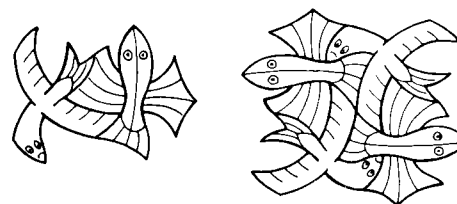
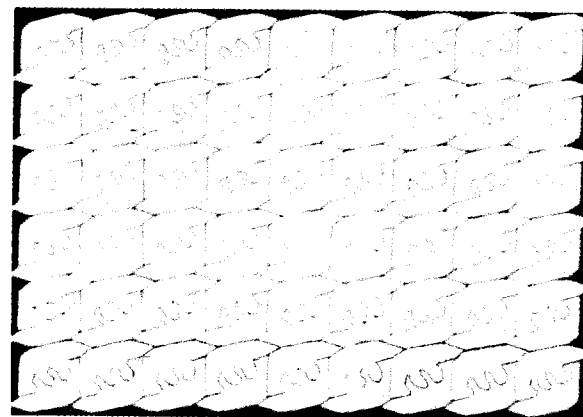
*а**б*

Рис. 8-28.

а—периодический рисунок Эшера на основе рыб и птиц с пространственной группой $p2$, заимствованный из книги Мак-Гиллаври [9]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов; *б*—примитивная ячейка и элементарная ячейка с поворотной осью 2.

можно получить действием двойных поворотных осей и трансляций. Его двумерная пространственная группа есть $p2$. Как отмечалось выше, в этом изображении присутствуют в целом четыре типа двойных поворотных осей. Они всегда находятся на расстояниях $(1/2)a$, $(1/2)b$ и $(1/2)(a + b)$ друг от друга независимо от выбора элементарной ячейки.

Канадский кристаллограф Франсуа Бриссе создал серию рисунков, представляющих двумерные пространственные группы, относящиеся к Канаде [10]. Серия была посвящена XII конгрессу Международного союза кристаллографов, состоявшемуся в Оттаве в 1981 г. Рисунки должны были отобразить канадские провинции и канадские просторы. Один из них приведен на рис. 8-29, *а*. Полярный медведь является



a



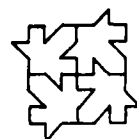
б

Рис. 8-29.

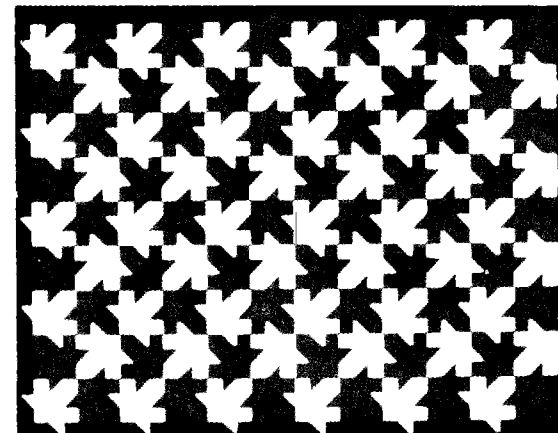
a – периодический рисунок Бриссе «Северо-западные земли». Воспроизводится с разрешения из работы «Двумерная симметрия и Канада» [10]; *б* – примитивная ячейка и элементарная ячейка с поворотной осью 2.

символом Канадских северных земель. Его стилизованное изображение – асимметричная единица, на которую сначала действуют поворотной осью 2 (рис. 8-29.б), а затем трансляциями. Удобно выбрать элементарную ячейку так, чтобы она содержала два изображения полярного медведя, связанные поворотной осью 2. В оригинале изображение полярного медведя белое и голубое, но в настоящем обсуждении цвет не принимается во внимание.

Символом XII конгресса Международного союза кристаллографов было изображение из четырех стилизованных кленовых листьев, связанных осью 4 (рис. 8-30, *a*). Более естественный кленовый лист, являющийся символом Канады, изображен на почтовой марке (рис. 8-30, *a*). Симметричные свойства изображения на рис. 8-30, *a* были подробно обсуждены в материалах XII конгресса [11]. Двумерный рисунок, полученный повторением вышеприведенной единицы, показан на рис. 8-30, *б*. И здесь изначальная чередующаяся бело-красная окраска в нашем обсуждении в расчет не принимается. Тогда двумерная пространственная группа узора – $p4gm$ [10]. Узор, изображенный на рис. 8-30, *б*,



a



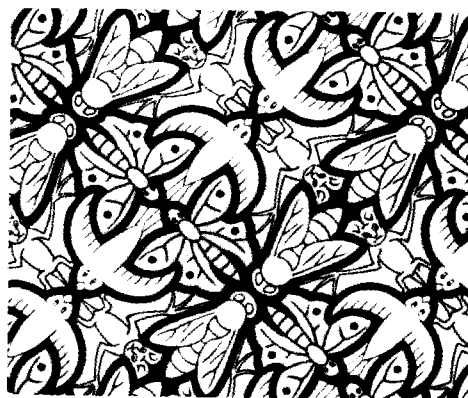
б

Рис. 8-30.

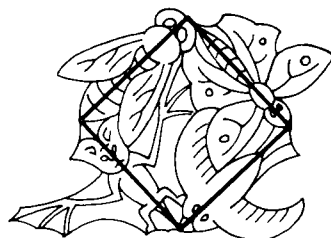
a – кленовый лист и его стилизованный вариант. Элементарная ячейка, содержащая поворотную ось 4, была символом XII конгресса Международного союза кристаллографов, Оттава, 1981 г.; *б* – периодический рисунок Бриссе «Канада». Воспроизводится с разрешения из работы «Двумерная симметрия и Канада» [10].

уже был использован Пойя [12] в его представлении 17 двумерных пространственных групп. Интересно отметить, что подобный рисунок встречается также в качестве примера типичных украшений в исламском искусстве [13], а одномерный вариант используется в виде ленточного орнамента [14].

Повторение мух, бабочек, соколов и летучих мышей на рисунке Эшера (рис. 8-31, *a*) достигается плоскостями зеркального отражения. На рис. 8-31, *б* изображена двумерная пространственная группа pm и примитивная ячейка ограничена специально выделенными плоскостями зеркального отражения. Симметрия еще одного периодического рисунка Эшера (рис. 8-32) иногда описывается неправильно. С первого взгляда кажется, что точки, в которых «сходятся» четыре раковины моллюсков и четыре морские звезды, имеют симметрию 4. Однако раковины улиток, расположенные между этими точками, обладают симметрией 2. Настоящие оси 4 можно обнаружить в точках, в которых соприкасаются четыре раковины улиток и четыре морские звезды. Все остальные точки обладают только симметрией 2 без других элементов симметрии [9].



а



б

Рис. 8-31.

а — периодический рисунок Эшера на основе мух, бабочек, соколов и летучих мышей из книги Мак-Гиллаври [9]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов; б — квадратная примитивная ячейка, стороны которой являются фрагментами зеркальных плоскостей, существующих в периодическом рисунке.

Следующие три периодических изображения были созданы Х. Мамедовым, азербайджанским кристаллографом, и представлены в превосходной книге о симметрии, названной «Украшения напоминают» [15].

Рис. 8-33 представляет декор цилиндрического мавзолея в Бадре (Азербайджан). Основной мотив, слово «Аллах», повторяется 200 раз в оригинальном мозаичном изображении, покрывающем всю поверхность сооружения. Рис. 8-33 при бесконечном продолжении имеет двумерную пространственную группу $p4gm$, такую же, как и рис. 8-30. Мамедову принадлежит рисунок, названный им «Единство» (рис. 8-34). Его пространственная группа — $p1$, а основной мотив состоит из пожилого и молодого мужчин. Повторяемость одинаковых форм точно удовлетво-

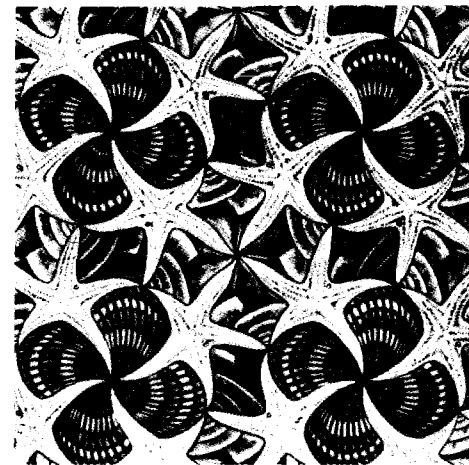


Рис. 8-32.

Периодический рисунок Эшера на основе раковин моллюсков, морских звезд и раковин улиток из книги Мак-Гиллаври [9]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов.

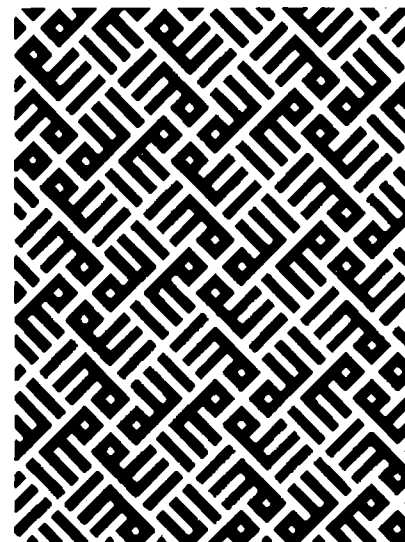


Рис. 8-33.

Декор мавзолея в Бадре (Азербайджан) [15].

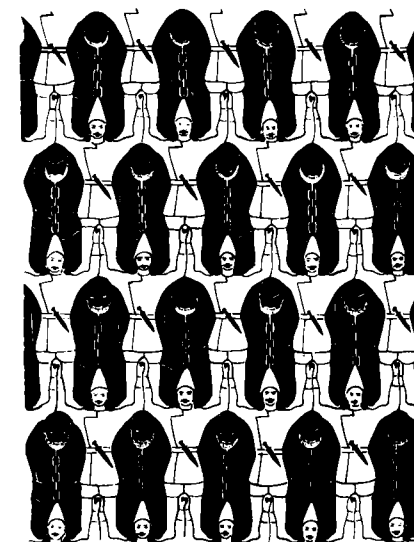


Рис. 8-34.

Периодический рисунок Мамедова «Единство» [15].

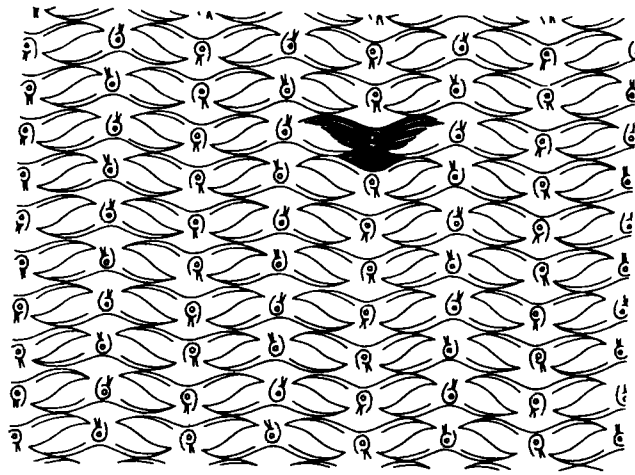


Рис. 8-35.
Периодический рисунок Мамедова «Чайки» [15].

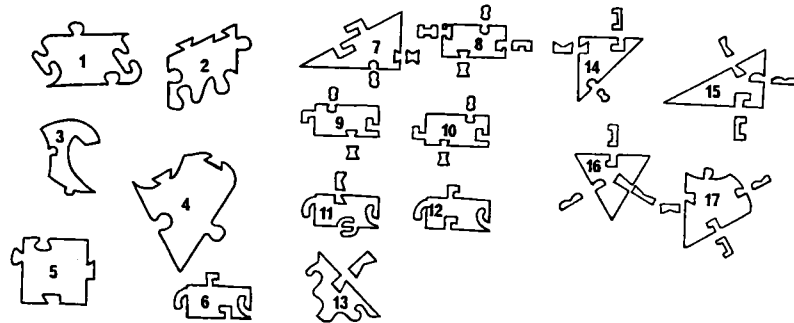


Рис. 8-36.
Головоломка «Механический конструктор» Маккея [16], воспроизводимая с разрешения. Образцы каждой серии автоматически соединяются вместе, давая узоры заданной симметрии. В случае зеркальных плоскостей для построения требуются мелкие соединительные части. Нумерация соответствует 17 двумерным пространственным группам:

- | | | |
|-----------|------------|------------|
| 1. $p1$ | 7. $cm2$ | 13. $p4gm$ |
| 2. $p2$ | 8. $pm2$ | 14. $p4mm$ |
| 3. $p3$ | 9. cm | 15. $p6mm$ |
| 4. $p6$ | 10. pm | 16. $p3m1$ |
| 5. $p4$ | 11. $pmg2$ | 17. $p31m$ |
| 6. $pgg2$ | 12. pg | |

ряет требованию двумерной пространственной группы. Однако при более тщательном рассмотрении обнаруживается поразительная индивидуальность выражения лиц, особенно у пожилых мужчин. Третий рисунок Мамедова (рис. 8-35) назван «Чайки» [15]. Симметрия здесь та же, что и на рис. 8-29.

Наконец, 17 двумерных пространственных групп интересно представлены на рис. 8-36. Здесь изображены головоломные фигурки, специально выпиленные английским кристаллографом Аланом Маккеем [16]. Каждый из образцов может автоматически соединяться с образцами этой серии, давая узоры указанной симметрии.

8.5.2. Зрительное воздействие узоров

Шубников и Копчик [2] проанализировали влияние различных пространственных групп лент и сеток на восприятие людьми движения. Односторонний узор без полярной оси не вызывает ощущения движения. Вертикальные оси симметрии на рис. 8-37, *a* как бы предваряют движение. С другой стороны, ленты с полярными осями на рис. 8-37, *б* как бы заставляют почувствовать левостороннее (верхняя часть) или правостороннее (нижняя часть) движение. Простые геометрические узоры

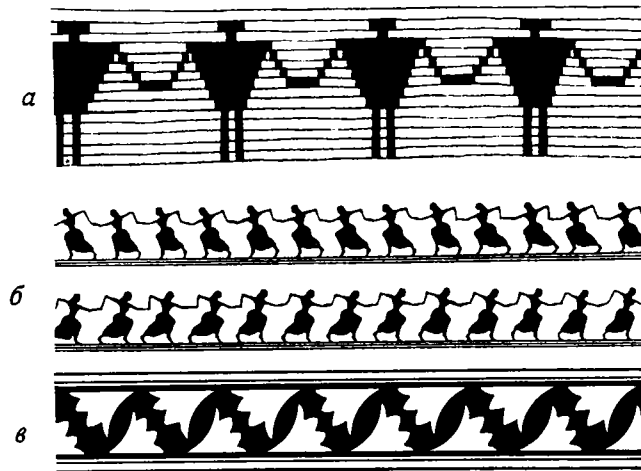
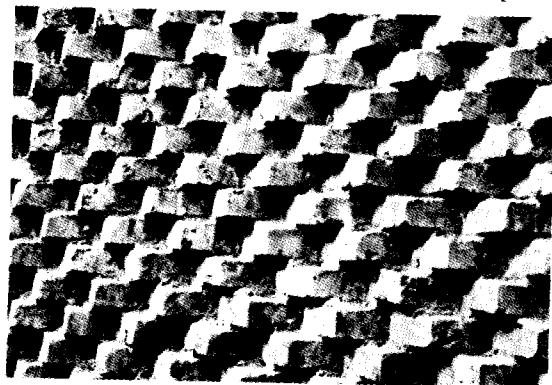


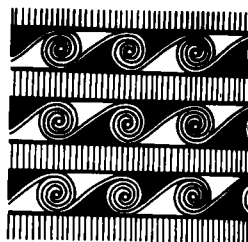
Рис. 8-37.
a – вертикальные оси симметрии создают ощущение неподвижности (мексиканский декор); *б* – наличие полярных осей передает ощущение левостороннего или правостороннего движения в зависимости от направления оси. Узор заимствован из книги [2]; *в* – одномерная пространственная группа с имеющейся трансляцией при повороте на 180° создает аналогию с двусторонним уличным движением.

могут также достигать подобных эффектов, как показано, например, на рис. 8-7, а, вызывающем ощущение движения, и на рис. 8-7, б, символизирующем неподвижность. При взгляде на рис. 8-37, в возникает аналогия с двусторонним уличным движением.

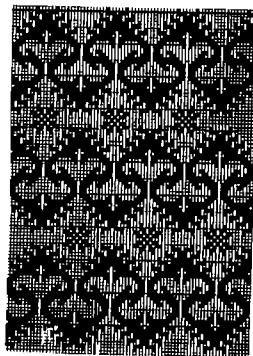
Двумерные неортогональные пространственные группы без плоскостей симметрии подчеркивают наклонное движение, как, например, узоры на рис. 8-27, а и 8-28, а, а также на фотографии кирпичной стены (рис. 8-38, а). Ощущение горизонтального движения передается узорами,



а



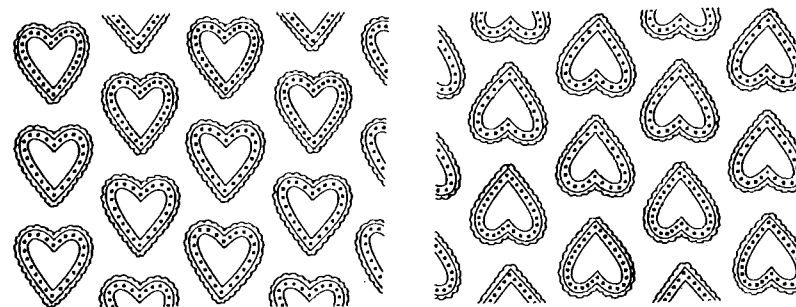
б



в

Рис. 8-38.

а — кирпичная стена. Ее двумерный узор с неортогональными трансляциями и отсутствием плоскостей зеркального отражения передает впечатление наклонного движения. Фото авторов; б — горизонтальная трансляция в отсутствие вертикальных плоскостей симметрии создает ощущение горизонтального движения (египетский декор [2]); в — одновременное присутствие вертикальных плоскостей симметрии и осей 2 передает впечатление движения вверх и вниз (венгерская вышивка); г — наличие вертикальных плоскостей симметрии создает ощущение движения либо вверх, либо вниз (венгерский узор).



г

Рис. 8-38
(продолжение)

имеющими горизонтальные оси трансляции и не содержащими вертикальной плоскости симметрии. Примером этого является рис. 8-38, б. Плоскость симметрии всегда передает впечатление невозможности дви-

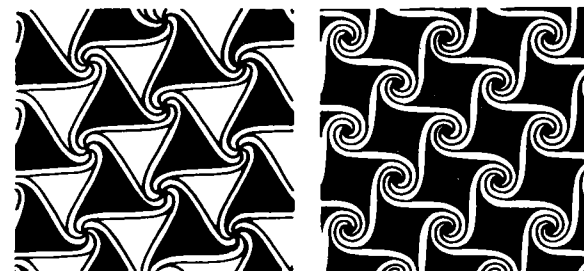


Рис. 8-39.

Двумерные узоры, содержащие помимо трансляции только поворотные оси, динамичны; они могут вызывать ощущение вращения и танца.

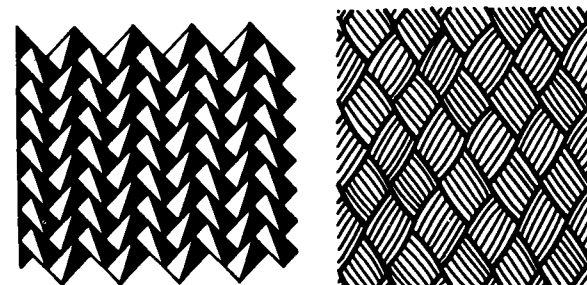


Рис. 8-40.

Узоры с плоскостями скользящего отражения [2].

жения в перпендикулярном направлении. Так, симметрия вышивки, изображенной на рис. 8-38, в, кажется препятствующей горизонтальному движению, тогда как движение вверх и вниз представляется возможным. Любой из двух узоров рис. 8-38, г передает ощущение движения *либо* вверх, *либо* вниз. В них присутствуют вертикальные плоскости зеркального отражения. Различие между узорами на рис. 8-38, в и г состоит в добавлении на первом рисунке поворотных осей 2, которые создают в

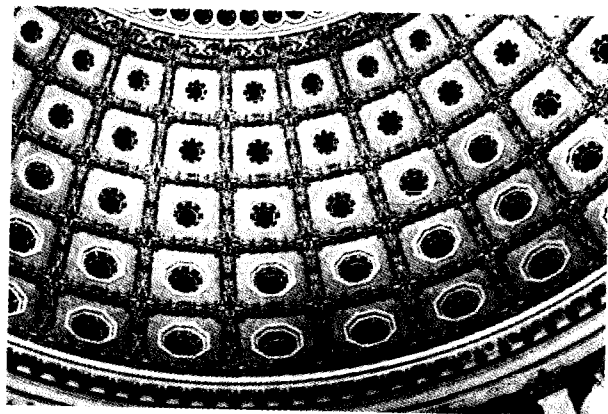


Рис. 8-41.
Украшение перекрытия под главным куполом Капитолия в Вашингтоне. Фото авторов.

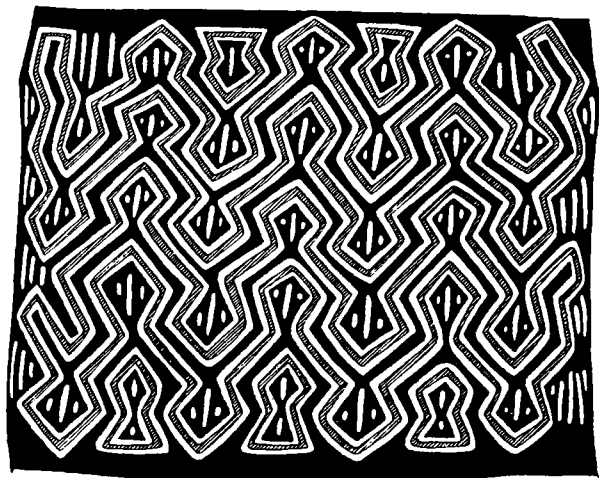
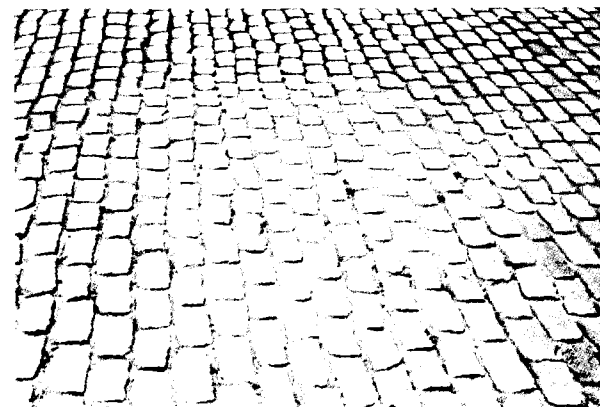


Рис. 8-42.
Индийский узор из Южной Америки [17].

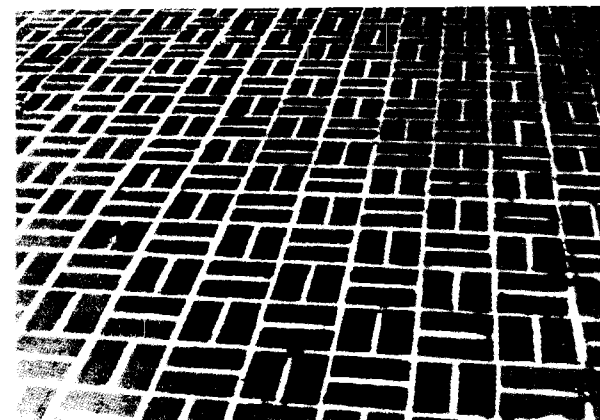
этом узоре впечатление движения в двух направлениях.

Двумерные пространственные группы, содержащие кроме трансляции только поворотные оси, создают ощущение вращения или даже танца. Такие узоры показаны на рис. 8-39.

Узоры с плоскостями скользящего отражения выражают хаотичность и передают ощущение неуверенности (рис. 8-40). С другой стороны, считается, что плоскости симметрии, проходящие в нескольких направлениях, являются символом власти (рис. 8-41). Наконец, суще-



а



б

Рис. 8-43.
Мостовые с плоскостями зеркального и скользящего отражения. Фото авторов.

а – главная площадь в Бая, Венгрия. Плоскости зеркального отражения проходят в горизонтальном направлении, а плоскости скользящего отражения – в вертикальном. Эти элементы симметрии существуют только весьма приближенно; б – вблизи здания законодательного органа, Аннаполис, шт. Мэриленд, США.

ствуют узоры, в которых встречаются плоскости и зеркального и скользящего отражения. Детали подобных узоров, согласно Шубникову и Копцику [2], вызывают чувство движения, но в целом они создают ощущение покоя. И те, и другие присутствуют в примерах, приведенных на рис. 8-42 и 8-43.

8.5.3. Муаровые узоры

Выставка под названием «Муаровые изделия» была организована несколько лет назад в Берне (Швейцария) [18]. Так называемые муаровые (волнообразные) узоры создаются путем наложения бесконечных плоских рисунков. Полученный результат представляет собой новую двумерную сетку. Простейший случай изображен на рис. 8-44, где две идентичные системы линий, существующие на прозрачном материале, наложены одна на другую.

Исходная и полученная системы имеют периоды λ и d соответственно и накладываются под углом Θ . Эти параметры связаны соотношением (см., например, [2])

$$\lambda = 2d \sin(\Theta/2)$$

Это выражение известно как закон Брэгга для дифракции рентгеновских лучей от кристаллов, где λ — длина волны рентгеновских лучей, d — расстояние между атомными слоями и $\Theta/2$ — угол, под которым рентгеновские лучи падают на эти слои.

Узоры, приводимые на рис. 8-44, содержат оси 2, перпендикулярные их плоскости. Таким образом, наложение под углом Θ приводит к тому же результату, что и под углом $180^\circ + \Theta$.

Рис. 8-45 показывает результат наложения двух идентичных бесконечных систем из малых кружков под несколькими углами. Кружки располагаются в вершинах ромбических сеток. При малых углах Θ полученный узор чрезвычайно похож на исходный: он просто кажется увеличенным вариантом оригинала. С возрастанием Θ степень увеличения уменьшается и сходство с оригиналом утрачивается. Однако центрированная ромбическая симметрия сохраняется.

Шубников и Копчик [2] описали разнообразные примеры муаровых узоров в различных сферах. Здесь мы приведем одно, возможно неожиданное, применение: только капли определенного размера могут образовывать одновременно две или три радуги во время дождя. Интерференционная картина, которая возникает из-за взаимодействия отдельных частей фронтальной волны, хорошо моделируется муаровыми узорами. Иллюстрация этого явления по Фрейзеру [19] приводится на рис. 8-46. Видно, что расстояние между соседними радугами явно зависит от размера капли. Подобный анализ муаровых узоров и их применений был недавно сделан Гайгером [20], а Витши [21] продемонстрировал возможности, заложенные в технике получения таких узоров, с точки зрения художественной выразительности.

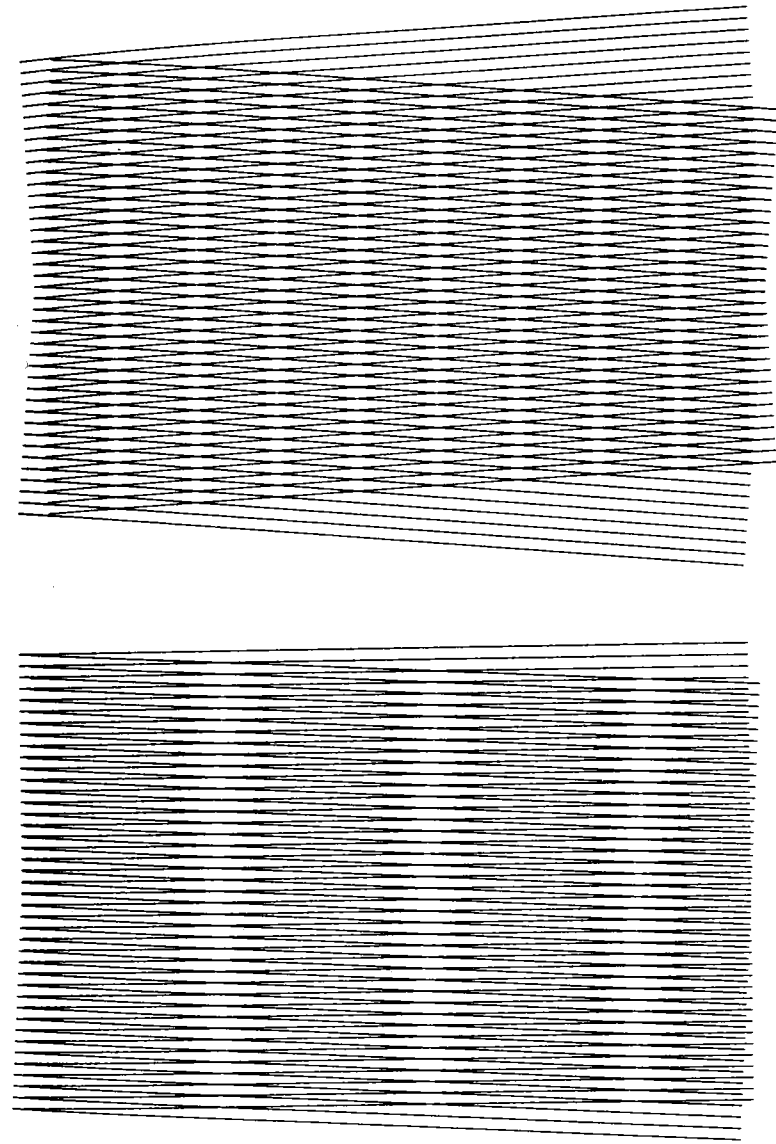


Рис. 8-44.
Муаровые узоры, получающиеся наложением двух систем линий при изменении угла наложения.

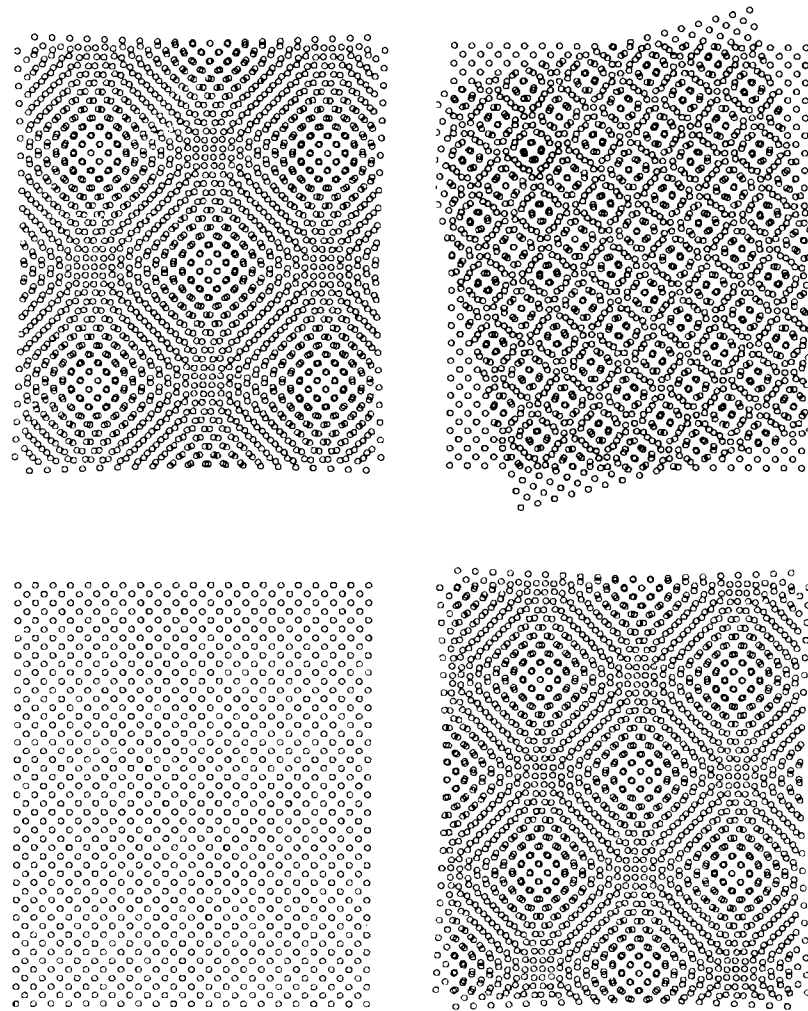


Рис. 8-45.
Муаровые узоры, получающиеся наложением двух систем кружков при изменении угла наложения.

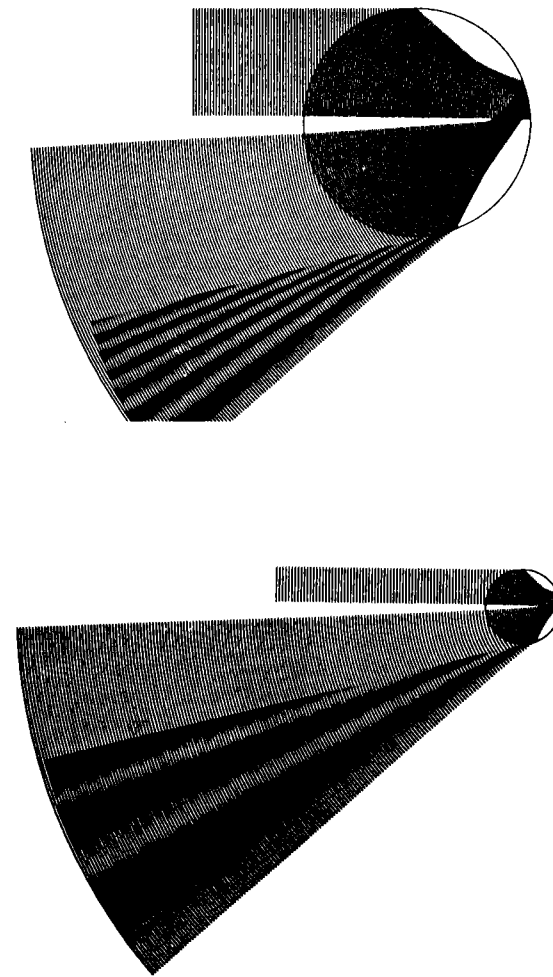


Рис. 8-46.
Муаровые узоры моделируют образование нескольких радуг во время дождя. Радуги, образованные каплями большего размера (верхняя часть), расположены теснее, а каплями меньшего размера (нижняя часть) — дальше отстоят друг от друга [19]. Воспроизводится с разрешения.

Литература

1. Budden F. J., The Fascination of Groups, University Press, Cambridge, 1972.
2. Шубников А. В., Концук В. А. Симметрия в науке и искусстве. - М.: Наука, 1972.
3. Hargittai I., Lengyel Gy., J. Chem. Educ., **61**, 1033 (1984).
4. Peters K., Ott W., von Schnering H. G., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21**, 697 (1982).
5. Tadokoro H., Structure of Crystalline Polymers, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, etc., 1979.
6. Doty P., In: The Molecular Basis of Life, Haynes R. H., Hanewalt P. C., Eds., W. H. Freeman and Co., San Francisco and London, 1968.
7. Buerger M. J., Elementary Crystallography, An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals (Fourth Printing), Wiley, New York, London, Sydney, 1967.
8. Hargittai I., Lengyel Gy., J. Chem. Educ., **62**, 35 (1985).
9. MacGillavry C. H., Symmetry Aspects of M. C. Escher's Periodic Drawings, Bohn, Scheltema and Holkema, Utrecht, 1976.
10. Brisse F., Can. Mineral., **19**, 217 (1981).
11. Durski Z., Nowaczek H., Boniuk H., Twelfth International Congress of Crystallography, Collected Abstracts, Paper 20.1-08, p. C-352, Ottawa, 1981.
12. Polya G., Z. Krist., **60**, 278 (1924).
13. El-Said I., Parman A., Geometric Concepts in Islamic Art, World of Islam Festival Publ., Co., London, 1976.
14. D'Avennes P. (Ed.) Arabic Art in Color, Dover, New York, 1978.
15. Мамедов Х. С., Амирасланов И. Р., Наджафов Г. Н., Музгалиев А. А. Нахшларын жаддашы (Украшения напоминают) (на азербайджанском языке). - Баку: Азэрнэшр, 1981.
16. Mackay A. L., Chimica, **23**, 433 (1969).
17. Hartmann G., Textilkunst der Cuna-Indios in Grenzgebiet von Kolumbien und Panama: eine Ausstellung des Landesmussums Koblenz, 1980.
18. Witschi W., Moirés, Kunstmuseum Bern, 1982.
19. Fraser A. B., J. Opt. Soc. Am., **73**, 1626 (1983).
20. Giger H., In: Symmetry, Unifying Human Understanding, Hargittai I., Ed., Pergamon Press, New York, Oxford, 1986.
21. Witschi W., In: Symmetry, Unifying Human Understanding, Hargittai I., Ed., Pergamon Press, New York, Oxford, 1986.
22. Azaroff L. V., Introduction to Solids, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1960.

9

Симметрия в кристаллах*

«... Но я должен еще сказать о кристаллах, формах, законах, красках. Есть кристаллы огромные, как колоннада храма, нежные, как плесень, острые, как шипы; чистые, лазурные, зеленые, как ничто другое в мире, огненные, черные; математически точные, совершенные, похожие на конструкции сумасбродных капризных ученых... Есть кристаллические пещеры, чудовищные пузыри минеральной массы; есть брожение, плавка, рост минералов, архитектура и инженерное искусство. И в человеке таится сила кристаллизации. Египет кристаллизовался в пирамидах и обелисках; Греция – в колоннах; средние века – в фиалах; Лондон – в клубах черной грязи... Как таинственные математические молнии пронзают материю бесчисленные законы построения. Чтобы быть равным природе, надо быть точным математически и геометрически. Число и фантазия, закон и изобилие – вот живые, творческие силы природы; не сидеть под зеленым деревом, а создавать кристаллы и идеи – вот что значит идти в ногу с природой!» Эти слова были сказаны чешским писателем Карелом Чапеком после посещения минералогической коллекции Британского музея [18]. К своим словам он приложил рисунок, чтобы выразить человеческое преклонение перед этими чудесами природы (рис. 9-1).

Слово «кристалл» происходит от греческого *krystallos*, означающего «чистый лед». Это название связано с ошибочным убеждением, что прекрасные прозрачные минералы, найденные в Альпах, были образованы из воды при очень низких температурах. Позднее в XVII в. название «кристалл» применялось к другим твердым телам, которые также были ограничены множеством плоских граней и обычно имели красивую симметричную форму. Веками с кристаллами было связано нечто мистическое. Печальный ангел безнадежно смотрит на огромный ромбоэдрический кристалл на картине А. Дюрера «Меланхолия» (рис. 9-2). На картине изображен полиэдр, называемый усеченным ромбоэдром; в течение долгого времени шел спор относительно того, нарисовал ли Дюрер какой-либо конкретный минерал, и если это так, то какой [4, 5].

* В этой главе широко используются фундаментальные работы Китайгородского [1], Уэллса [2] и Азарова [3] наряду с другой цитированной литературой.



Рис. 9-1.
Рисунок Чапека, навеянный его посещением минералогической коллекции Британского музея [18]. Воспроизводится с разрешения.



Рис. 9-2.
Дюрер: «Меланхолия».

В конце концов пришли к мнению, что полиэдр «лишь упражнение в черчении и что историки искусства затрудняются дать удовлетворительное объяснение... Общий вид полиэдра, его пропорции говорят о том, что Дюрер не имел в виду конкретный минерал» [5]. Рисунки Дюрера тщательно проанализировал Шрёдер [6], который высказался в пользу «технологического, а не мистического объяснения» [5].

В графическом искусстве Эшера пространственная симметрия играет выдающуюся роль, поэтому интересно, что он сам писал о кристаллах [7]: «Кристаллы выросли в земной коре задолго до появления людей на земном шаре. Затем наступил день, когда человек первый раз заметил один из таких блестящих осколков правильного строения; возможно, что человек отбил его своим каменным топором и кристалл упал к его ногам; человек поднял его, внимательно осмотрел и изумился».

«В законах строения кристаллов имеется какое-то отдохновение. Они не являются открытием человеческого разума, а просто существуют независимо от него. Самое лучшее, что может сделать человек, — это осознать в момент озарения, что они существуют, и пытаться понять их».

Симметрия форм кристаллов — их наиболее заметная отличительная особенность. Великий русский кристаллограф Е. С. Федоров отмечал, что «кристаллы сверкают своей симметрией». Очевидно, внешняя симметрия является следствием их внутренней структуры. Однако при одинаковой внутренней структуре растущие кристаллы могут образовывать разные формы. Кроме того, в естественных условиях кристаллы редко дают свои хорошо известные правильные формы. При разных условиях, например в присутствии различных примесей, могут образовываться разные формы. Рис. 9-3 показывает влияние примесей на форму кристаллов хлористого натрия.

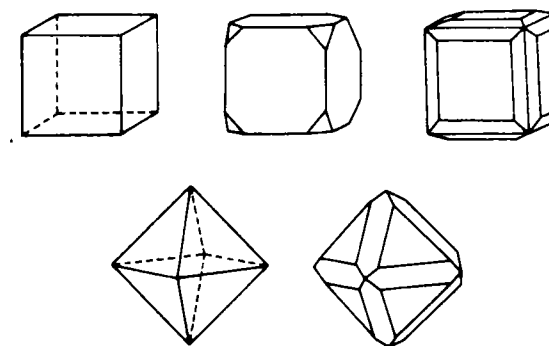


Рис. 9-3.
Влияние примесей на габитус кристаллов хлористого натрия.

9.1. Основные законы

На самых ранних этапах развития кристаллографии уже было установлено, что наиболее важной характеристикой внешней симметрии кристаллов в действительности является не сама форма, а скорее два явления, выраженные в двух правилах. Первое правило состоит в постоянстве углов между гранями кристаллов. Другое представляет собой закон кратных отрезков, или закон рациональных индексов.

Уже в 1669 г. датский кристаллограф Н. Стено провел детальное изучение идеальных и искаженных кристаллов кварца (рис. 9-4). Он начертил их на бумаге и нашел, что соответствующие углы между различными гранями были всегда одинаковы независимо от их действительных размеров и формы. Поэтому все кристаллы кварца, как бы ни были они искажены по сравнению с идеальной формой, могут быть получены в результате одного и того же основного способа роста и, таким образом, соответствовать одной и той же внутренней структуре.

Для измерения углов, образуемых гранями кристалла, были разработаны специальные приборы. Так, уже в 1780 г. использовался прикладной гониометр (рис. 9-5, а). Позднее для более точного измерения межгранных углов был сконструирован отражательный гониометр (рис. 9-5, б). Слово «гониометр» стало до такой степени синонимом

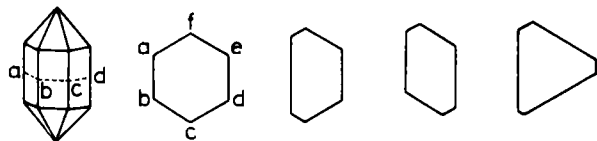


Рис. 9-4.
Сечения идеального и искаженных кристаллов кварца.

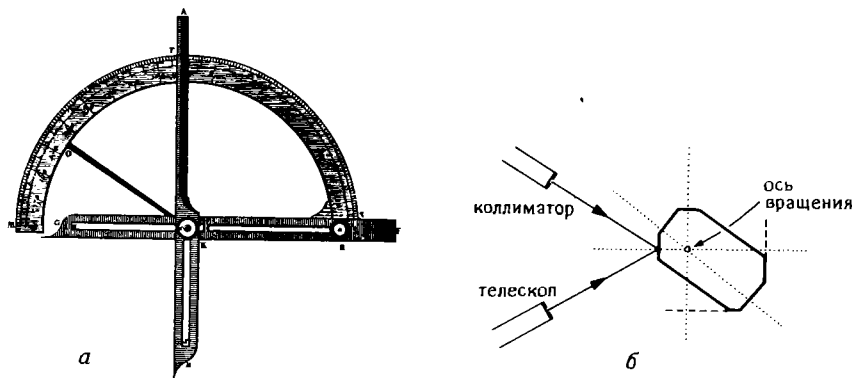


Рис. 9-5.
Гониометры: а – прикладной Гаюи; б – отражательный.

определения строения кристалла, что иногда в разговорном языке этим словом называют современный рентгеновский дифрактометр.

Другое интересное явление, давно отмеченное для кристаллов, – их спайность. Характерно, что они раскалываются вдоль определенных плоскостей. Французский кристаллограф Гаюи заметил, что ромбы спайности любого кристалла кальцита всегда имели одни и те же межгранные углы. Поэтому он предположил, что все кристаллы кальцита могут быть построены из этих основных ромбов спайности. Эта мысль поясняется на рис. 9-6, который взят из книги Гаюи «Труды по кристаллографии». На самом деле эта мысль настолько фундаментальна, что редкие книги по кристаллографии появляются без воспроизведения этого рисунка. Из элементов, представленных на рис. 9-6, можно построить ребра под прямыми углами, что соответствует граням куба, а можно ребра располагать и под острыми углами, что отвечает граням октаэдра. Можно также располагать ребра наклонно по отношению к другим ребрам. Пусть размеры элементарной единицы спайности равны a и b (рис. 9-7), тогда $\operatorname{tg} \theta_1 = b/a$, а $\operatorname{tg} \theta_2 = b/2a$ и вообще $\operatorname{tg} \theta = mb/na$, где m и n – рациональные целые числа. Если продолжить в третьем направлении, то мы получим отрезки a , b , c , отсекаемые гранью на соответствующих осях. Отрезки, отсекаемые любой другой гранью, должны быть пропорциональны этим отрезкам. Это и называют законом кратных отрезков.

Обычно грани кристаллов описывают обратными величинами кратных отношений стандартных отрезков; отсюда возникает другое название – закон рациональных индексов. На рис. 9-7 три линии, выбранные в качестве осей, могут быть также ребрами кристалла. Рассматриваемая грань ABC отсекает на этих осях отрезки a , b , c . Какая-то другая грань кристалла, например DEC , может быть описана через эти отрезки как a/h , b/k , c/l . Здесь h , k , l – простые целые числа или нуль. Их называют индексами Миллера. Отрезок бесконечен, если грань параллельна какой-то оси, тогда h , k или l соответственно будут равны нулю. Для ортогональных осей индексы граней куба – (100), (010) и (001). Индексы грани DEC на рис. 9-7 равны (231).

В самом деле, простая теория спайности Гаюи вскрыла много важного в строении кристаллов. Однако в общем случае она не применима, так как раскалывание не всегда приводит к формам спайности, которые обязательно смогут заполнить все пространство при повторении. Как уже отмечалось в предыдущей главе, существует ограниченное число полиэдров, способных без остатка заполнить пространство.

Установление закономерностей во внешней форме кристаллов привело к признанию трехмерной периодичности в их внутренней структуре. Это было сделано задолго до того, как появилась возможность определения расположения атомов в кристаллах с помощью различных дифракционных методов.

Уже за 200 лет до Дальтона и за 300 лет до рентгеновской кристаллографии Кеплер обсуждал расположение атомов в кристаллах. В своей

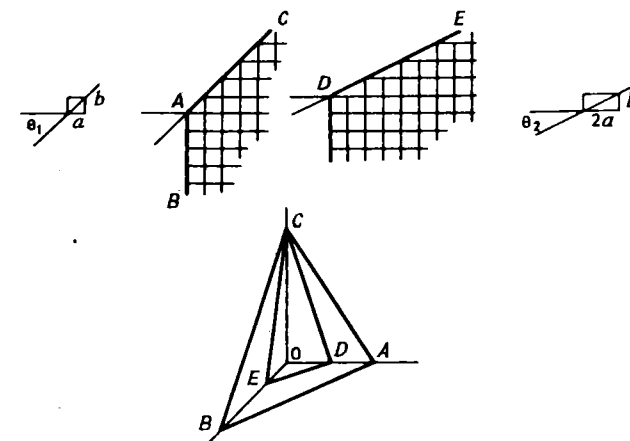
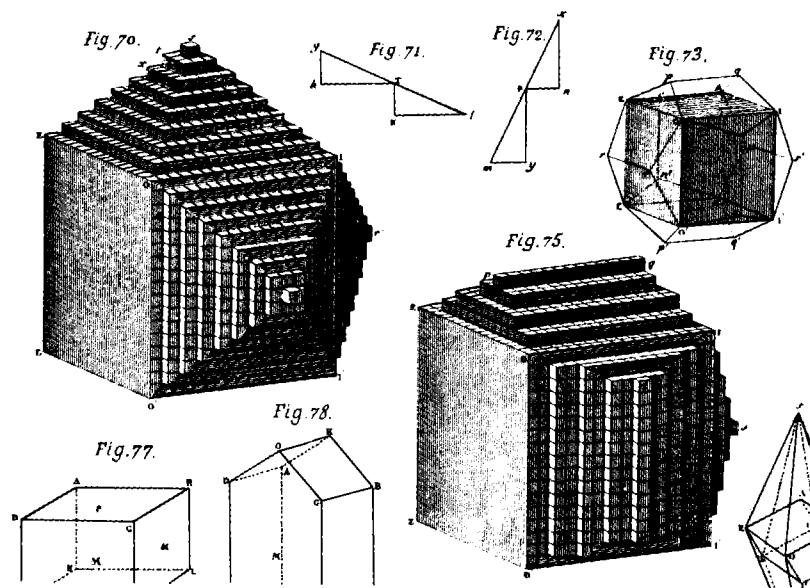
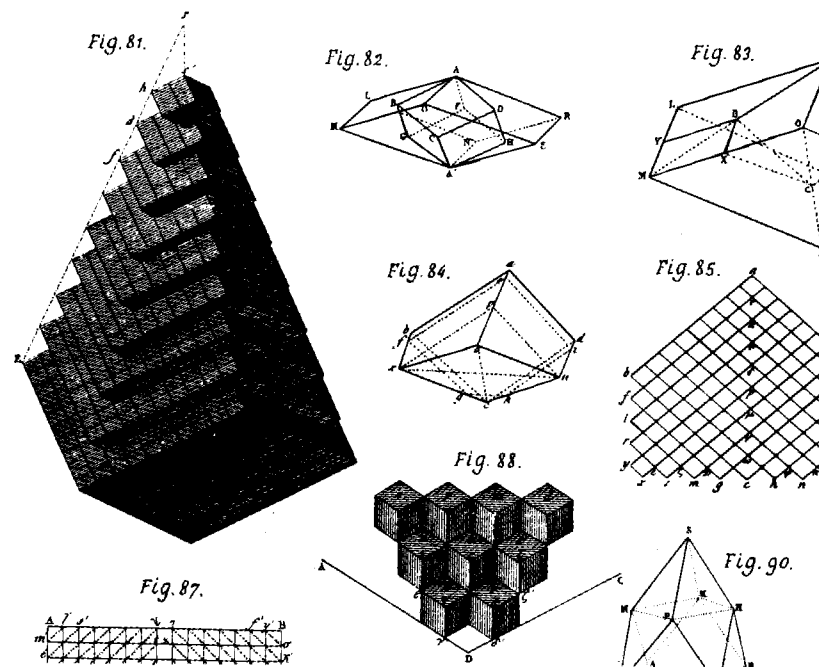


Рис. 9-7.

Ребра, наклонные к единицам спайности, и демонстрация закона кратных отрезков.



работе «О шестиугольных снежинках» он предложил плотную упаковку шаров (рис. 9-8, а). Плотная упаковка пушечных ядер и скульптура, являющаяся ее выражением, показаны на рис. 9-8, б и в. Основное значение идеи Кеплера состоит в том, что он впервые связал внешнюю форму твердого тела с его внутренним строением. Поиск Кеплера гармонических соотношений является мостом между его эпохальными открытиями небесной механики и менее известными, но тем не менее продуктивными идеями, которые теперь объединились в кристаллографию. Как пишет Шнеер [11], эпоха Ренессанса явилась стимулирующим фоном для заложения основ науки о кристаллах.

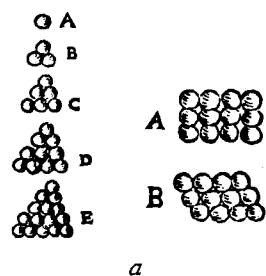
Следует отметить, что даже после открытия модели Гаюи все внимание было сконцентрировано на упаковке в кристаллах. Задача состояла в том, чтобы найти такие расположения в пространстве, которые согласуются со свойствами кристаллов.

Наиболее важное свойство кристаллической структуры — трехмерная периодичность атомного расположения, объяснение которой мы находим в плотной упаковке участвующих частиц.

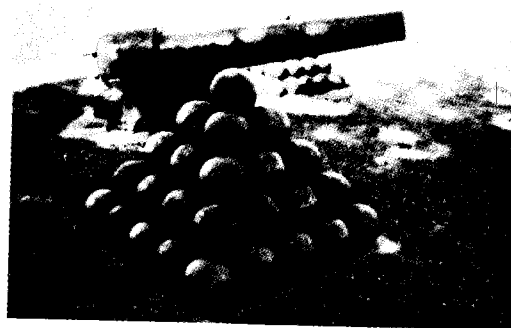
Симметрия внешней формы кристалла — следствие его внутреннего строения. Однако такая же высокая симметрия внешней формы может быть легко достигнута для куска стекла путем специальной механической обработки. Но кусок стекла, которому придали внешнюю форму, обычную для алмаза, не приобретает всех других свойств, которыми

Рис. 9-6.

Ромбы спайности и их стыковка по Гаюи [9].



б



в

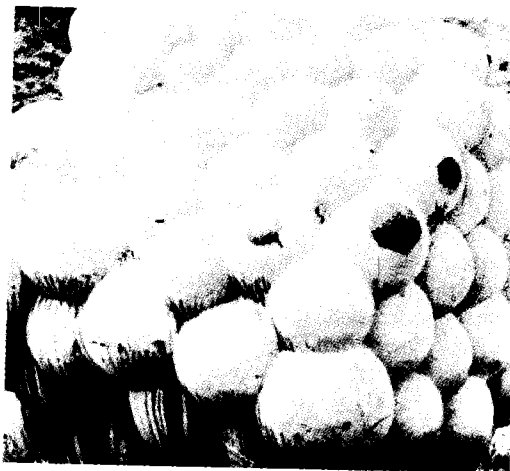


Рис. 9-8.

а — плотноупакованные шары по Кеплеру [10]; б — плотноупакованные пушечные ядра; Лакония, шт. Нью-Хэмпшир. Фото авторов; в — музей скульптуры под открытым небом недалеко от г. Печ, Венгрия. Фото авторов.

обладает алмаз. Разница в цене алмаза и его имитации давно была известна. В Индии в VI в. по описанию, данному в Кама сутра, каждая куртизанка должна была овладеть минералогией (наряду с химией). Если ей платили драгоценными камнями, то она должна была уметь отличить настоящие кристаллы от стразов [12].

Многие замечательные свойства кристаллов определяются главным образом их структурой, а соответственно с этим их внешней и внутренней симметрией. Механические, электрические, магнитные и оптические свойства кристаллов могут быть описаны в тесной связи с их симметрией [13].

В реальных кристаллах атомы находятся в постоянном движении. Однако это движение гораздо больше ограничено, чем в жидкостях, не говоря уже о газах. Поскольку атомные ядра значительно меньше и тяжелее электронных облаков, их движение может быть очень хорошо описано малыми колебаниями относительно равновесных положений. В нашем рассмотрении симметрии кристаллов будем приближенно считать все структуры полностью жесткими. Между тем, в современном определении молекулярной структуры кристалла движение атомов должно быть учтено. Как при использовании методики структурного анализа, так и при интерпретации результатов должно приниматься во внимание движение атомов в кристалле. В этом месте дадим слово поэту [14]:

My molecule is sick
And I have caught the illness too.
Two atoms have temperatures
Which are negative,
And two are not resolved at all.
How can I find a cure —
The *R*-factor is enormous
And direct methods fail me?
Perhaps it is not my *métier*,
To be a structure analyst.
(Моя молекула больна,
И я тоже болен.
Два атома имеют
Отрицательную температуру,
А два не найдены вовсе.
Как могу я найти лекарство —
R-Фактор огромен,
А прямые методы обманули мои надежды?
Может быть, это не моя профессия
Быть структурищиком.)

9.2. 32 кристаллографические точечные группы

Хотя слово «кристалл» в повседневном употреблении является почти синонимом симметрии, важно знать, что существуют строгие ограничения, налагаемые на симметрию кристаллов. В то время как в принципе не существует ограничений числа классов симметрии молекул, не так обстоит дело для кристаллов. Что касается формы, то все кристаллы принадлежат к одному из 32 классов симметрии, возможных для кристаллов. Их также называют *кристаллографическими* точечными группами. На рис. 9-9, а и б приведены примеры точечных групп реальных минералов и соответствующие стереографические проекции элементов симметрии.

Триклинные и моноклинные	Ромбические	Тетрагональные
C_1 тетрагидрат тарtrate 5g		C_4 вульфенит
C_i аксинит		C_{4h} шеелит
C_2 сахароза	D_2 эпсомит	D_4 сульфид никеля
C_s хильгардит	C_{2v} гемиморфит	C_{4v} диаболит
C_{2h} авгит	D_{2h} топаз	D_{4h} касситерит
а		S_4 канит
		D_{2d} халькопирит

Рис. 9-9.
Представление 32 кристаллографических точечных групп: а - реальные минералы [8]; б - стереографические проекции.

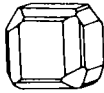
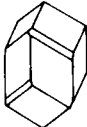
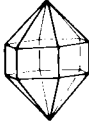
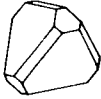
Гексагональные		Кубические (изометрические)			
C_3	3	C_6	6	T	23
					
$NaIO_4 \cdot 3H_2O$		нефелин		$NaClO_3$	
S_6	$\bar{3}$	C_{6h}	$6/m$	T_h	$m\bar{3}$
					
диоптаз		апатит		пирит	
D_3	32	D_6	622	O	432
					
кварц		кварц		куприт	
C_{3v}	$3m$	C_{6v}	$6mm$	T_d	$\bar{4}3m$
					
турмалин		цинкит		сфалерит	
D_{3d}	$\bar{3}m$	D_{6h}	$6/mmm$	O_h	$m\bar{3}$
					
кальцит		берилл		флюорит	
		C_{3h}	$\bar{6}$		
		?			
		D_{3h}	$\bar{6}m2$		
					
		бенитоит			

Рис. 9-9
(продолжение)

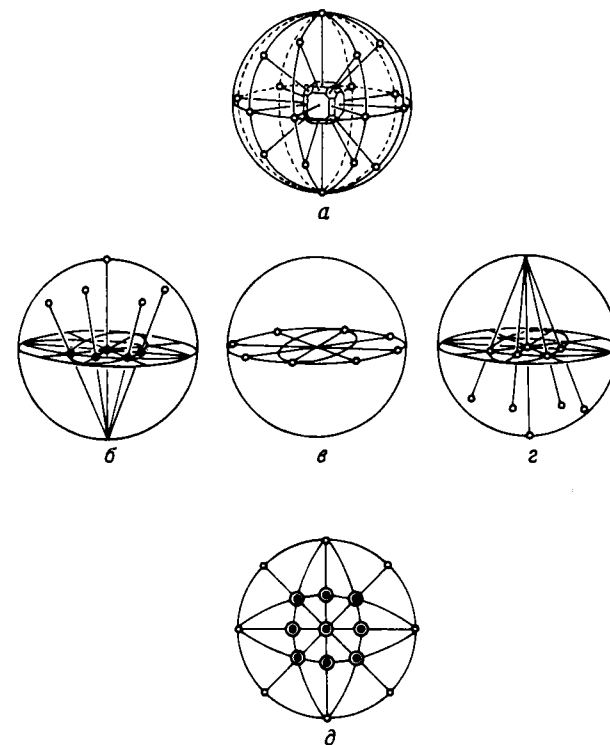
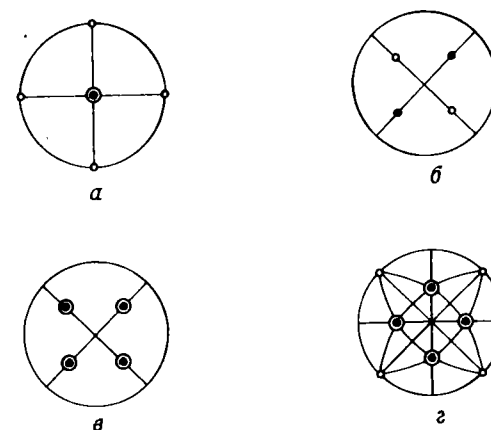
Триклинные и моноклин- ные	Ромбические	Тетрагональ- ные	Гексагональные		Кубические (изометрические)
C_1 1		C_4 4	C_3 3	C_6 6	T 23
C_i $\bar{1}$		C_{4h} $4/m$	S_6 $\bar{3}$	C_{6h} $6/m$	T_h $m\bar{3}$
C_2 2	D_2 222	D_4 422	D_3 32	D_6 622	O 432
C_s m	C_{2v} $2mm$	C_{4v} $4mm$	C_{3v} $3m$	C_{6v} $6mm$	T_d $\bar{4}3m$
C_{2h} $2/m$	D_{2h} mmm	D_{4h} $4/mmm$	D_{3d} $\bar{3}m$	D_{6h} $6/mmm$	O_h $m\bar{3}m$
		S_4 $\bar{4}$		C_{3h} $\bar{6}$	
		D_{2d} $\bar{4}2m$		D_{3h} $\bar{6}m2$	

б

Рис. 9-9
(продолжение)

Для получения стереографической проекции кристалл представляют в виде ряда линий, перпендикулярных его граням. Такой способ представления был введен вскоре после изобретения отражательного гониометра.

Поместим кристалл в центр сферы и продолжим нормали, проведенные к его граням, до пересечения с поверхностью сферы, как показано на рис. 9-10, а. На поверхности сферы появится ряд точек, соответствующих

Рис. 9-10.
Получение стереографической проекции.Рис. 9-11.
Стереографические проекции некоторых высокосимметричных простых форм:
а - куба; б - тетраэдра; в - октаэдра; г - ромбододекаэдра.

граням кристалла. Теперь соединим все точки северного полушария с южным полюсом и отметим точки, в которых соединительные линии пересекают экваториальную плоскость. Это создаст представление о гранях верхней полусферы кристалла внутри одного круга, как показано на рис. 9-10, б. Выполнив аналогичную операцию для точек на экваторе (9-10, в) и в южном полушарии (9-10, г), мы получим представление обо всем кристалле внутри круга проекций (9-10, д). Точки северного полушария отмечены темными кружками, а южного – светлыми. На рис. 9-11 приведены примеры стереографических проекций некоторых простых полиэдров.

9.3. Ограничения

Наличие только 32 классов симметрии внешней формы кристаллов, очевидно, является следствием их внутреннего строения. Трансляционная периодичность ограничивает элементы симметрии, которые могут присутствовать в кристалле. Наиболее строгое ограничение – это отсутствие в кристаллах поворотных осей пятого порядка. Рассмотрим, например, плоские сетки многоугольников, обладающих поворотными осями второго, третьего, четвертого, пятого и т. д. порядков (рис. 9-12). Многоугольники с двойными, тройными, четверными и шестерными осями покрывают всю поверхность без каких-либо промежутков, в то время как многоугольники с осями симметрии пятого, седьмого и восьмого порядков оставляют на поверхности промежутки.

Типичные примеры полного покрытия доступной поверхности правильными шестиугольниками показаны на рис. 9-13. Заметно имеющееся сходство с плотноупакованными кругами. На самом деле, когда из воска строятся пчелиные соты, сначала образуется сетка из кружков. Пчелы почти одинаковы по величине, и они постоянно совершают кругообразные движения. Сетка из кругов не будет полностью покрывать всю доступную поверхность. Шестиугольники будут образовываться по мере того, как жидкий воск будет затекать в полости между цилиндрами.

На рис. 9-14 представлены две плоские сетки восьмиугольников. Очевидно, что правильные восьмиугольники не могут покрывать поверхность без промежутков. Среди восьмиугольников встречаются мень-

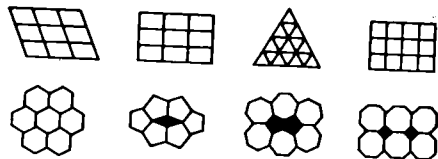
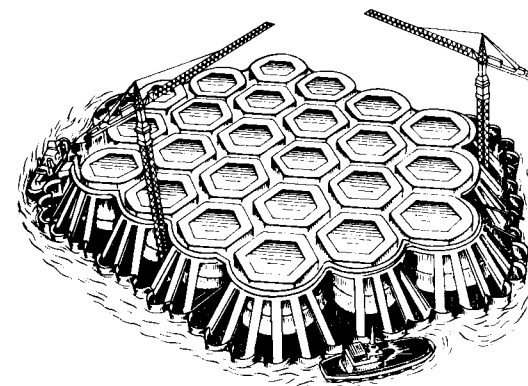


Рис. 9-12.

Плоские сетки правильных многоугольников, обладающих симметрией вплоть до поворотной оси восьмого порядка.



а

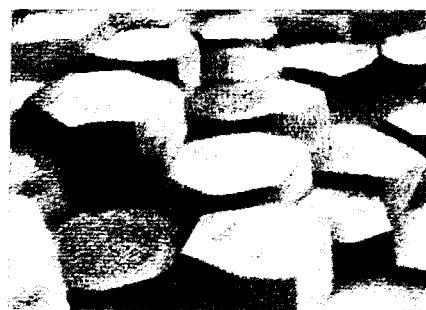


б

Рис. 9-13.

Сетки правильных шестиугольников, покрывающих поверхность без промежутков и перекрываний.

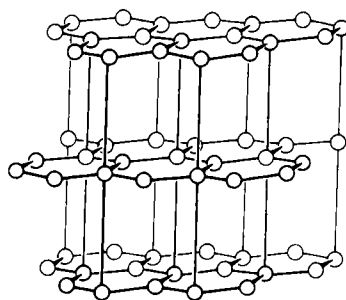
а – пчелиные соты. Фотография предоставлена проф. Палом Золтаном Эрёши, 1982 г.; б – платформы для добычи нефти, сооруженные в Северном море. Рисунок сделан по литографии, приведенной в отчете 1979 г. компанией «Статойл», Норвегия; в – столбообразные базальтовые соединения. Рисунок Ференца Лантоша, заимствованный из [15]; г – глаз мотылька (при увеличении приблизительно в 2000 раз). Фотография любезно предоставлена д-ром Дж. Моррзлом, Университет шт. Коннектикут, 1984 г.; д – структура графитового слоя.



в



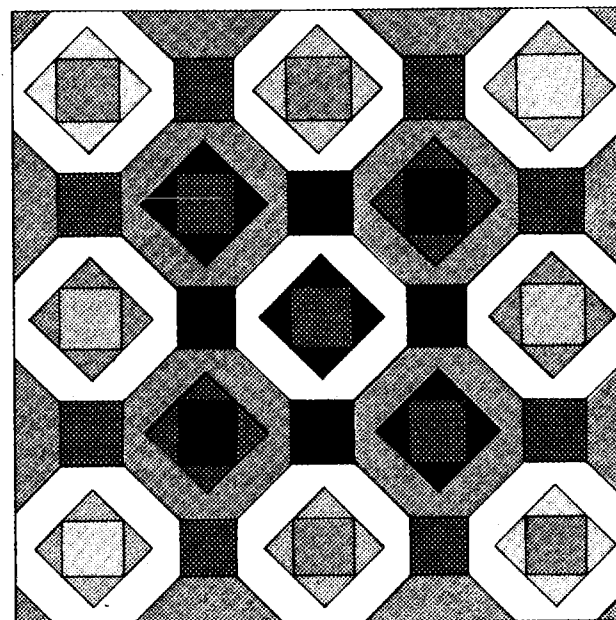
г



д

Рис. 9-13
(продолжение)

а



б

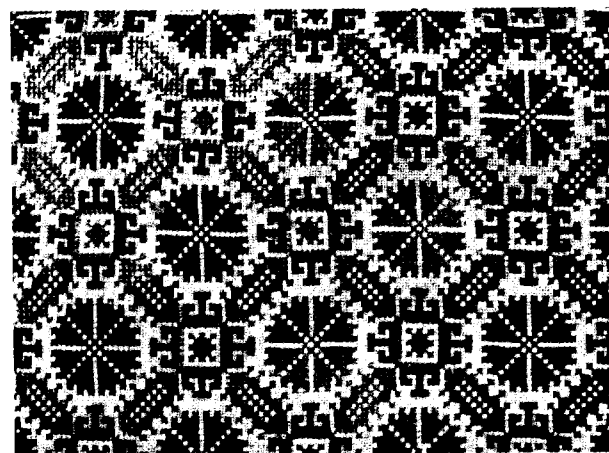


Рис. 9-14.
Восьмиугольные плоские сетки: а – узор по Вашарёу [16]; б – венгерская вышивка [17].

шие по величине квадраты. Один из узоров нарисован по Вашарету, а другой представляет собой рисунок венгерской вышивки. Было высказано предположение [16], что рисунок Вашарета из восьмиугольников создан под некоторым влиянием народного искусства.

Теперь рассмотрим возможные типы осей симметрии в пространственных группах (см., например, [3]). На рис. 9-15 приведен узловый ряд с периодом t . Через каждый его узел проходит поворотная ось n -го порядка, C_n . Поскольку n поворотов всякий раз на угол φ должны приводить к самосовмещению, неважно в каком направлении они выполняются. Два поворота на угол φ вокруг двух осей в противоположных направлениях показаны на рис. 9-15. Полученные таким образом два новых узла обозначим p и q . Эти два новых узла находятся на равных расстояниях от исходного ряда, и, следовательно, соединяющая их линия параллельна исходному узловому ряду. Длина параллельного отрезка, соединяющего p и q , должна быть равна произведению целого числа m и периода t . Если это не так, то линия, соединяющая новые узлы p и q , не будет трансляцией решетки и полученное множество не будет периодическим.

Используя рис. 9-15, можно определить углы поворота φ , которые могут существовать в решетке:

$$mt = t + 2t \cos \varphi, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

где $+m$ или $-m$ зависит от направления поворота, а

$$\cos \varphi = (m - 1)/2$$

Следует рассматривать только решения, соответствующие области

$$-1 \leq \cos \varphi \leq 1$$

Эти решения приведены в табл. 9-1. Возможны только пять решений, и соответственно лишь пять типов поворотных осей совместимы с решеткой. Таким образом, в кристаллических структурах недопустима не только симметрия пятерной оси, но невозможны также все оси порядка выше шести. Естественно, это с таким же успехом применимо и к плоским сеткам.

Допустимый порядок зеркально-поворотных осей имеет те же

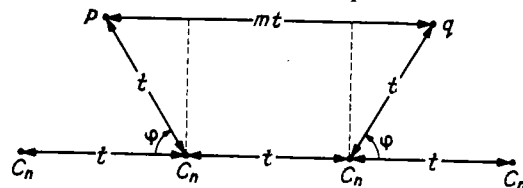


Рис. 9-15.

Иллюстрация определения возможных порядков поворотных осей, которые могут присутствовать в пространственных группах [3]. © 1960 McGraw-Hill, Inc. Использовано с разрешения.

Таблица 9-1. Допустимые поворотные оси n в решетке

Возможные значения $m - 1$	$\cos \varphi$	$\varphi (^\circ)$	n
-2	-1	180	2
-1	-1/2	120	3
0	0	90	4
+1	+1/2	60	6
+2	+1	360 или 0	1

ограничения, что и порядок простых поворотных осей.

Рассмотрим теперь ограничения, налагаемые на винтовые оси. В решетке винтовые оси должны быть параллельны трансляционному направлению. После n поворотов на угол φ и n переносов на расстояние T , т. е. после n переносов вдоль винтовой оси, общее число трансляционных расстояний в направлении этой оси должно быть равно некоторому кратному числу трансляций решетки mt :

$$nT = mt$$

где n и m — целые числа. Из этого уравнения получаем

$$T = mt/n$$

где m , конечно, может быть 0, 1, 2, 3 и т. д., но n может быть только 1, 2, 3, 4 или 6. Теперь можно определить допустимые значения шага винтовых осей в решетках. Их сводка дана в табл. 9-2, при этом принимается также во внимание, что $(3/2)t = t + (1/2)t$, $(5/4)t = t + (1/4)t$ и т. д. Существует только 11 винтовых осей, n_m , которые допустимы в решетке в соответствии с табл. 9-2. Нижний индекс в обозначении (m) взят из выражения $T = (mt)/n$. Простые поворотные оси можно рассматривать как частный случай винтовых осей с $m = 0$ и $m = n$. На рис. 9-16 изображены 11 винтовых осей. Ясно, что некоторые пары отличаются только направлением поворота. Такие винтовые оси являются энантиоморфными. Следующие пары винтовых осей энантиоморфны: 3_1 и 3_2 , 4_1 и 4_3 , 6_1 и 6_5 , 6_2 и 6_4 .

Наконец, единственный элемент симметрии, который осталось рассмотреть, — плоскость симметрии скользящего отражения. Она вызывает скользящее отражение в результате отражения и переноса. Трансляционная компонента T плоскости скользящего отражения представляет собой половину обычной трансляции решетки в направлении скользящего отражения. Скольжение вдоль оси a равно $T = (1/2)a$ и называется плоскостью скользящего отражения a . Подобным образом диагональное скольжение может иметь $T = (1/2)a + (1/2)c$. Различные возможные плоскости скользящего отражения приведены в табл. 9-3.

Таблица 9-2. Возможные значения шага T для винтовой оси n -го порядка

n	T							
1	$0t$	$1t$	$2t, \dots$					
2	$0t$	$(1/2)t$	$(2/2)t$	$(3/2)t, \dots$				
3	$0t$	$(1/3)t$	$(2/3)t$	$(3/3)t$	$(4/3)t, \dots$			
4	$0t$	$(1/4)t$	$(2/4)t$	$(3/4)t$	$(4/4)t$	$(5/4)t, \dots$		
6	$0t$	$(1/6)t$	$(2/6)t$	$(3/6)t$	$(4/6)t$	$(5/6)t$	$(6/6)t$	$(7/6)t, \dots$

n T (исключены $T \geq t$)

1								
2		$(1/2)t$						
3		$(1/3)t$	$(2/3)t$					
4		$(1/4)t$	$(2/4)t$	$(3/4)t$				
6		$(1/6)t$	$(2/6)t$	$(3/6)t$	$(4/6)t$	$(5/6)t$		

n Обозначение винтовых осей, допустимых в решетке

2	2_1							
3	3_1	3_2						
4	4_1	4_2	4_3					
6	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5			

Тот факт, что кристалл имеет решетчатую структуру, накладывает строгие ограничения на симметрию его внешней формы. Между тем возникает вопрос: можно ли получить любую информацию о кристаллической решетке, зная симметрию внешней формы?

32 кристаллографические точечные группы могут быть классифицированы по симметричным критериям. Их обычно группируют в соответствии с осью наиболее высокого порядка, которую они содержат. Полученные группы называют кристаллографическими системами. Таких систем существует всего семь, и они представлены в табл. 9-4. Чтобы получить пространственные группы, кристаллографические точечные группы следует комбинировать со всеми возможными пространственными решетками.

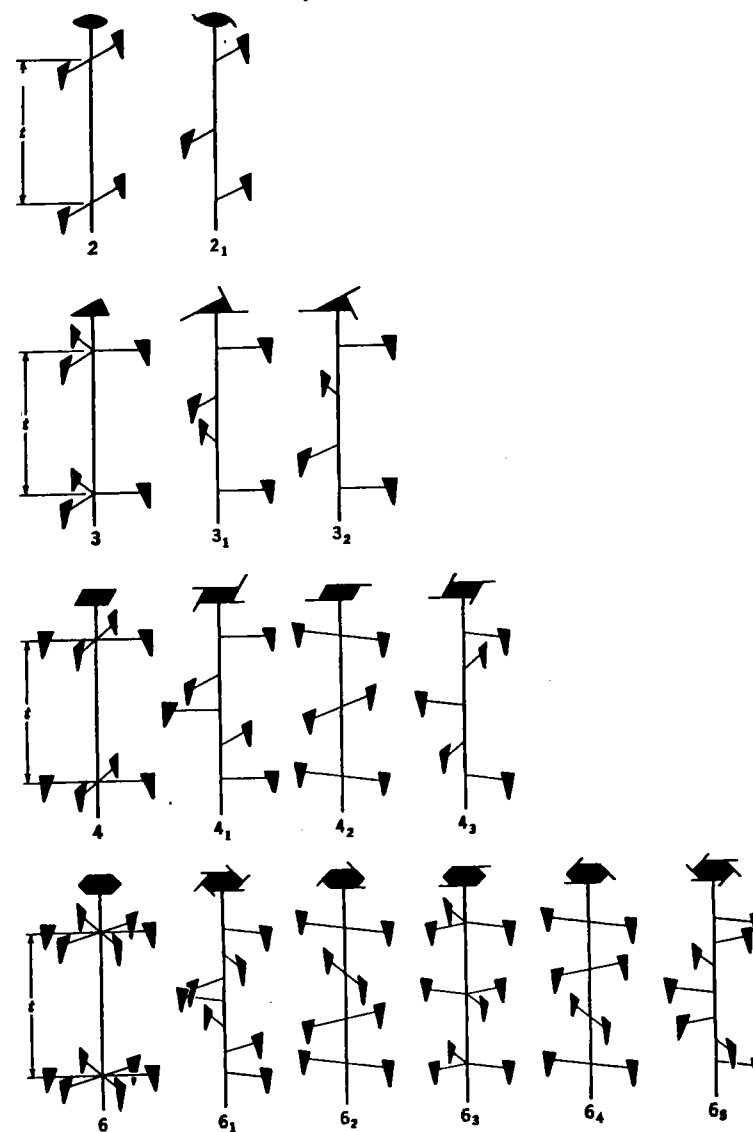


Рис. 9-16. 11 винтовых осей. Для полноты сравнения показаны также поворотные оси 2, 3, 4 и 6 [3]. © 1960 McGraw-Hill, Inc. Использовано с разрешения.

Таблица 9-3. Возможные плоскости скользящего отражения

Тип скольжения	Символ	Трансляционная компонента
Координатное	a	$a/2$
Координатное	b	$b/2$
Координатное	c	$c/2$
Диагональное	n	$a/2 + b/2$; $b/2 + c/2$ или $c/2 + a/2$
Алмазное ^a	d	$a/4 + b/4$; $b/4 + c/4$ или $c/4 + a/4$

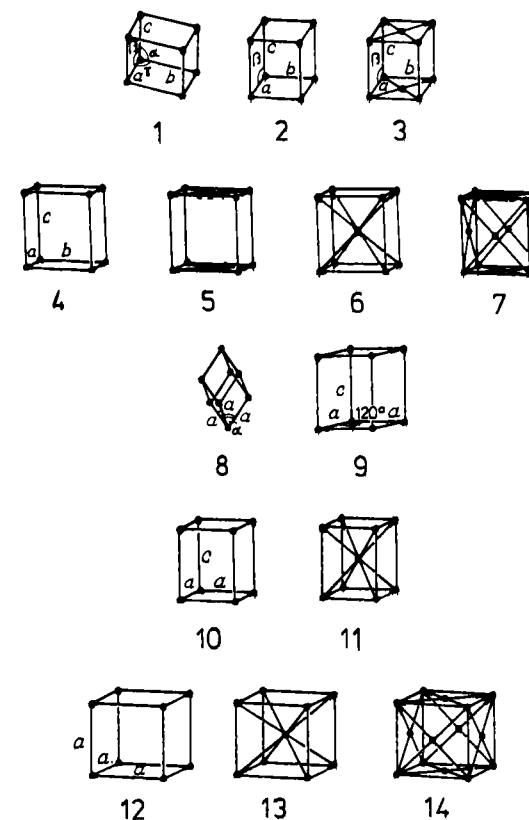
^a Трансляционная компонента равна половине истинной трансляции вдоль диагональной грани центрированной плоской решетки.

Таблица 9-4. Характеристика кристаллографических систем

Система	Минимальная симметрия (диагностические элементы симметрии)	Соотношения между ребрами и углами элементарной ячейки	Тип решетки	Нумерация на рис. 9-17
Триклинная	1 (или $\bar{1}$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P	1
Моноклинная	2 (или $\bar{2}$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P C (или A)	2 3
Ромбическая	222 (или $\bar{2}22$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P C (или B , или A) I F	4 5 6 7
Тригональная (ромбоэдрическая)	3 ($\bar{3}$)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R	8
Гексагональная	6 ($\bar{6}$)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P	9
Тетрагональная	4 (или $\bar{4}$)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I	10 11
Кубическая	Четыре 3 (или $\bar{3}$)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I F	12 13 14

9.4. 230 пространственных групп

В трехмерном пространстве существует всего 14 бесконечных решеток, называемых решетками Бравэ (рис. 9-17). Они являются аналогами пяти бесконечных решеток в двумерном пространстве. Решетки Бравэ представляются в виде точек в вершинах параллелепипедов. Соответствующие параллелепипеды способны заполнить все пространство без промежутков и перекрытий. Представление решеток в виде систем точек особенно полезно, так как это позволяет соединить точки решетки любым желаемым образом в соответствии с требованиями симметрии. Таким образом, не только первоначальные формы параллелепипедов, но и любые другие возможные фигуры могут быть использованы как элементы для построения пространственной решетки.

Рис. 9-17.
14 решеток Бравэ.

14 решеток Бравэ перечислены в табл. 9-4. Решетки характеризуются следующими типами: примитивная (P , R), базоцентрированная (C), гранецентрированная (F), объемноцентрированная (I). Число решеток Бравэ в табл. 9-4 соответствует их числу на рис. 9-17. Параметры решетки также перечислены в таблице. Кроме того, показано распределение типов решеток по кристаллографическим системам.

Фактически существующие бесконечные решетки получают в результате параллельных переносов решеток Бравэ в качестве элементарных ячеек. Некоторые решетки Бравэ (но не все) также являются примитивными ячейками. Например, объемно-центрированный куб является ячейкой, но не примитивной. В этом случае примитивная ячейка представляет собой косой параллелепипед, построенный с использованием в качестве ребер направлений трех отрезков, соединяющих центр тяжести с тремя несмежными вершинами куба.

Трехмерные пространственные группы получают сочетанием 32 кристаллографических точечных групп с решетками Бравэ. Поскольку в пространственной группе элементы симметрии могут иметь трансляционные компоненты, на самом деле следует рассматривать не только 32 группы, но и аналогичные группы, содержащие винтовые оси и плоскости скользящего отражения. Всего существует 230 трехмерных пространственных групп! Полностью они описаны в Международных таблицах для рентгеновской кристаллографии [19], а здесь мы обсудим лишь несколько примеров.

Существуют только две комбинации, возможные для триклинной системы, а именно $P1$ и $P\bar{1}$. Для моноклинной системы нужно рассмотреть три точечные группы и два типа решеток. Комбинация решеток P и I , с одной стороны, и точечных групп 2 и 2_1 — с другой, приводит к четырем возможным сочетаниям $P2$, $P2_1$, $I2$ и $I2_1$. Две последние ячейки эквивалентны; они различаются только своим происхождением.

Изображение элементов симметрии пространственных групп подобно их изображению в точечных группах [20]. Главное различие состоит в том, что порядок, в котором записывают элементы симметрии пространственных групп, может быть очень важным, за исключением триклинной системы. Порядок элементов симметрии выражает их ориентацию в пространстве относительно трех координатных осей. В моноклинной системе особой осью является ось c или b . Для пространственной группы $P2$ полный символ может быть $P112$ или $P121$ в зависимости от этого выбора и использования последовательности abc . Эти два варианта называют первой установкой и второй установкой соответственно. Упорядочение символов для ромбической системы особенно важно. Элементы симметрии обычно записываются в порядке abc . Пространственную группу, принадлежащую к классу $2mm$, соответственно представляют как $Pmm2$, причем особая ось совпадает с c .

В тетрагональной системе за ось c принимают ось четвертого порядка. Запись элементов симметрии производят в порядке c, a [110],

так как две кристаллографические оси, перпендикулярные c , эквивалентны. Например, обозначение трехмерной пространственной группы $P4m2$ имеет следующий смысл: особая ось в примитивной тетрагональной решетке — это ось 4 , две оси a параллельны m и направление $[110]$ имеет симметрию двоякой поворотной оси. Подобная последовательность используется для записи элементов симметрии в гексагональной системе, где ось c также является особой осью, а две другие оси эквивалентны. Символ P означает примитивную гексагональную решетку, тогда как R — центрированную гексагональную решетку, в которой в качестве элементарной ячейки выбирается примитивная ромбоэдрическая.

В кубической системе эквивалентны все три кристаллографические оси. Порядок записи элементов симметрии таков: $a, [111], [110]$. Когда цифра 3 появляется во второй позиции, она служит только для отличия кубической системы от гексагональной.

Определенный интерес представляет добавление новых элементов симметрии к группе или понижение ее симметрии с вытекающими отсюда следствиями. Если добавление приводит к новой группе, то ее называют надгруппой исходной группы. Если исключение симметрии приводит к новой группе, то она обычно является подгруппой исходной группы. Например, точечная группа 1, очевидно, является подгруппой всех остальных 31 групп, так как это наиболее низкая симметрия из всех возможных. В то же время наиболее высокосимметричная группа не может иметь надгрупп.

В представлении периодичности трехмерных групп особое значение имеют два рисунка Эшера (см. [21]). Их сравнение выявляет важное различие между решеткой и структурой. Изображение на рис. 9-18 называется «Разбиение пространства на кубы» [22] и ясно подчеркивает однородность окружения каждого узла решетки, расположенного в центрах кубов. Изображение на рис. 9-19 было создано примерно через три года после предыдущего. Оно называется «Пучина» [22]. Его трехмерный узор может иметь те же трансляционные свойства, что и предыдущий рисунок, но в целом его симметрия определена более низкой. Этот рисунок представляет собой также пример псевдосимметрии, которая подразумевает более высокую симметрию в решетке, чем в действительной структуре. Брок и Лингафельтер [23] указали на обычно существующее недопонимание различия между кристаллом и решеткой. Кристалл — это совокупность определенных единиц (атомов, ионов или молекул), структурный мотив которых повторяется в трех измерениях. Решетка — это совокупность точек, и каждая точка имеет одинаковое окружение из точек, расположенных вдоль определенного направления. Каждый кристалл связан с решеткой, начало координат и базисные векторы которой могут быть выбраны различными способами. Из сказанного выше, например, ясно, что было бы неправильно говорить о «взаимном проникновении решеток»; но в то же время корректно говорить о взаимном проникновении совокупностей атомов [23].

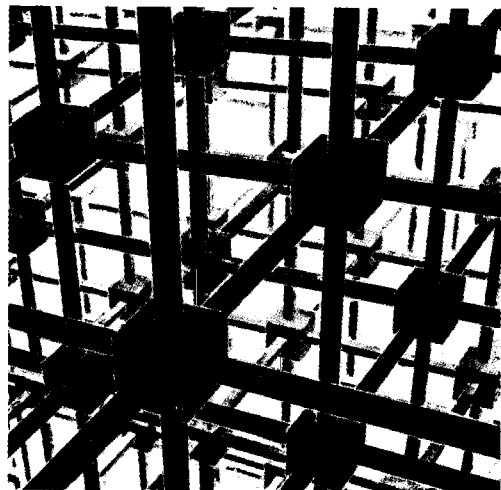


Рис. 9-18.
Эшер: «Разбиение пространства на кубы». Collection Haags Gemeentemuseum – The Hague. Воспроизводится с разрешения. © M.C. Escher Heirs c/o Cordon Art – Baarn – Holland.

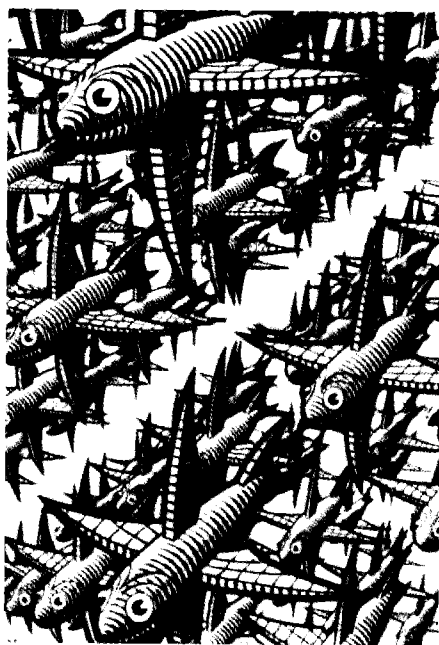


Рис. 9-19.
Эшер: «Пучина». Collection Haags Gemeentemuseum – The Hague. Воспроизводится с разрешения. © M.C. Escher Heirs c/o Cordon Art – Baarn – Holland.

Из того как мы в нашем рассмотрении подошли к системе из 230 трехмерных пространственных групп, может показаться, что это совершенная система; но так оно и есть на самом деле. Эта система была установлена очень давно, задолго до того, как рентгеновские лучи стали применяться для изучения строения кристаллов. Тот факт, что 230 трехмерных пространственных групп были полностью выведены независимо друг от друга Федоровым, Шёнфлисом и Барлоу, следует всегда рассматривать как великий научный подвиг. До сих пор не удалось найти ни одного кристалла, существующего в природе или же приготовленного искусственно, который не подходил бы к одной из этих 230 групп.

Интересное статистическое исследование, касающееся общего числа трехмерных пространственных групп, было выполнено в середине 60-х годов [24]. В истории кристаллографии возникла удивительно подходящая ситуация для такого исследования. Дело в том, что уже было определено большое число кристаллических структур, но среди реальных кристаллов были найдены не все представители пространственных групп. Задолго до этого общее число трехмерных пространственных групп было твердо установлено. Поэтому исследование проводили, чтобы проверить, насколько применяемый статистический метод может служить источником кристаллографической информации.

Хотя существует 230 пространственных групп, не все из них на практике различимы. Так, 11 энантиоморфных групп были исключены из общего числа, так же как и еще две группы по другим причинам. Таким образом, число групп, которые следовало рассмотреть, составило 217. Проанализированные 3782 кристаллические структуры обнаружили большое разнообразие в распределении по различным пространственным группам. Одна группа встречалась 355 раз, в то время как каждая из 33 групп была зарегистрирована один раз. Интересно также, что в целом встретилось только 178 из 217 групп. Здесь мы не касаемся деталей примененного статистического метода. С учетом полученных данных по распределению пространственных групп среди определенных структур результаты были экстраполированы на неограниченно широкую выборку, что привело к значению 216. Ожидаемая точность методики составляет 2%. Следовательно, оценка согласуется со значением 217, принятым для общего числа практически различимых пространственных групп.

Статистический анализ применялся также отдельно к данным по неорганическим и органическим кристаллам. В обоих случаях оценка общего числа трехмерных пространственных групп путем экстраполяции была меньше, чем при совместном рассмотрении всех данных. Общее число групп, установленных для неорганических и органических структур, составило 209 и 185 соответственно. Таким образом, можно заключить, что неорганические и органические кристаллы принадлежат к пространственным группам с различными характерами распределения.

9.5. Каменная соль и алмаз

Проанализируем подробнее системы симметрии двух кристаллов, следуя в рассуждениях за Шубниковым и Копциком [20]. На рис. 9-20, *a* и *б* приведены элементарная ячейка структуры каменной соли и проекция структуры вдоль ребер элементарной ячейки на горизонтальную плоскость.

Эквивалентные ионы связаны трансляциями $a = b = c$ вдоль ребер куба, или $(a + b)/2$, $(a + c)/2$, $(b + c)/2$ вдоль граневых диагоналей. Все это соответствует гранецентрированной кубической решетке (*F*). Структура самосовмещается не только под действием перечисленных выше трансляций, но и за счет операций симметрии точечной группы $m\bar{3}m$ (или по-другому обозначенной как $6/m\bar{3}2$). Элементы точечной группы показаны на рис. 9-20, *в*. Элементы симметрии этой группы пересекаются в центрах всех атомов, и, таким образом, они становятся элементами симметрии для всей элементарной ячейки и соответственно для кристалла в целом.

Среди элементов симметрии, спроектированных на рис. 9-20, *в*, присутствуют и такие, которые произведены из порождающих элементов. Например, это относится к вертикальным плоскостям скользящего

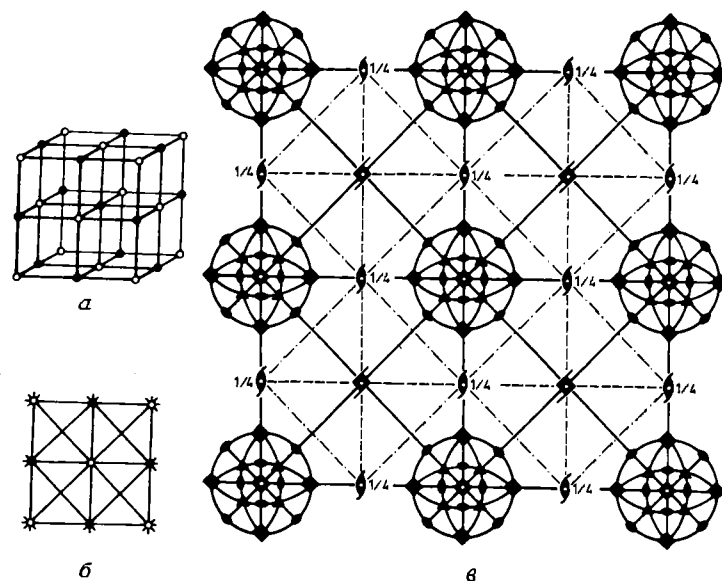


Рис. 9-20. Кристаллическая структура каменной соли по Шубникову и Копцику [20].

a – элементарная ячейка; *б* – проекция структуры вдоль ребер элементарной ячейки на горизонтальную плоскость; *в* – проекция на одну и ту же плоскость некоторых элементов симметрии пространственной группы $Fm\bar{3}m$.

отражения с элементарными трансляциями $a/2$ и $b/2$ (изображенным штриховыми линиями), к трансляциям (штрихпунктирные линии), к вертикальным винтовым осям 2_1 и 4_2 :



и к центрам симметрии (маленькие полые кружки; некоторые из них лежат на $1/4$ элементарной трансляции выше плоскости чертежа).

Шубников и Копчик [20] предлагают также два весьма простых описания кристаллической структуры каменной соли. Согласно одному из них, ионы натрия и хлора занимают позиции с точечной группой $m\bar{3}m$, образуя шахматный узор в пространственной группе $Fm\bar{3}m$. В другом описании структура состоит из двух кубических подрешеток (одна из ионов натрия, а другая из ионов хлора), находящихся в параллельной ориентации.

На рис. 9-21 приводится структура алмаза по Шубникову и Копцику [20]. Ее можно рассматривать как совокупность двух гранецентрированных кубических подрешеток, смещенных друг относительно друга на $1/4$ пространственной (телесной) диагонали куба. Каждая из двух подрешеток принадлежит к пространственной группе $F\bar{4}3m$ и, кроме того, имеется несколько операций, переводящих одну подрешетку в другую. Полная структура алмаза имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$, где “*d*” обозначает «алмазную» плоскость.

Среди элементов симметрии, спроектированных на рис. 9-21, *в*, снова присутствуют некоторые порожденные элементы. Особыми элементами алмазной структуры являются элементы симметрии, соединяющие две подрешетки $F\bar{4}3m$. Они включают вертикальные лево- и правосторонние винтовые оси 4_1 и 4_3 соответственно:



центры симметрии (маленькие полые кружки на $1/8$ и $3/8$ элементарной трансляции с над плоскостью чертежа), вертикальные «алмазные» плоскости скользящего отражения *d*, представленные штрихпунктирными линиями со стрелками, и подобные плоскости, соединяющие элементы симметрии в горизонтальных направлениях.

Подгруппа $F\bar{4}3m$ является общей как для пространственной группы каменной соли $Fm\bar{3}m$, так и для пространственной группы алмаза $Fd\bar{3}m$. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$ получается из группы $Fm\bar{3}m$ заменой плоскостей симметрии *m* плоскостями скользящего отражения *d* со смещением последних на $1/8$ вдоль ребер куба.

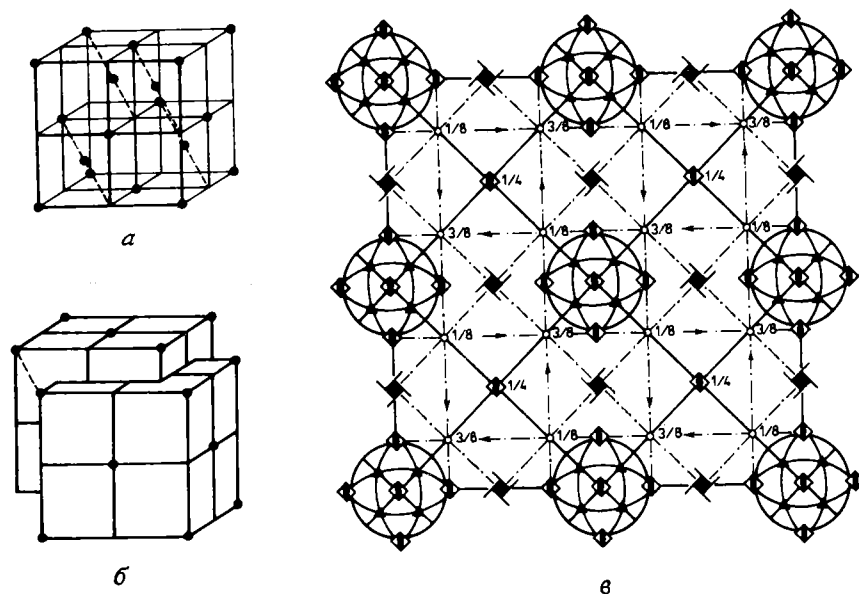


Рис. 9-21.
Структура алмаза по Шубникову и Копцику [20].

a — элементарная ячейка; ребра куба представляют собой трансляции a , b и c ; b — две гранецентрированные кубические подрешетки, расположенные вдоль пространственных диагоналей куба; c — проекция на горизонтальную плоскость некоторых элементов симметрии пространственной группы $Fd\bar{3}m$.

Приведенные выше описания не являются полными. Они предназначены скорее для того, чтобы дать некоторые представления для характеристики этих двух высокосимметричных структур, а не для строгого рассмотрения.

9.6. За пределами совершенной системы

230 пространственных групп исчерпывающим образом характеризуют все симметричные возможности бесконечных решетчатых структур. Это настолько полное описание, что с некоторой точки зрения такая совершенная система является даже слишком совершенной и слишком жесткой. Эти взгляды могут вполне указать направление дальнейшего развития наших идей о структурах и симметрии [12, 25].

Несовершенство, присущее кристаллической симметрии, состоит в том, что реально кристаллы не являются бесконечными. Маккей [25]

доказывает, что образование кристалла — это не вхождение составных частей в трехмерный каркас из элементов симметрии. Наоборот, элементы симметрии являются следствием этого. Кристалл возникает в результате локальных взаимодействий между индивидуальными атомами. Далее он утверждает, что правильная структура — это структура, основанная на простых правилах, и перечень таких правил, считающихся простыми и «допустимыми», должен быть расширен. Совсем необязательно, чтобы эти правила образовывали группы.

Маккей [25] считает формализм Международных таблиц для рентгеновской кристаллографии [19] слишком жестким и цитирует историка математики Белла, который описывает строгость формализма евклидовой геометрии: «Ковбои умеют связывать молодых бычков или необъезженных лошадей так, что животное не может двигаться. Это своего рода «мертвый узел», и именно так поступил Евклид с геометрией».

Маккей [26] приводит длинный перечень, охватывающий целый ряд переходов от классических кристаллографических понятий к тому, что в современной науке называют структурой на атомном уровне. Этот перечень приводится в табл. 9-5. Невозможно не заметить, что многие идеи Маккея созвучны с идеями из других областей современной химии и структурной химии в частности; там с каждым днем приобретают все большую значимость неклассические, нестехиометрические, неустойчивые, неправильные, необычные и неожиданные явления. По-видимому, кристаллографии предстоит еще долгий путь для совершения всех предлагаемых преобразований, но появившиеся первые признаки этих изменений вызывают восхищение и выглядят многообещающе. Впечатляющий прогресс уже достигнут в изучении жидкостей, аморфных материалов и металлических сплавов в отношении описания их структурной регулярности [27].

Например, структуры жидкостей не могут быть описаны какой-либо из 230 трехмерных пространственных групп, но нельзя считать, что они вообще не имеют никакой симметрии. Бернал [28] отмечал, что наиболее важное структурное различие между жидкостями и кристаллическими твердыми телами состоит в отсутствии в первых дальнего порядка.

Описание некристаллических симметричных свойств еще должно появиться. Оно будет характеризовать жидкие структуры и коллоиды, структуры аморфных веществ, а также объяснит большие изменения в их физических свойствах по сравнению со свойствами кристаллических твердых тел. Идеи Бернала [29] весьма способствовали дальнейшему развитию этой области науки, которую можно назвать обобщенной кристаллографией. Ссылаясь на геометрическую теорию жидкостей Бернала, Белов [30] отметил в некрологе Берналу: «... его последним увлечением было нахождение законов в беззаконии».

Парадоксальная незаконченность и несоответствие совершенной симметрии по сравнению с менее совершенной симметрией хорошо выражены в двух коротких стихотворениях английской поэтессы [31]:

Таблица 9-5. Переход от классических концепций кристаллографии к новым концепциям науки о структуре (перечень Маккея) [26]

Классические концепции	Новые концепции
Абсолютная идентичность компонент	Замещения и нестехиометричность
Абсолютная идентичность окружения каждой единицы	Квазиидентичность и квазиэквивалентность
Операции в бесконечной области	Локальные элементы симметрии конечной области
«Евклидовы» пространственные элементы (плоские листы, прямые линии)	Кривые пространственные элементы. Мембраны, мицеллы, спирали. Более сложные высокоорганизованные структуры, получаемые изгибом низких структур
Единственный глобальный минимум в конфигурационном пространстве свободной энергии	Одно из многих квазиэквивалентных состояний; метастабильная регистрация произвольной информации (учет пути); прогрессивное выделение и специализация информационной структуры
Бесконечное число элементов	Конечное число элементов
Кристаллы	Кластеры; «кристаллоиды»
Агрегирование при дискретном росте (по одной единице за раз)	Агрегирование путем включения других компонент («кристаллаза» – фермент). Информационно-управляемое агрегирование. Иерархическое агрегирование
Единственный уровень организации (с большой шириной)	Иерархия уровней организации. Малая ширина каждого уровня
Повторение соответственно операциям симметрии	Повторение по программе. Клеточные автоматы
Операции кристаллографической симметрии	Общие операции симметрии («программные тезисы»)
Агрегирование единичным путем в конформационном пространстве	Агрегирование по ветвящимся путям в конфигурационном пространстве. Бифуркационное управление «информацией», т. е. событиями, происходящими на более низком иерархическом уровне при меньших энергиях

GIFT TO A JADE

For love he offered me his perfect world.
This world was so constricted and so small
It had no loveliness at all,
And I flung back the little silly ball.
At that cold moralist I hotly hurled
His perfect, pure, symmetrical, small world.

(Дар продажной женщине)

За любовь он предложил мне свой совершенный мир.
Этот мир был так сжат и так мал,
В нем не было никакой прелести,
И я отбросила сей маленький глупый шарик.
В этого холодного моралиста я с горячностью швырнула
Его совершенный, чистый, симметричный маленький мир.)

THE WOMAN AND HER INITIATIVE

Give me a deed, and I will give a quality.
Compel this colloid with your crystalline.
Show clear the difference between you and me
By some plain symmetry, some clear stated line.
These bubblings, these half-actions, my revolt from unity.
Give me a deed, and I will show my quality.

(Женщина и ее инициатива)

Дайте мне дело, и я дам качество.
Примите этот коллоид с вашим кристаллом.
Покажите ясно разницу между вами и мною
Какой-нибудь простой симметрией,
Какой-нибудь ясно выраженной линией.
Это пузырение, эти полудействия, мое отвращение от
единства.

Дайте мне дело, и я покажу мое качество.)

Структуры, промежуточные между полностью упорядоченными кристаллами и полностью неупорядоченными газами, не столь редки. Напротив, они часто встречаются среди веществ, обычных в нашей жизни, или широко используются в разных технологиях; к ним относятся пластмассы, текстильные материалы, каучуки. Многие составные части живых организмов принадлежат к этому типу. Гинье [32] рассмотрел непрерывный переход от точной системы соседних атомов в кристалле к весьма гибкому расположению в аморфном теле. Был предложен термин «паракристалл» [32] для доменов с приближенным дальним порядком от нескольких десятков до нескольких сотен атомных диаметров. На рис. 9-22 схематически изображена решетка паракристалла, содержащая один атом в элементарной ячейке. Затемненные

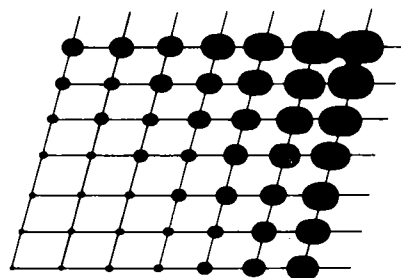


Рис. 9-22.
Паракристаллическая решетка с одним атомом на элементарную ячейку (по Гинье [32]). Использовано с разрешения.

участки показывают области, в которых наиболее вероятно найти атом в окрестности узла решетки. На больших расстояниях соседние участки сначала касаются, а затем сливаются, и таким образом в конце концов дальний порядок полностью исчезает.

Один из самых интересных примеров неперiodического правильного расположения описан в статье Маккея [25] «О пятиугольных снежинках». Правильная, но «некристаллическая» структура строится из правильных плоских пятиугольников. Она начинается с правильного пятиугольника заданного размера (пятиугольник нулевого порядка). Шесть таких пятиугольников объединяют для образования большего пятиугольника (пятиугольник первого порядка). Как видно из рис. 9-23, получающиеся треугольные промежутки можно заполнить сегментами, вырезанными из седьмого пятиугольника нулевого порядка. На самом деле это вырезание дает пять треугольников плюс еще некоторый правильный пятиугольник порядка -1 . Затем эта конструкция повторяется каждый раз в увеличенном масштабе (см. рис. 9-23). Иерархическая упаковка пятиугольников выстраивается подобно пятиугольной снежинке. Это показано на рис. 9-24, на котором воспроизводится чертеж, сделанный с помощью ЭВМ. Шубников украшал свои новогодние поздравления пентагональной мозаикой (рис. 9-25) по аналогии с

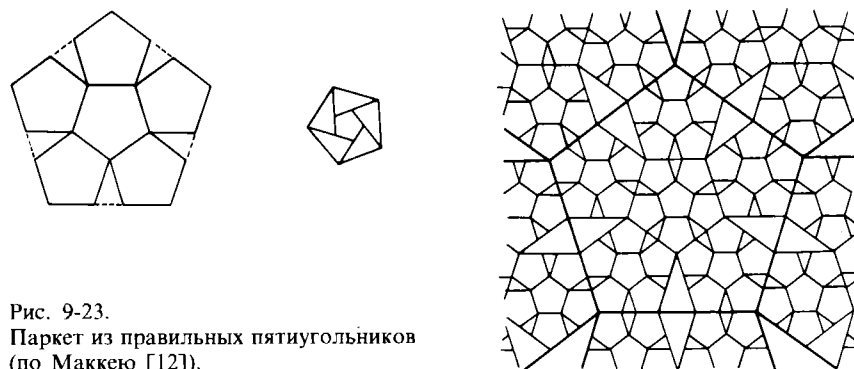


Рис. 9-23.
Паркет из правильных пятиугольников (по Маккею [12]).

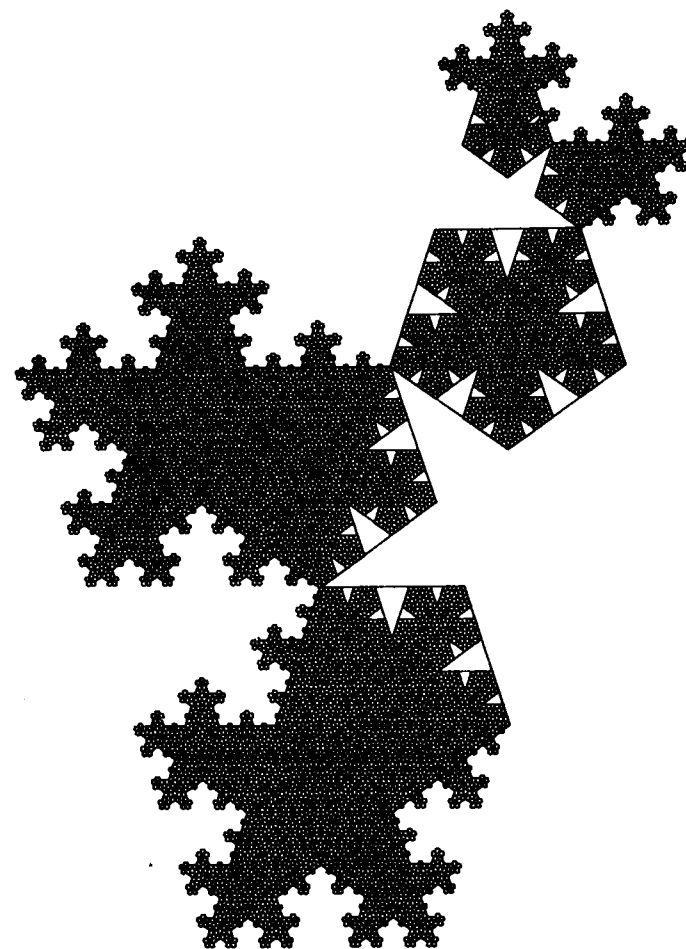


Рис. 9-24.
«Пятиугольные снежинки». Компьютерный рисунок, любезно предоставленный Р. Маккеем, Лондон 1982 г.

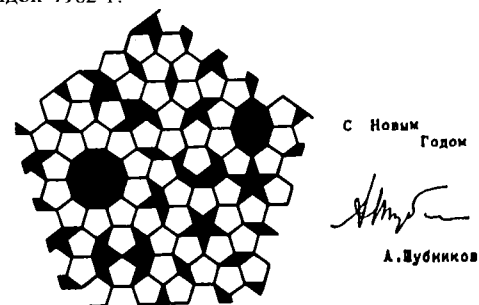


Рис. 9-25.
Иллюстрация пентагональной симметрии. Новогоднее поздравление Шубникова с пентагональной мозаикой.

шестиугольной снежинкой Кеплера, которая была в новогоднем подарке [10].

Маккей [24] обращает внимание еще на одно ограничение в системе из 230 пространственных групп. Система содержит только те спирали, которые совместимы с трехмерными решетками. Все другие спирали, конечные в одном или двух измерениях, исключаются. Среди них присутствует ряд важных вирусных структур с икосаэдрической симметрией. Кроме того, существуют очень маленькие крупинки золота, структура которых не имеет его обычной кубической гранецентрированной решетки. Они представляют собой скопления икосаэдров. Наиболее устойчивые конфигурации этих скоплений содержат 55 или 147 атомов золота. Но икосаэдрическая симметрия не рассмотрена в Международных таблицах, а кристаллы определены только в качестве бесконечных повторений.

Кристаллы исключительно ценны в плане изучения строения молекул. Кристалл является своеобразным усилителем, умножающим результат рассеяния рентгеновских лучей от одной молекулы на число молекул в образце, которое имеет порядок 10^{15} . Большое число молекул сводит к минимуму возможность разрушения отдельных молекул под действием рентгеновского излучения. При анализе рентгенограмм выделяют дифракционные пятна и пренебрегают фоном. Фон образуется за счет излучения от поврежденных молекул или же молекул, не находящихся в узлах решетки. Хотя дефекты и нерегулярности могут быть важны, они обычно утрачиваются в ходе современного структурного анализа [24, 32].

Стоит, вероятно, указать, что в действительности каждый кристалл дефектен, даже если его единственный дефект заключается в том, что он ограничен. Однако, если кристалл состоит только из десяти кубических элементарных ячеек, примерно половина из них лежит на поверхности и, таким образом, имеет окружение, которое сильно отличается от окружения другой половины. С точки зрения физики очень маленькие агрегаты не обладают свойствами кристаллов, хотя они могут быть идеально упорядочены. Маккей [24] предложил называть их кристаллоидами, дав следующие определения:

Кристалл. Элементарная ячейка, состоящая из одного или нескольких атомов либо других одинаковых компонентов, повторяется большое число раз под действием трех некопланарных трансляций. Соответствующие атомы в каждой элементарной ячейке имеют почти одинаковое окружение. Доля атомов, близких к поверхности, мала, и влиянием поверхности можно пренебречь.

Кристаллит. Небольшие кристаллы, единственный дефект которых заключается в существовании внешней поверхности. Можно полагать, что в решетке есть искажения, но она не сдвинута. Кристаллиты могут затем соединяться в мозаичные блоки.

Кристаллоид. Скопление атомов или других одинаковых составных частей, конечное в одном или более измерениях, находится в истинном

минимуме свободной энергии, в котором составные части не связаны друг с другом тремя трансляциями решетки.

Вышеприведенные представления ожидают дальнейшего развития в будущем, главным образом путем перевода их на более количественный уровень описания разных структурных проблем. Они отнюдь не умаляют большого значения 230 трехмерных пространственных групп и их широкую применимость. Как ожидается, эти представления в конечном счете помогут систематизировать и охарактеризовать те системы, с которыми трудно иметь дело из-за меняющейся степени их упорядоченности.

Проиллюстрируем необходимость такого подхода словами поэта-кристаллографа о полете сквозь облака [14]:

We cruise through the hydrosphere
Our world is of water, like the sea,
But the molecules more sparsely spread,
Not independent, not touching
But somewhere in between,
Clustering, crystallizing, dispersing
In the delicate balance of radiation
And the adiabatic lapse rate.
(Мы пронизываем гидросферу
Наш мир из воды подобен морю,
Только молекулы встречаются реже.
Они не независимы и не касаются,
А находятся где-то посередине,
Группируясь, кристаллизуясь и рассеиваясь,
В точном равновесии излучения
И адиабатического падения скорости.)

Симметричные подходы, несомненно, будут играть важную роль в развитии, намеченном выше. Факты, выходящие за рамки идеальной системы, уже стали появляться [33]. Сравнительно недавно появилась электронографическая работа, посвященная исследованию метастабильного твердого тела с дальним ориентационным порядком, но с икосаэдрической точечной группой [33а], вместе с теоретической статьей [33б] о симметрии промежуточного состояния между кристаллом и жидкостью, называемого квазикристаллом с «квазипериодической» решеткой. Таким образом, «запрещенная» симметрия не только была построена теоретически (см. рис. 9-23 и 9-24) [26], но и найдена в реальном эксперименте*. Приведем подборку заголовков статей и комментариев, незамедлительно появившихся в печати, чтобы продемонстрировать важное значение сделанного открытия [33в]: «Предлагаемая теория нового вида вещества» («Нью-Йорк таймс»), «Идем к пятерной симметрии?» («Нейчур»), «Запрещенная пятерная симметрия

* Подробнее об этом говорится в статье Д. Р. Нельсона «Квазикристаллы», напечатанной в журнале «В мире науки», 1986, № 10, с. 18. — Прим. перев.

может указать на квазикристаллическую фазу» («Физикс тудэй»), «Правила кристаллографии отстают» («Нью сайнтист»), «Образование кристаллов с пятерной симметрией» («Сайнс ньюс»), «Несколько ответов, но больше вопросов» («Нейчур»). Однако теперь мы вернемся к основной проблеме симметрии кристаллов – вопросу о плотной упаковке.

9.7. Плотная упаковка

Дальтон [34] считал, что структурное различие между водой и льдом обусловлено упаковкой. Рис. 9-26 воспроизводит иллюстрации из его книги «Новая система химической философии», изданной в 1808 г. Согласно Дальтону, «атомы» льда располагаются в гексагональной системе, а «атомы» воды ведут себя иначе. Во всяком случае удивительно то, что основное различие между структурами воды и льда выражается в плотности упаковки. Рис. 9-27 относится совсем к другому времени и взят из работы Дороти Ходжкин [35]. На нем показано

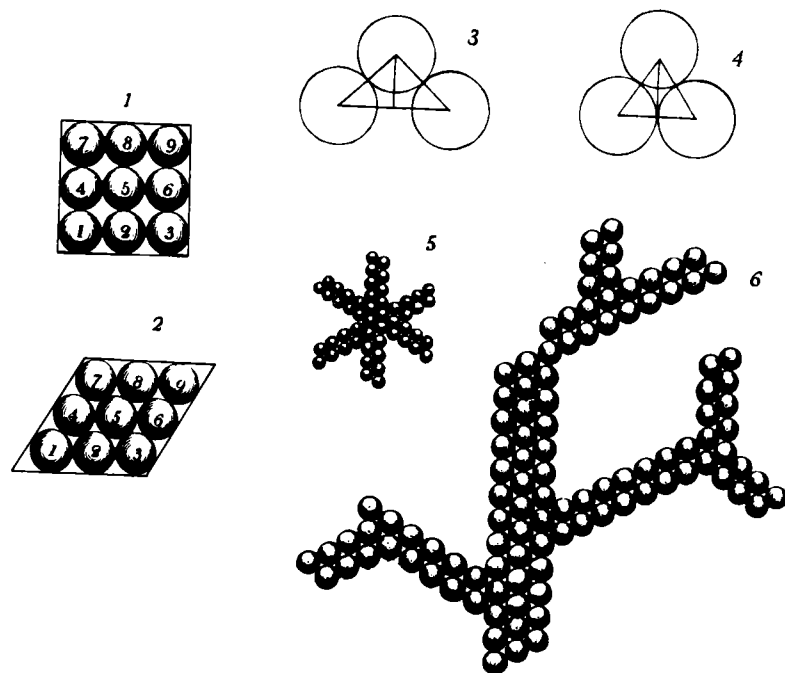


Рис. 9-26.

Дальтоновские модели воды (1, 3) и льда (2, 4–6) из его книги [34]. Мы весьма признательны проф. Д. Ходжкин, приславшей нам фотографии этих рисунков.

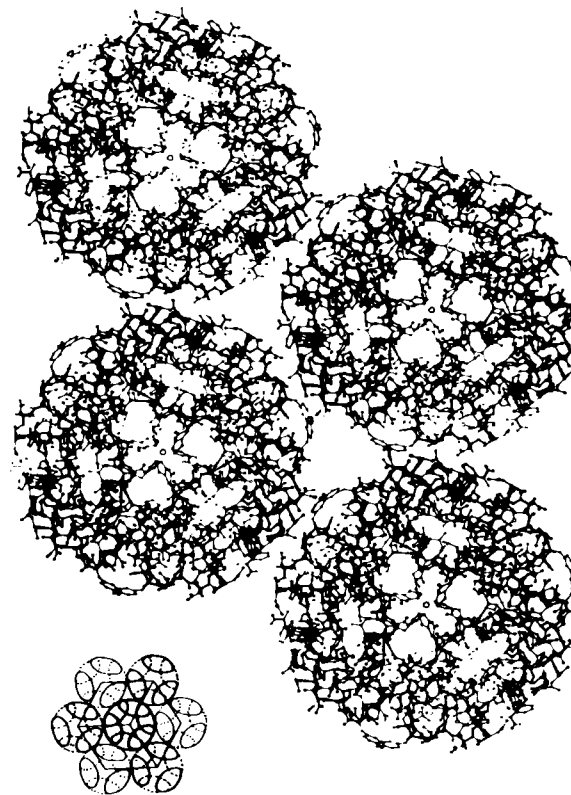


Рис. 9-27.

Расположение атомов в кристалле 2Zn-инсулина. Малая проекция показывает молекулярную упаковку в гексамере инсулина. Мы весьма признательны проф. Д. Ходжкин, приславшей нам фотографии этих рисунков.

расположение атомов и молекул в кристалле 2Zn-инсулина. Молекулярная структура инсулина чрезвычайно сложна, но молекулярная упаковка, и особенно расположение гексамеров инсулина, несомненно, напоминает нам гексагональный лед Дальтона.

Симметрия кристаллической структуры является прямым следствием плотной упаковки. Плотнейшая упаковка – такая упаковка, при которой каждая единица образует в структуре максимальное число контактов. Сначала рассмотрим упаковку одинаковых шаров в атомарных и ионных системах. Затем обсудим молекулярную упаковку. Мы остановимся только на характерных особенностях и примерах, так как для справок можно воспользоваться систематическими курсами по симметрии кристаллов, упомянутыми в начале главы [1–3].

9.7.1. Шаровая упаковка

Наиболее эффективная упаковка приводит к максимальной плотности. Плотность — доля общего пространства, занятая упаковываемыми единицами. Будут рассматриваться только такие упаковки, в которых каждый шар находится в соприкосновении по крайней мере с шестью соседями. Плотности некоторых упаковок приведены в табл. 9-6. Существуют устойчивые расположения с меньшим числом соседей, что соответствует меньшим координационным числам. Это возможно только при наличии направленных связей. В нашем обсуждении существование химических связей вообще не является необходимым условием.

Для трехмерной шестерной координации наиболее симметричной упаковкой является расположение шаров по вершинам простой кубической решетки (рис. 9-28, а). Каждый шар соприкасается с шестью другими, расположенными по вершинам октаэдра. Для большей ясности на этом рисунке атомы показаны разделенными. Изображение упаковки будет более реалистичным, если шары могут соприкасаться друг с другом. Уже Кеплер (рис. 9-8) и Дальтон (рис. 9-26) применяли такие представления.

Структура кристаллического мышьяка дает нам пример несколько искаженной простой кубической упаковки (рис. 9-28, б). Атомы занимают позиции в кубической структуре. Каждый имеет три ближайших и три более удаленных соседа. Слои, образуемые ближайшими связанными атомами, также могут получаться из плоских шестиугольников. Эти слои изгибаются по мере того, как валентный угол становится меньше 120° .

Простая гексагональная шаровая упаковка показана на рис. 9-28, в. Координационное число равно восьми. Оно не имеет большого значения для кристаллических структур.

На рис. 9-28, г приведена объемно-центрированная упаковка с восьмерной координацией. Шесть ближайших соседей центрального атома находятся в центрах соседних ячеек. С точки зрения полиэдрических доменов мы имеем дело здесь с усеченным октаэдром. На самом деле центральный атом имеет координационное число 14.

Таблица 9-6. Плотности шаровых упаковок

Координационное число	Название упаковки	Плотность
6	Простая кубическая	0,5236
8	Простая гексагональная	0,6046
8	Объемно-центрированная кубическая	0,6802
10	Объемно-центрированная тетрагональная	0,6981
12	Плотнейшая упаковка	0,7405

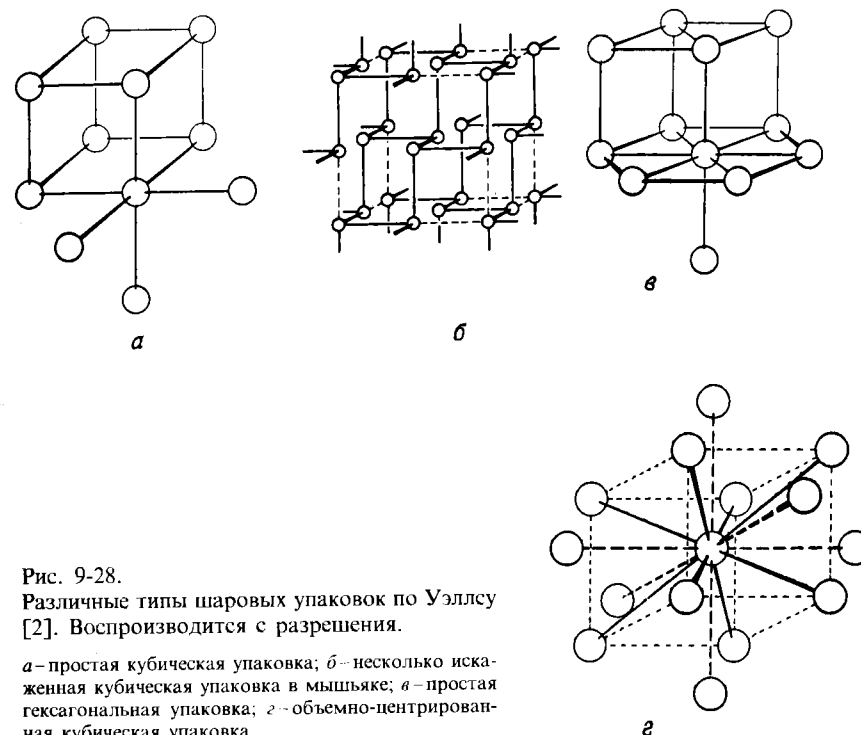


Рис. 9-28. Различные типы шаровых упаковок по Уэллсу [2]. Воспроизводится с разрешения.

а — простая кубическая упаковка; б — несколько искаженная кубическая упаковка в мышьяке; в — простая гексагональная упаковка; г — объемно-центрированная кубическая упаковка.

Часто может быть удобно описывать кристаллическую структуру через домены из атомов [2]. Домен — это полиэдр, заключенный между плоскостями, которые проведены посередине между атомом и его соседом, причем эти плоскости перпендикулярны линиям, соединяющим атомы. Число граней полиэдрического домена равно координационному числу атома, а структура в целом есть расположение таких полиэдров, заполняющее пространство.

Мы уже рассмотрели плотнейшую упаковку одинаковых кружков на плоской поверхности. Плотнейшая упаковка шаров на плоской поверхности является сходной задачей. И в этом случае плотнейшее расположение достигается тогда, когда каждый шар соприкасается с шестью другими. Слои шаров затем могут быть наложены разными способами. В плотнейшей упаковке каждый шар соприкасается с тремя шарами каждого соседнего слоя, так что общее число контактов равно 12. Следовательно, плотнейшая упаковка основана на плотноупакованных слоях. Рис. 9-29 демонстрирует это по Уэллсу [2]. Шары одного слоя обозначены через А. Подобный слой может быть помещен над первым так, что центры шаров верхнего слоя расположатся по вертикали над положениями В (или С). Третий слой можно разместить двумя спосо-

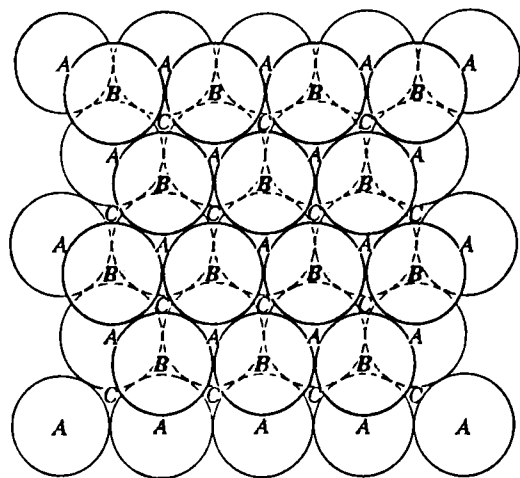


Рис. 9-29.

Плотнейшая упаковка слоев ABC по Уэллсу [2]. Воспроизводится с разрешения.

бами: центры шаров будут находиться над положениями C или A . Таким образом, возникают две простейшие последовательности слоев: $ABABAB...$ и $ABCABC...$. Они имеют одинаковую плотность (0,7405).

Упаковка, основанная на последовательности $ABAB...$, названа гексагональной плотнейшей упаковкой и показана на рис. 9-30, a . Каждый шар имеет 12 соседей, расположенных в вершинах координационного полиэдра.

Упаковка, основанная на последовательности $ABCABC...$, названа кубической плотнейшей упаковкой. Она изображена на рис. 9-30, b и характеризуется кубической симметрией.

Плотнейшая упаковка одинаковых шаров достигается при таком расположении, в котором каждый шар соприкасается с тремя шарами в каждом соседнем слое. Следовательно, общее число соседей равно 12. Хотя упаковка в любом слое — очевидно, плотнейшая из всех возможных, нельзя полагать, что подобная ситуация обязательно сохранится и для заполняющих пространство расположений, получающихся от наложения таких слоев. Так, рассмотрим добавление четвертого шара к плотной упаковке из трех шаров [2]. Максимальное число контактов при возникновении тетраэдрической группировки равно трем. Заполняющее пространство расположение требует, чтобы каждый тетраэдр имел грани, общие с четырьмя соседними. Однако правильные тетраэдры не пригодны для заполнения пространства без промежутков или перекрытий, поскольку тетраэдрический угол $70^\circ 32'$ не кратен величине 360° .

Предположим теперь, что мы упаковываем шары одинакового размера вокруг одного центрального шара. Максимальное число шаров, касающихся исходного шара, равно 12. Однако в действительности

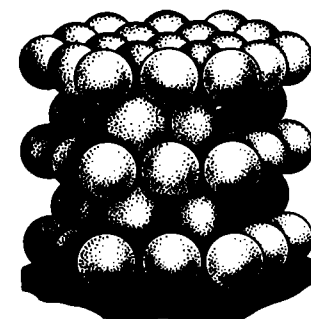
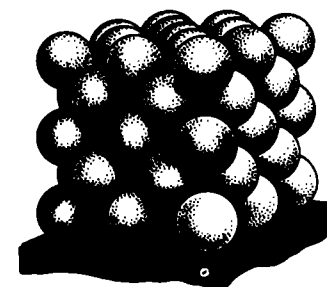
 a  b

Рис. 9-30.

Плотнупакованные шары по Шубникову и Копцику [20].

a — гексагональная плотнейшая упаковка; b — кубическая плотнейшая упаковка.

вокруг центрального шара имеется несколько больше места, чем требуется для 12 шаров такого же размера, но его недостаточно для размещения 13-го шара. Из-за наличия этого свободного пространства существует бесконечное число способов расположения 12 шаров [2].

9.7.1.1. Икосаэдрическая упаковка. Наиболее симметричное расположение — это размещение 12 шаров в вершинах правильного икосаэдра — единственного правильного многогранника с 12 вершинами. Таким образом, икосаэдрическая упаковка является наиболее симметричной. Однако это не плотнейшая упаковка. Шары в таком расположении удалены друг от друга дальше, чем в любом другом. К тому же это не кристаллографическая упаковка. При совместной упаковке икосаэдры не образуют плоскую поверхность, а постепенно изгибаются и в конце концов образуют замкнутую систему, показанную на рис. 9-31 [36].

Длина ребра правильного икосаэдра примерно на 5% больше расстояния от центра до вершины. Таким образом, каждый из 12 шаров внешней оболочки соприкасается только с центральным шаром. И наоборот, чтобы каждый из 12 шаров в икосаэдре касался центрального шара и в то же время находился в контакте с пятью соседними шарами,

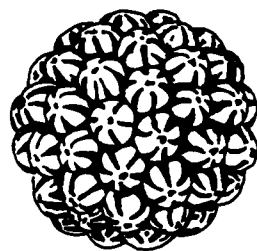


Рис. 9-31.
Икосаэдрический вирус полиомы [36].

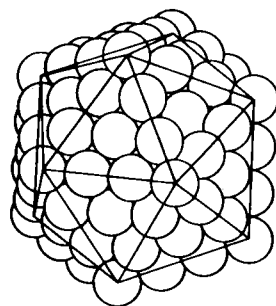


Рис. 9-32.
Иллюстрация к икосаэдрической упаковке по Маккею [38]; икосаэдрическая упаковка шаров, показывающая третью оболочку.

центральный шар должен иметь радиус на 10% меньше радиуса внешних шаров. Рассмотрение относительных размеров важно также и для структур свободных молекул, если центральный атом или атомная группировка окружены 12 лигандами [37].

Интересен случай, рассматриваемый как шаг вперед от изолированной молекулы к более протяженным системам, когда икосаэдр из 12 шаров вокруг центрального атома окружен второй икосаэдрической оболочкой вдвое большего размера [38]. Эта оболочка содержит 42 шара и располагается над первой так, что соприкасаются будут шары, связанные осями пятого порядка. Дальнейшие слои могут накладываться тем же способом. На рис. 9-32 изображен третий слой как пример икосаэдрической упаковки равных шаров. На каждой треугольной грани оболочки шары образуют кубическую плотную упаковку. Каждый шар, не лежащий на ребре или в вершине, касается только 6 соседей, трех сверху и трех снизу. Каждый такой шар отодвинут от своих соседей в плоскости грани икосаэдра на расстояние, составляющее 5% его радиуса. Вся совокупность шаров может быть искажена до кубической плотной упаковки в форме кубооктаэдра. Это искажение можно считать обратимым процессом типа перегруппировки, обсужденной ранее (см. рис. 3-88, б).

Хотя наиболее симметричное расположение 12 соседей в икосаэдрической координации не приводит к плотнейшей упаковке, она достигается для других координаций. Кубооктаэдр и его «скрученный» аналог, взятые по отдельности или же в комбинации, приводят к бесконечной шаровой упаковке с той же высокой плотностью (0,7405). Оба координационных полиэдра представлены на рис. 9-33. «Скрученный» аналог получается отражением половины кубооктаэдра в плоскости сечения, параллельной треугольному основанию.

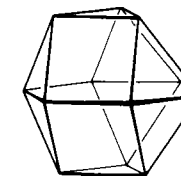
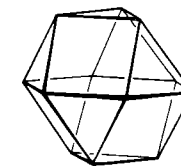


Рис. 9-33.
Кубооктаэдр и его «скрученный» аналог.

9.7.1.2. Соединенные полиэдры. Конечно, существуют более сложные формы плотнейших упаковок, чем рассмотренные до сих пор. Кроме того, упаковываемые единицы не обязаны быть одинаковыми. Так, можно рассмотреть плотную упаковку атомов двух типов. Также важны плотноупакованные структуры с атомами в пустотах. В различных структурах пустоты располагаются по-разному. Чтобы облегчить описание более сложных систем, разработано схематическое обозначение некоторых конфигураций. Эта система обозначений поясняется на рис. 9-34. Предположим, например, что в соединении состава AX_2 каждый атом А связан с четырьмя атомами Х, и все четыре атома Х эквивалентны. Тогда каждый атом Х должен быть связан с двумя

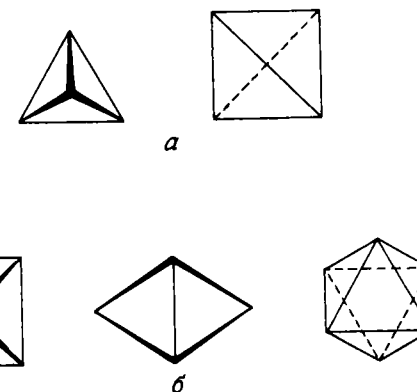


Рис. 9-34.
Схематическое обозначение некоторых обычных структурных единиц по Уэллсу [2].

а — обозначение для тетраэдра; б — обозначение для октаэдра.

атомами А. Линии в квадратах на рис. 9-34 не соответствуют химическим связям, а эти квадраты обозначают полиэдрические расположения. Среди полиэдрических групп AX_n наиболее распространены тетраэдрическая (AX_4) и октаэдрическая (AX_6) группы. В кристаллических структурах они могут появляться в различных ориентациях. Сходные структурные особенности уже обсуждались на примере геометрии полиэдрических молекул. В то время как в молекулах соединяются два или, самое большее, несколько полиэдров, здесь мы имеем дело с бесконечными сетками.

Многие кристаллические структуры можно построить из двух наиболее важных координационных полиэдров — тетраэдра и октаэдра. Как было показано ранее, они могут соединяться по вершинам, граням и ребрам. Способы, которыми полиэдры соединяются друг с другом, вносят определенные геометрические ограничения, влияющие на изменение межатомных расстояний и валентных углов [2].

При соединении двух тетраэдров или октаэдров по *граням* полученные системы, а также углы $X-A-X$ описываются однозначно. Углы отмечены буквой *f* на рис. 9-35. Для полиэдров, соединенных по *ребрам* или *вершинам*, в каждом случае существует максимальное значение углов $A-X-A$, отмеченных буквами *e* и *v* на рис. 9-35. Эти максимальные значения соответствуют наиболее протяженным системам с максимальным взаимным удалением атомов А, т. е. центров полиэдров. Из величин углов $A-X-A$ могут быть рассчитаны расстояния между центрами полиэдров. Эти расстояния легко выражаются или через длину ребра $X...X$, или через расстояния от центра $A-X$. Обобщенные грани не встречаются у тетраэдрических полиэдров и редки для октаэдрических. Значительная стереохимическая информация может быть

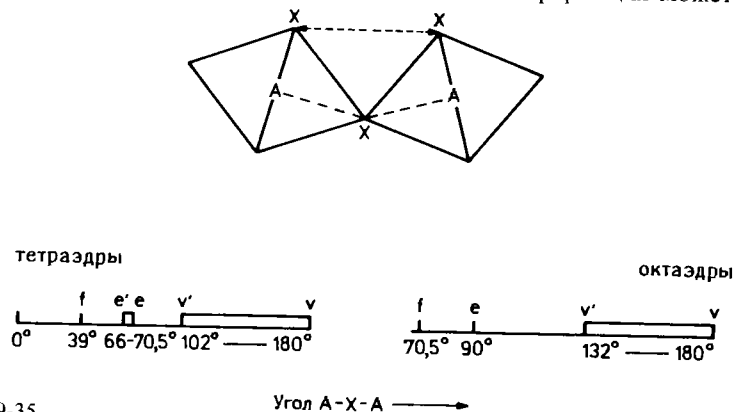


Рис. 9-35.

Изменение валентных углов $X-A-X$ в системах связанных тетраэдров и октаэдров по Уэллсу [2]. Воспроизводится с разрешения. Обозначение для валентных углов $X-A-X$: *f* — тетраэдры соединяются гранями, *e* — ребрами и *v* — вершинами.

извлечена из сравнения этих идеальных величин и величин, полученных для реальных кристаллов и свободных молекул, которые образуют димеры или более крупные ассоциаты тетраэдрических или октаэдрических единиц.

Максимальное число правильных тетраэдров, которые могут сходиться в одной точке, равно 8, а аналогичное число для правильных октаэдров равно 6 [2]. Конечно, число полиэдров, которые могут сходиться в одной точке, сильно зависит от системы плотнейшей упаковки, реализуемой в кристалле.

На рис. 9-36–9-41 приведены примеры разнообразных способов

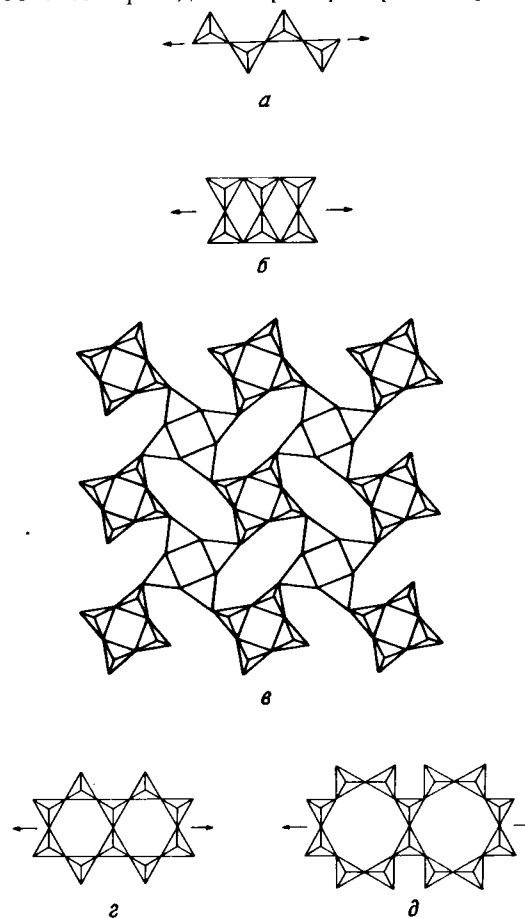


Рис. 9-36.

Сочлененные тетраэдры.

a — тетраэдры с двумя обобществленными вершинами; *b* и *c* — тетраэдры с тремя обобществленными вершинами; *d* и *e* — одни тетраэдры имеют две общие вершины, другие — три.

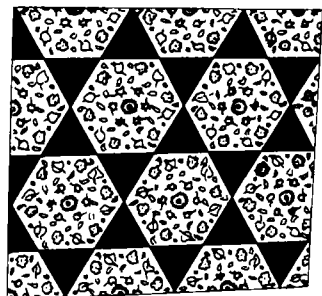


Рис. 9-37.
Исламский декор [40]; это двумерный аналог одномерного узора, изображенного на рис. 9-36, *г*.

соединения тетраэдрических и октаэдрических единиц. На рис. 9-36 изображены тетраэдры с двумя или/и тремя обобществленными вершинами. Проекция одного из них аналогична исламскому декору, приведенному на рис. 9-37. Октаэдры, обобщающие смежные вершины с образованием тетрамера, представлены в двух проекциях на рис. 9-38, *а* и *б*. Еще два примера показывают бесконечные цепи октаэдров с обобществленными смежными (*в*) и противоположными (*г*) вершинами. Октаэдры, обобществляющие 2, 4 или 6 ребер, представлены на рис. 9-39. Пример октаэдров, обобществляющих грани и ребра, показан на рис. 9-40 вместе с аналогичным узором тайваньских плетеных корзин [41]. Наконец, комбинированная структура из тетраэдров и октаэдров изображена на рис. 9-41.

Тетраэдры и октаэдры являются важными строительными блоками кристаллических структур. Огромное разнообразие структур, комбинирующих эти строительные блоки, с одной стороны, и отсутствие некоторых простейших структур — с другой, наводят на мысль, что непосредственное окружение не является единственным фактором, определяющим эти структуры. В самом деле, относительные размеры участвующих атомов и ионов имеют огромное значение.

9.7.1.3. Размеры атомов. Межатомные расстояния определяются главным образом положением минимума функции потенциальной энергии, описывающей взаимодействия между атомами в кристалле. Как же определить размеры атомов или ионов? Поскольку функция электронного распределения для атома или иона имеет неопределенную протяженность, ее размеры невозможно определить однозначно и строго. Эти размеры меняются относительно мало при образовании сильных химических связей и еще меньше для слабых связей. Однако небольшие изменения в размерах атомов и ионов зависят от тех физических свойств, которые в данном случае изучаются. Таким образом, они действительно будут изменяться незначительно для различных физических свойств. Для проводимого рассмотрения структуры кристаллов важно, чтобы соответствующее сложение атомных и ионных радиусов давало бы межатомные и межионные расстояния, характеризующие эти структуры.

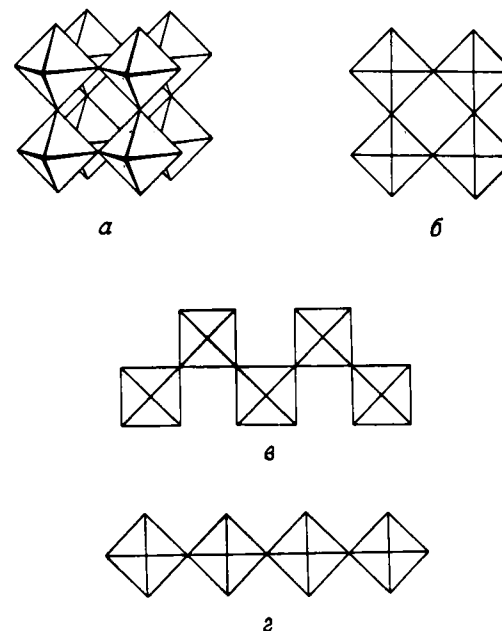


Рис. 9-38.
Сочлененные октаэдры.

а и *б* — два представления четырех октаэдров с общими вершинами, образующих тетрамер; *в* — бесконечная цепь октаэдров, соединенных смежными вершинами; *г* — бесконечная цепь октаэдров, соединенных противоположными вершинами.

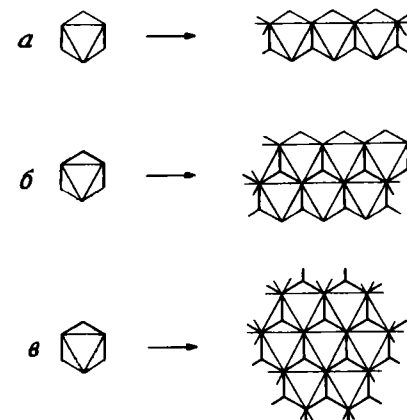


Рис. 9-39.
Октаэдры с общими ребрами: *а* — двумя; *б* — четырьмя; *в* — шестью.

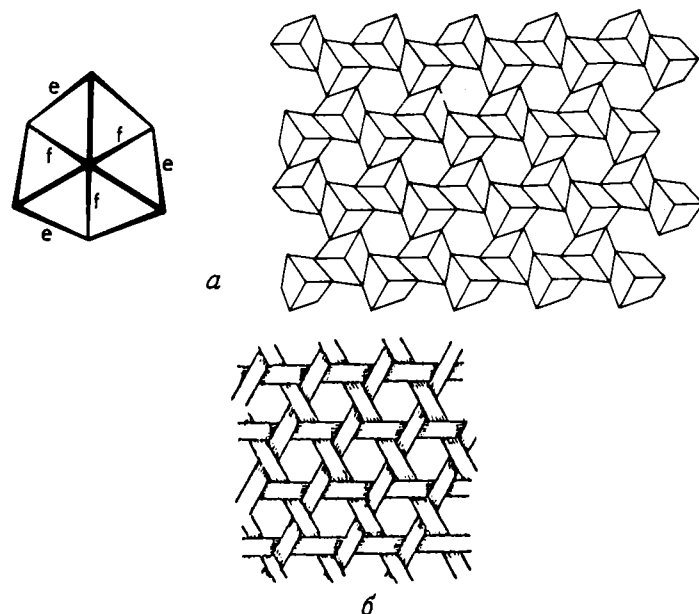


Рис. 9-40.
Сочлененные октаэдры.

a — обобществление граней и ребер: кристалл Nb_3S_4 [2]; *b* — аналогичный узор тайваньской плетеной корзины [41].

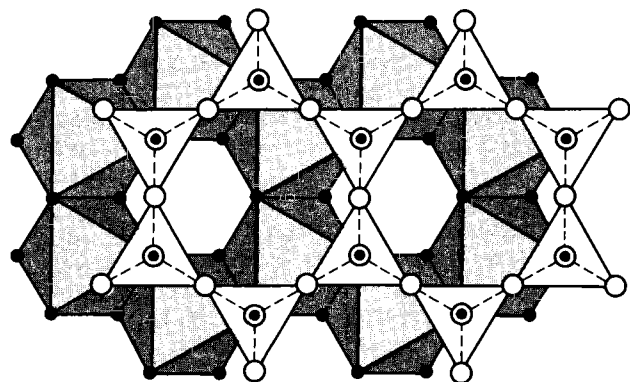


Рис. 9-41.
Сочлененные тетраэдры и октаэдры. Результирующая структура (каолин) построена из тетраэдров и октаэдров [2]. Воспроизводится с разрешения.

В ковалентных и металлических связях происходит сильное перекрытие внешних атомных орбиталей, поэтому атомные радиусы приближенно будут радиусами этих внешних орбиталей. Атомные радиусы [42] эмпирически получены из межатомных расстояний. Например, расстояние C—C в алмазе равно $1,54 \text{ \AA}$, расстояние Si—Si в дисилане равно $2,34 \text{ \AA}$ и т. д. Согласованность этого приближения показана на примере соответствия длин связей Si—C , определяемых экспериментально и рассчитываемых из соответствующих атомных радиусов. Межатомные расстояния заметно зависят от координации. Обычно с уменьшением координационного числа связи укорачиваются. Для координаций 8, 6 и 4 длины связей становятся короче на 2, 4 и 12% соответственно по сравнению с координацией 12.

Ковалентная связь является направленной, и кратные ковалентные связи значительно короче ординарных. Для углеродных связей, так же как и для связей с участием азота, кислорода или серы, укорочение при переходе к двойным и тройным связям составляет 10–12 и 20–22% соответственно.

Установление системы ионных радиусов даже более определенно, чем для атомных радиусов. Исходным пунктом является совокупность аналогичных кристаллических структур. Такова, например, структура хлорида натрия и аналогичная серия кристаллов других галогенидов щелочных металлов с гранецентрированной кубической решеткой. В любом случае ионные радиусы представляют относительные величины, и если выбраны исходные ионы металла и галогена, то они представляют относительные размеры внешних электронных оболочек ионов по сравнению с оболочками ионов металла и галогена.

Теперь рассмотрим кристаллическую структуру хлорида натрия, изображенную на рис. 9-42, *a*. Она построена из ионов натрия и хлора, связанных электростатическими силами. Ионы хлора гораздо больше, чем ионы натрия ($1,80$ и $0,95 \text{ \AA}$ соответственно). Так как эта структура построена из одинакового числа катионов и анионов, то термин «максимальное число соседей» будет относиться к большему по размеру ионам хлора, которые могут разместиться вокруг меньшего по размеру иона натрия. Обратная ситуация невозможна по следующей причине: хотя ион хлора и может быть окружен большим числом ионов натрия, идентичная координация вокруг иона натрия неосуществима. Таким образом, координационное число будет, очевидно, зависеть от относительных размеров ионов. Однако в простых ионных структурах могут достигаться только координационные числа, допускающие высокосимметричное расположение. Относительные размеры ионов натрия и хлора позволяют шести ионам хлора окружать каждый ион натрия по шести вершинам октаэдра. На рис. 9-42, *b* представлено расположение ионов в кубической гранецентрированной решетке кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой NaCl . Когда относительные размеры иона металла увеличиваются по сравнению с анионом галогенида, становится возможной большая координация. Так, например,

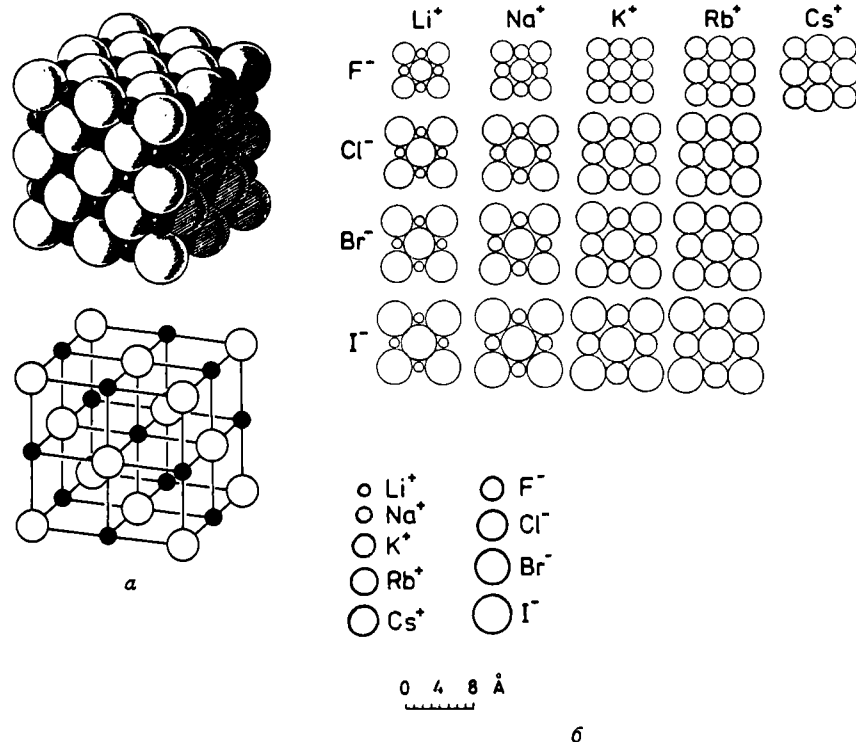


Рис. 9-42.
Структуры хлорида натрия.

a – кристаллическая структура хлорида натрия в двух представлениях. Пространственная модель заимствована из книги Полинга [42], использовавшего данные работы: Barlow W., Z. Krist., 29, 433 (1898); *б* – расположение ионов в гранецентрированных кубических слоях кристаллов галогенидов щелочных металлов, имеющих структуру хлорида натрия. Видоизмененное воспроизведение рис. 13-6 из книги Полинга [42]. © 1960 by Cornell University. Воспроизводится с разрешения издательства Корнеллского университета.

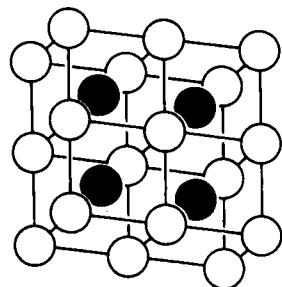


Рис. 9-43.
Кристаллическая структура хлорида цезия.

радиус иона цезия равен 1,69 Å, и этот ион может быть окружен восемью ионами хлора по восьми вершинам куба в структуре хлорида цезия, изображенной на рис. 9-43.

9.7.2. Молекулярные кристаллы

Молекулярный кристалл строится из молекул. Он легко отличается от ионно-атомного кристалла с геометрической точки зрения. По крайней мере одно из внутримолекулярных расстояний некоторого атома в молекуле значительно меньше, чем его расстояния до соседних молекул. Каждой молекуле в молекулярном кристалле может быть приписано четко обозначенное пространство. Если говорить о взаимодействиях, то внутри молекулы они сильнее, а между молекулами слабее. Конечно, даже среди внутримолекулярных взаимодействий имеется большой разброс по энергиям. Так, например, растяжение связи требует более высокой энергии, чем угловая деформация, и самыми слабыми являются взаимодействия, определяющие конформационное поведение молекулы. В то же время существуют также различия между межмолекулярными взаимодействиями. Например, энергии межмолекулярных водородных связей равны или больше разности конформационных энергий. Таким образом, в интервалах энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий может быть некоторое перекрытие.

Большинство молекулярных кристаллов составляют органические соединения. Обычно между молекулами в этих кристаллах существует слабое электронное взаимодействие, однако, как будет показано ниже, даже небольшие взаимодействия могут иметь заметные структурные последствия. Физические свойства молекулярных кристаллов главным образом определяются упаковкой молекул.

9.7.2.1. Геометрическая модель. После того как было исследовано большое число молекулярных кристаллов, появились обобщения и были сделаны выводы [1]. Интересное наблюдение состоит в том, что в молекулярном кристалле между молекулами имеются характеристические кратчайшие расстояния. Межмолекулярные расстояния для взаимодействий данного типа практически постоянны. На основе этого для описания молекулярных кристаллов была построена геометрическая модель. Сначала были найдены кратчайшие межмолекулярные расстояния, затем постулированы так называемые «межмолекулярные атомные радиусы». Используя эти значения, стали строить пространственные модели молекул. При подгонке этих моделей эмпирически находили плотнейшую упаковку. Была даже построена простая установка для подгонки молекулярных моделей. Пример упаковки приведен на рис. 9-44, *a*. Молекулы упаковываются таким образом, чтобы пустое пространство между ними было минимально. В вогнутую часть одной молекулы вставляется выпуклая часть другой. Примером служит упаковка молекул в кристаллической структуре 1,3,5-трифенилбензола. Если затусовать площади, занимаемые молекулами, получится характерный восточный орнамент [44], изображенный на рис. 9-44, *б*. Комплементар-

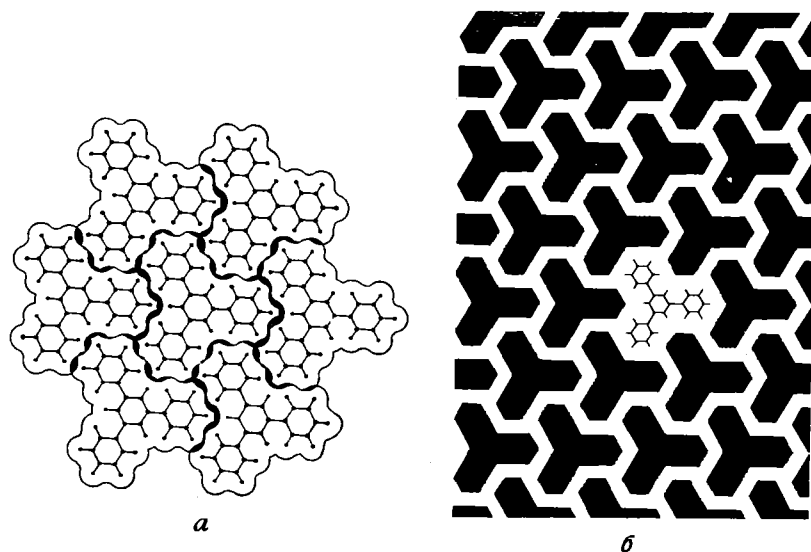


Рис. 9-44.

Плотная молекулярная упаковка (типа «ласточкин хвост»).

a – плотная упаковка молекул 1,3,5-трифенилбензола [1]; *б* – характерный средневековый восточный орнамент [44].

ный характер упаковки молекул хорошо передается термином «ласточкин хвост» (в оригинале используется dove-tail, что буквально означает «хвост голубя») [43]. Расположение молекул на рис. 9-45, *a* может быть названо ориентацией «голова к хвосту». С другой стороны, молекулы подобного соединения располагаются по типу «голова к голове», как показано на рис. 9-45, *б* [45]. По-видимому, расположение «голова к голове» менее выгодно для упаковки. Поэтому в данном случае какие-то другие межмолекулярные взаимодействия могут быть ответственны за стабилизацию структуры. Многие из периодических рисунков Эшера с взаимно проникающими мотивами служат превосходной иллюстрацией принципа «ласточкин хвост» в плотнейшей упаковке. Один из них воспроизведен на рис. 9-46 [46]. Заметьте, как искусно задние лапы черных собак выполняют роль зубов у белых собак и наоборот.

Вследствие взаимно проникающего характера упаковка в органических молекулярных кристаллах обычно отличается большими координационными числами, т. е. относительно большим числом соседних или касающихся молекул. Опыт показывает, что чаще всего встречается координационное число 12, как в случае плотнейших шаровых упаковок. Встречаются также координации 10 и 14, но реже.

Геометрическая модель позволила Китайгородскому [1, 43] во многих случаях предсказать структуру органических кристаллов, зная только параметры элементарной ячейки и размер самой молекулы.

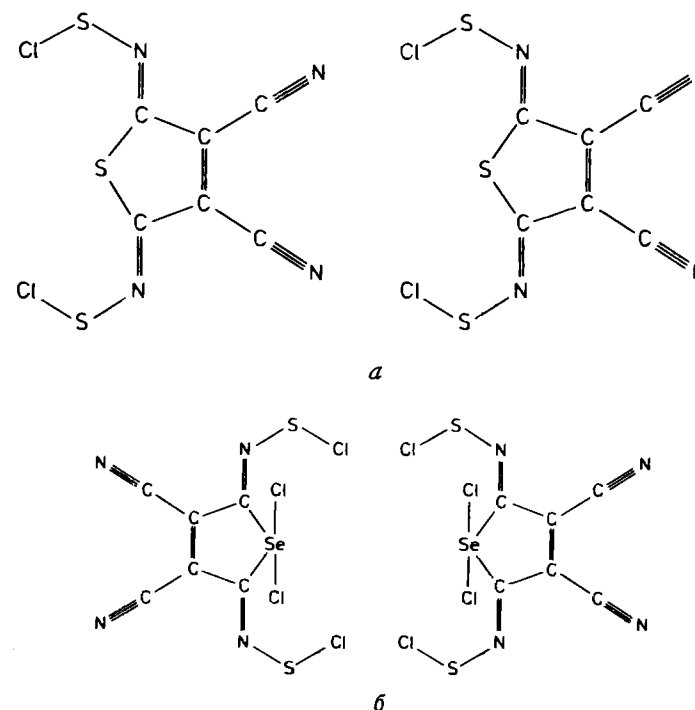


Рис. 9-45.

Молекулярные упаковки [45]: *a* – упаковка «голова к хвосту»; *б* – упаковка «голова к голове».

Кажется, что в эпоху автоматических, компьютеризованных дифрактометров это не так важно, но на самом деле такой результат имел огромное значение для нашего понимания принципов упаковки в молекулярных кристаллах.

Упаковка, устанавливаемая на основе геометрической модели, соответствует упаковке, ожидаемой для идеального расположения. Обычно она не отличается от реальной упаковки, определяемой рентгеноструктурным анализом. При обнаружении различий между идеальной и экспериментально найденной упаковками представляет интерес выяснение причины этого обстоятельства. Геометрическая модель имеет некоторые упрощающие особенности. Одна из них состоит в том, что все расстояния атом... атом в разных молекулах рассматриваются единообразно. Другая касается того, что рассматриваются взаимодействия только между соседними атомами.

Развитие экспериментальных методов и появление более совершенных моделей отодвинуло применение геометрической модели на задний



Рис. 9-46. Периодическое повторение собак на рисунке Эшера, взятого из книги Мак-Гиллави [46]. Воспроизводится с разрешения Международного союза кристаллографов.

план. Однако ее простота и наглядность служат гарантией того, что эта модель еще долго будет фигурировать в молекулярной кристаллографии. Следует отметить также ее исключительную дидактическую ценность.

Для характеристики молекулярных упаковок оказался полезным коэффициент молекулярной упаковки (k). Он выражается следующим образом:

$$k = \frac{\text{объем молекулы}}{\text{объем кристалла/число молекул}}$$

Объем молекулы рассчитывается из геометрического строения молекулы и атомных радиусов. Величина отношения объем кристалла/число молекул определяется из рентгенографического эксперимента. Для большинства кристаллов k лежит в интервале 0,65–0,77. Эти значения очень близки к коэффициенту плотнейшей шаровой упаковки, равному 0,7405 [2].

Если форма молекулы не позволяет коэффициенту молекулярной упаковки иметь значение больше 0,6, то при понижении температуры вещество застекловывается. Также было замечено, что морфотропные изменения, связанные с потерей симметрии, приводят к увеличению плотности упаковки. Сравнение сходных молекулярных кристаллов показывает, что иногда уменьшение симметрии кристаллов сопровож-

дается увеличением плотности упаковки.

Другое интересное сравнение связано с бензолом, нафталином и антраценом. Когда их коэффициент упаковки больше 0,68, они находятся в твердом состоянии. При падении коэффициента до 0,58 они переходят в жидкую фазу. Затем с повышением температуры k постепенно уменьшается вплоть до того значения, когда эти соединения начинают кипеть.

9.7.2.2. Плотнейшие молекулярные упаковки. С помощью геометрической модели Китайгородский [1, 43] рассмотрел соотношение между плотностью упаковки и симметрией кристалла. Он нашел, что реальные структуры всегда будут среди структур, имеющих плотнейшую упаковку. Прежде всего он установил симметрию тех двумерных слоев, которые допускают в плоскости координационное число 6 при произвольном наклоне молекул по отношению к осям элементарной ячейки слоя. В общем случае для молекул произвольной формы существует только два типа таких слоев. Один тип слоев построен на косоугольной сетке, имеющей центры инверсии; другой, с прямоугольной ячейкой, построен под действием трансляции и параллельной ей винтовой оси второго порядка. Затем отбирались пространственные группы, для которых такие слои возможны. Этот подход представляет значительный интерес, поскольку он позволяет выяснить, почему несколько пространственных групп широко распространены среди кристаллов, тогда как большая часть из 230 групп почти никогда не встречается.

Здесь мы представим основные моменты подхода Китайгородского [1]. Сначала плотные упаковки рассматриваются для плоских групп симметрии. Для плоских слоев молекул вводятся различия между плотноупакованными, плотнейшими и предельно плотными слоями. Плоский слой молекул считается плотным, если в нем осуществляется координация 6. Плотнейшим назван слой молекул, если координация 6 возможна при любой ориентации молекул относительно осей элементарной ячейки. Термин «предельно плотная» использован для упаковки, в которой координация 6 возможна при любой ориентации молекул относительно осей элементарной ячейки с сохранением собственной симметрии молекул.

Для плоской группы $p1$ возможно образование плотнейшей упаковки при любой форме молекул путем соответствующего подбора периодов трансляции t_1 и t_2 и угла между ними, как показано на рис. 9-47. То же справедливо и для плоской группы $p2$ (рис. 9-47). С другой стороны, плоские группы pm и pmm не годятся для образования плотнейшей упаковки. Как видно из рис. 9-48, молекулы ориентированы так, что выпуклая часть одной молекулы обращена к выпуклым частям других молекул (укладка «выступ к выступу»). Конечно, такое расположение препятствует плотной упаковке. Плоские группы pg и pgg пригодны для координации 6, как показано на рис. 9-49, а. Этот слой не является предельно плотным, и в другой ориентации молекул достигается только координация 4, как видно из рис. 9-49, б. В плоских группах cm , cmm и

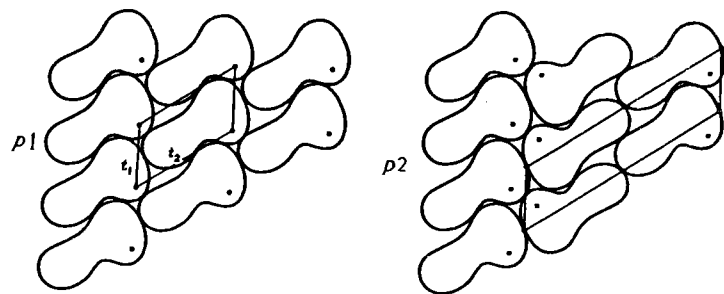


Рис. 9-47.

Плотнейшая упаковка с пространственными группами $p1$ и $p2$ [1].

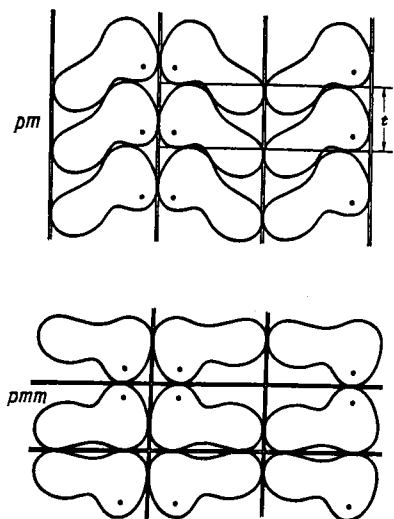


Рис. 9-48.

Плоскости симметрии в пространственных группах pm и pmm , не допускающие плотной упаковки [1].

pmg упаковка с координацией 6 невозможна для молекул произвольной формы. Для групп с более высокой симметрией, например тетрагональной $p4$ или гексагональной $p6$, оси элементарной ячейки эквивалентны и упаковка молекул без перекрытий невозможна. Это показано для группы $p4$ на рис. 9-50.

Однако, если молекула сохраняет плоскость симметрии, она может быть упакована с координацией 6 по крайней мере в одной из плоских групп pm , pmg или cm . Форма, представленная на рис. 9-51, пригодна для такой упаковки в группах pmg и cm , хотя не годится для упаковки в группе pm . Таким образом, в зависимости от формы молекулы в различных случаях могут применяться разные плоские группы.

Мы рассмотрели критерии и примеры пригодности, а также не-

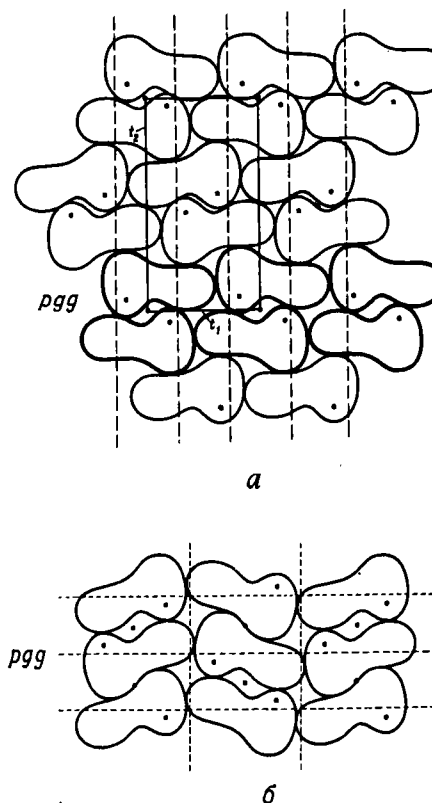


Рис. 9-49.

Многообразие упаковок с пространственной группой pgg [1].

a — плотнейшая упаковка молекул произвольной формы; b — еще одна ориентация молекул, которая понижает координационное число до 4.

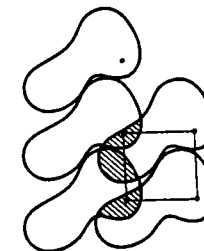


Рис. 9-50.

Молекулы произвольной формы не могут быть упакованы в пространственной группе $p4$ без перекрытий [1].

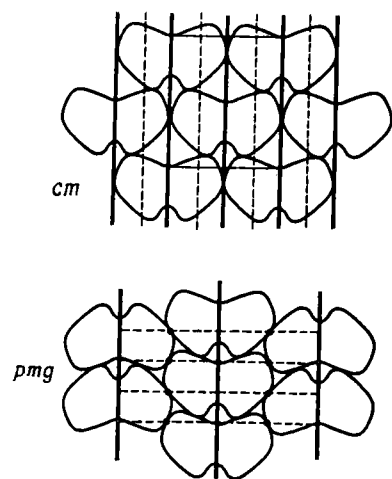


Рис. 9-51.

Молекулы с плоскостью симметрии достигают координации 6 в пространственных группах *cm* и *pmg* [1].

совместимости плоских групп для достижения молекулярной координации 6. Следующий шаг – применение геометрической модели для выбора тех пространственных групп, в которых слои могут упаковываться с достижением максимального координационного числа. Очевидно, например, что зеркальные плоскости симметрии неприменимы для повторения слоев.

Для органических соединений типичны низкосимметричные кристаллографические классы. Плотнейшая упаковка слоев может быть осуществлена либо трансляцией, образующей произвольный угол с плоскостью слоя, либо центрами симметрии, либо плоскостью скольжения, либо винтовыми осями. В редких случаях плотнейшая упаковка может быть также создана действием поворотных осей второго порядка.

Китайгородский [1] проанализировал все 230 трехмерных пространственных групп с точки зрения возможностей образования плотнейшей упаковки. Он нашел, что для плотнейшей упаковки молекул произвольной формы пригодны лишь следующие пространственные группы:

$P\bar{1}$, $P2_1$, $P2_1/c$, Pca , Pna , $P2_12_12_1$

Для centrosymmetричных молекул число возможных групп еще меньше:

$P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/c$, $Pbca$

В этих случаях любые взаимные ориентации молекул возможны без потери координации 6.

В табл. 9-7 сведены все возможные случаи плотнейшей упаковки с учетом симметрии молекул в кристалле. Те шесть пространственных групп, которые с точки зрения плотнейшей упаковки оказываются наиболее удобными для молекул, занимающих в кристалле общее

Таблица 9-7. Плотнейшие и предельно плотные упаковки в молекулярных кристаллах и их распределение по классам симметрии молекул согласно Китайгородскому [1]

		Симметрия молекул в кристалле							
		1	2	<i>m</i>	$\bar{1}$	<i>mm</i>	$2/m$	222	<i>mmm</i>
Плотнейшая упаковка	$P\bar{1}$	Нет	Нет	Нет	$P\bar{1}$	Нет	Нет	Нет	Нет
	$P2_1$				$P2_1/c$				
	$P2_1/c$				$C2/c$				
	Pca				$Pbca$				
	Pna								
	$P2_12_12_1$								
Предельно плотная упаковка	Нет	Нет	$C2/c$	Pmc	Нет	Fmm	$C2/m$	$C222$	$Cmmm$
			$P2_12_12_1$	Cmc		$Pmma$	$Pbaa$	$F222$	$Fmmm$
			$Pbcn$	$Pnma$		$Pmmn$	$Cmca$	$I222$	$Immm$
								$Ccca$	

положение, действительно чаще всего встречаются в экспериментальных структурных исследованиях.

Пространственная группа $P2_1/c$ занимает совершенно особое положение в органической кристаллохимии. Уникальность этой группы состоит в том, что она позволяет образовать плотнейшие слои во всех трех координатных плоскостях элементарной ячейки.

Пространственные группы $P2_1$ и $P2_12_12_1$ также относятся к группам, обеспечивающим возможность образования плотнейшей упаковки. Однако их возможности ограничены по сравнению с группой $P2_1/c$, и они встречаются только в тех случаях, когда молекулы выступают в своей левой или правой форме.

В соответствии со статистическими исследованиями, выполненными несколько лет назад, эти три группы занимают первое место по частоте реализации.

Интересная и действительно фундаментальная проблема касается сохранения симметрии молекул в кристаллической структуре. Здесь этот вопрос будет рассмотрен последовательно с разных точек зрения. Плотнейшая упаковка часто может быть облегчена в результате частичной или полной потери молекулой симметрии в кристаллической структуре. Однако существуют пространственные группы, в которых симметрия молекулы может «пережить» плотнейшую упаковку при построении кристалла. Среди элементов симметрии, неудобных для создания плотнейшей упаковки, следует упомянуть единственную плоскость симметрии или одну поворотную ось второго порядка, которые молекула, по-видимому, легко сохраняет. Сохранение более высокой симметрии не окупает слишком большой потери в плотности упаковки.

С другой стороны, для молекул, первоначально принадлежащих к точечной группе C_{2v} , совершенно просто сохранять плоскость симметрии или двойную ось. Это может указывать на энергетическое преимущество некоторых вполне определенных симметричных расположений. Альтернативой для геометрической модели при обсуждении и установлении молекулярной упаковки в органических кристаллах послужили расчеты энергии, основанные на тщательно построенных функциях потенциальной энергии.

9.7.2.3. Энергетические расчеты. Важно уметь определять априори расположение молекул в кристаллах. Правильность таких предсказаний является тестом на наше понимание того, как строятся кристаллы. Другое преимущество заключается в возможности расчета даже таких структур, определение которых недоступно эксперименту. Однако даже как часть экспериментального изучения полезно построить хорошие модели, которые затем могут быть уточнены.

Для обнаружения плотнейшей упаковки в молекулярных кристаллах существуют два основных неэкспериментальных подхода. Один связан с использованием геометрической модели. Ее основные преимущества уже упоминались, а теперь мы перечислим ее ограничения. Модель не может объяснить структурные изменения в ряду сходных соединений. Она весьма ограничена в установлении корреляций между структурными особенностями и различными физическими свойствами. Наконец, модель неспособна подробно предсказать неизвестные структуры.

В настоящее время возрастающее внимание уделяется другому подходу, связанному с учетом энергии. Пространственное расположение молекул в кристалле соответствует минимуму свободной энергии. Если система считается вполне жесткой, то молекулярная упаковка может быть определена минимизацией потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий [47].

Считая молекулы жесткими, т. е. пренебрегая вкладом колебательного движения, энергию кристаллической структуры выражают в виде функции геометрических параметров, включающих параметры ячейки, координаты центров тяжести симметрически независимых молекул и параметры, характеризующие ориентацию этих молекул. В частных случаях число независимых параметров может быть уменьшено. С другой стороны, учет нежесткости молекул требует введения дополнительных параметров. Минимизация энергии кристаллической структуры позволяет найти значения структурных параметров, соответствующие оптимальной молекулярной упаковке. Затем весьма интересно сравнить эти значения с экспериментальными данными.

Нахождение глобального минимума многомерной энергетической поверхности в виде функции многих структурных параметров — чрезвычайно трудная математическая задача. Обычно вводят упрощения и допущения, например пространственно-групповую симметрию. Соответственно результаты таких теоретических расчетов не могут уже рассматриваться как целиком априорные.

Рассмотрение межмолекулярных взаимодействий удобно свести к учету атом-атомных невалентных взаимодействий. Хотя для подобных взаимодействий существует квантовомеханическая теория, вполне успешными оказались эмпирическая и полуэмпирическая трактовки. При описании атом-атомных невалентных взаимодействий полагают, что происхождение вандерваальсовых сил обусловлено разными причинами.

Аналогичным образом помимо межмолекулярных взаимодействий могут быть приняты в расчет внутримолекулярные взаимодействия. Это весьма ограниченное приближение тем не менее может быть полезным для расчета конформации молекул и даже их симметрии. Таким путем могут быть также оценены отклонения от идеальной конформации и симметрии, если они обусловлены стерическими эффектами. Для получения более подробных сведений можно предложить более специализированную литературу, например монографию Дашевского [48]*.

Полная потенциальная энергия молекулярного кристалла в атом-атомном приближении получается суммированием энергий взаимодействия по парам молекул. Ожидается, что результат будет приблизительно тем же, что и теплота сублимации, экстраполированная к 0 К при условии, что при возгонке не происходит изменений в конформации молекул и колебательных взаимодействиях.

Уже описаны комбинации методов количественного анализа молекулярных упаковок в различных пространственных группах наряду с неэмпирическими расчетами [49]. Исследовалось несколько различных функций потенциальной энергии, и результаты оказались инвариантными выбору этих функций. Поскольку указанные расчеты применялись к изучению конформационного полиморфизма, мы вернемся к ним позже в соответствующем разделе.

В большинстве случаев при исследовании молекулярной упаковки кристаллографические классы берут из результатов рентгеноструктурного анализа. Затем определяется оптимальная упаковка для принятого таким образом кристаллографического класса. Однако в других случаях кристаллографические классы были также установлены в результате расчета.

Например, проводилось сравнение кристаллических структур $Sb(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$ и $As(C_6H_5)_3$. Найдено, что у сурьмы осуществляется координация тетрагональной пирамиды в пространственной группе $P\bar{1}$, в то время как координация фосфора и мышьяка — тригонально-пирамидальная в пространственной группе C_s . Расчеты по минимизации потенциальной энергии согласовывались с экспериментальными результатами только после учета электростатических взаимодействий [50].

Особенности упаковки ряда других соединений были также проанализированы путем подобных расчетов по методу атом-атомных

* Дополнительные сведения также содержатся в более поздней книге: У. Буркерт, Н. Эллинджер. Молекулярная механика. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — Прим. перев.

потенциалов дополнительно к экспериментальному определению этих структур. Все это привело к более глубокому пониманию выбора пространственных групп и плотнейших упаковок для различных молекулярных кристаллов.

9.8. Сверхсимметрия

Существует несколько кристаллических структур, в которых, наряду с симметрией, предписываемой трехмерной пространственной группой, присутствует дополнительная симметрия. Это явление названо сверхсимметрией и подробно рассмотрено Зорким и Копциком [51]. Таким образом, сверхсимметрия относится к особенностям симметрии, которые не включены в систему 230 пространственных групп.

Например, молекулы фенола, соединенные водородными связями, образуют спирали с винтовыми осями третьего порядка, как показано на рис. 9-52. Однако действие этой оси не распространяется на весь кристалл, и она не присутствует в пространственной группе, характеризующей кристалл фенола [51]. Другой пример—это толан (дифенилацетилен), $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$. Как показано на рис. 9-53, молекулы А и В в толане связаны поворотной осью второго порядка и трансляцией, и эти элементы симметрии не содержатся в пространственной группе кристалла [51].

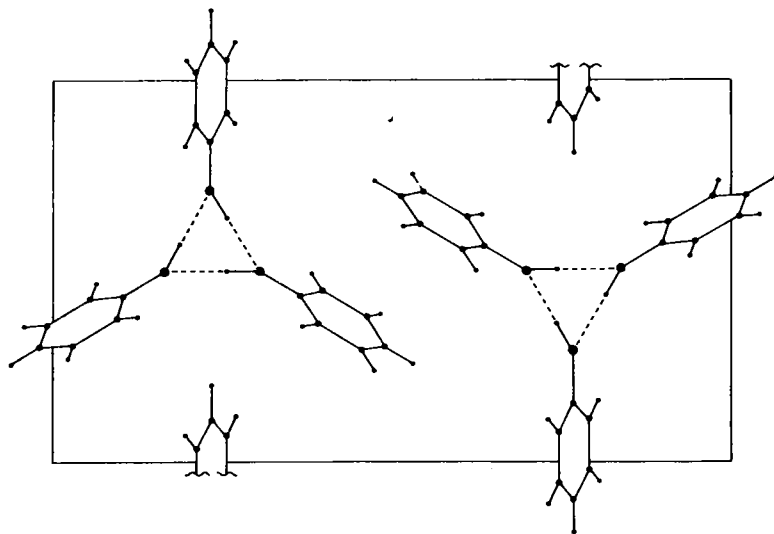


Рис. 9-52.

Молекулы в кристалле фенола соединены водородными связями и образуют спирали с винтовыми осями третьего порядка. Этот элемент симметрии не принадлежит к трехмерной пространственной группе кристалла фенола [51].

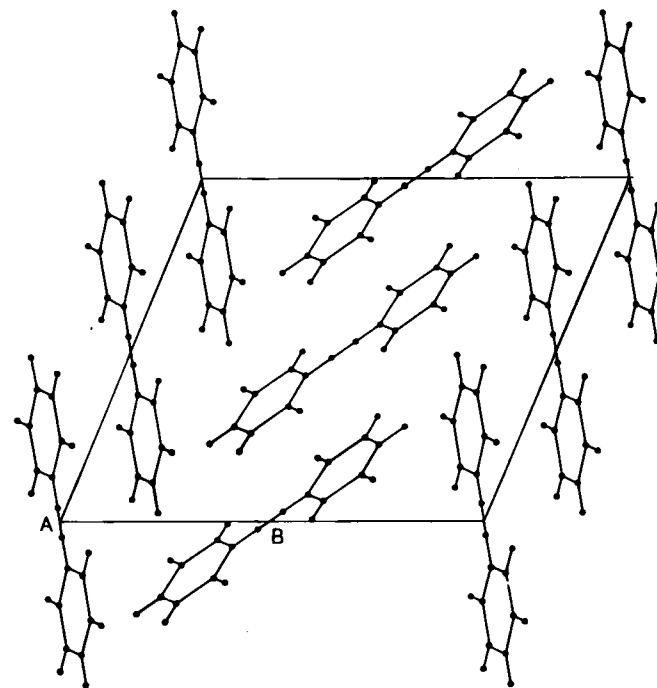


Рис. 9-53.

Молекулы А и В в кристалле толана (дифенилацетилена) связаны поворотной осью второго порядка и трансляцией. Эти элементы симметрии не принадлежат к трехмерной пространственной группе кристалла толана [51].

Типичная особенность операций сверхсимметрии состоит в том, что они проявляют свое действие в весьма определенных дискретных областях. Эти области не перекрываются и даже не соприкасаются. Примеры, упомянутые во введении к настоящему разделу, характеризовались такими элементами сверхсимметрии, которые приводят к свойствам точечных групп. Это означает, что нельзя, например, выделить бесконечные молекулярные цепи, к которым эти операции сверхсимметрии можно было бы применить. Вместо этого они выполняются для пары молекул или очень небольшой группы молекул. Таким образом, они действительно могут рассматриваться как локальные операции точечной группы. Следовательно, эти элементы сверхсимметрии делят весь кристалл на многочисленные небольшие группы молекул или трансформируют кристаллическое пространство в сложную многослойную структуру.

Самое главное требование для проявления сверхсимметрии заключается в том, что в кристаллической структуре должны присутствовать молекулы химически идентичные (имеющие одну и ту же структурную

формулу), но симметрически независимые, т. е. не связанные операциями симметрии пространственной группы, к которой принадлежит кристалл. Тогда возникает вопрос: будут ли эти симметрически независимые, но химически эквивалентные молекулы иметь одинаковую структуру? Только если они действительно имеют одинаковую структуру, конформацию и конфигурацию связей, можно говорить о законности операций сверхсимметрии. Здесь было бы лучше ввести количественные критерии, что весьма трудно сделать, так как, например, структуры, которые ранее считались идентичными на низком уровне точности, начинают различаться в более точном эксперименте. Во всяком случае следует подчеркнуть, что для законности операций сверхсимметрии предполагается идентичность структур симметрически независимых молекул.

С другой стороны, поскольку даже слабое различие в окружении будет влиять на молекулярную структуру, операции сверхсимметрии не должны быть безусловными. В этом отношении операции сверхсимметрии несколько отличаются от обычных операций симметрии. Однако для их математического описания этим приближенным характером пренебрегают [51]. Конечная задача состоит в том, чтобы найти такое обобщенное представление пространственно-групповой системы, которое позволяло бы одновременно рассматривать как обычную симметрию, так и сверхсимметрию. Когда такое обобщенное представление пространственных групп, включающее обычные операции и операции сверхсимметрии, станет доступным, задача обнаружения кристаллов с сверхсимметрией будет значительно облегчена.

Особым случаем сверхсимметрии является разновидность, когда в остальных отношениях симметрически независимые молекулы в кристалле связаны операциями сверхсимметрии в энантиоморфные пары.

Сверхсимметрия — довольно широко распространенное и иногда игнорируемое явление, которое не ограничивается особым классом соединений. Однако можно предположить, что некоторые типы молекул более склонны иметь в своей структуре этот вид дополнительной симметрии, чем другие молекулы.

Согласно проведенной статистике [52], около 8% всех гомомолекулярных кристаллов содержат симметрически независимые молекулы. Гомомолекулярными называют кристаллы, которые построены из химически идентичных молекул [53]. Признавая важность структурных различий в симметрически независимых молекулах, авторы работы [52] предложили остроумное название для таких кристаллов — квазигетеромолекулярные.

Были разработаны некоторые количественные критерии для оценки степени различий, позволяющие считать две структуры действительно различными; на основании этого было найдено, что около 20% всех квазигетеромолекулярных органических кристаллов обнаруживают заметные структурные различия в симметрически независимых молекулах. Эта величина была даже больше для квазигетеромолекулярных ко-

ординационных соединений переходных металлов [54]. Симметрически независимые молекулы на самом деле имели разнообразные структурные различия [55].

В некоторых кристаллических структурах обнаружены случаи сверхсимметрии, характеризующиеся наличием дополнительных операций симметрии, применимых к бесконечным цепям молекул. Этот тип сверхсимметрии оказался более легко обнаруживаемым, и о нем уже много раз сообщалось в литературе.

Сверхсимметрия может быть интерпретирована на основе симметрии потенциальных функций, описывающих условия образования молекулярного кристалла. Молекулы, окружающие некоторую исходную молекулу, будут связаны симметрией самой потенциальной функции или же симметрией некоторой комбинации функций потенциальной энергии. Таким путем было успешно интерпретировано существование некоторых винтовых осей у элементов сверхсимметрии. В ряде случаев энергетические расчеты наряду с геометрическими соображениями показали физическую значимость сверхсимметрии. Так, некоторые из рассмотренных типов сверхсимметрии (например, в толане) приводили к более сильным химическим взаимодействиям между молекулами. Сверхсимметрия может также проявиться в слоистой структуре молекулярного кристалла. Это обстоятельство снова дает преимущества для геометрических и энергетических расчетов. Таким образом, явление сверхсимметрии — другой хороший пример того, как симметрические и другие свойства связаны друг с другом.

Все же не следует забывать, что сверхсимметрия была открыта сравнительно недавно. Поэтому можно ожидать, что изучение ее проявлений и природы, а также вытекающих из нее следствий будет активно продолжаться.

9.9. Эффекты кристаллического поля

Стараясь выяснить результаты, к которым приводят межмолекулярные взаимодействия, мы значительно облегчаем наше понимание строения и энергетики кристаллов. Геометрические изменения, которые происходят в молекулах, охватывают широкий диапазон энергий. Для молекул, которые становятся частью кристалла, легче изменить свою форму, симметрию и конформацию, чем валентные углы и особенно длины связей. Следствия молекулярной упаковки кратко выражены в следующей метафоре, принадлежащей Китайгородскому: «У молекулы также есть тело. Если Вы по ней ударите, она почувствует боль везде».

Китайгородский [43] предложил четыре подхода к изучению действия кристаллического поля на строение молекулы: 1) сравнение молекул в газе (т. е. свободных молекул) и молекул в кристалле; 2) сравнение симметрически (т. е. кристаллографически) независимых молекул в кристалле; 3) анализ структуры молекул, симметрия которых в кристал-

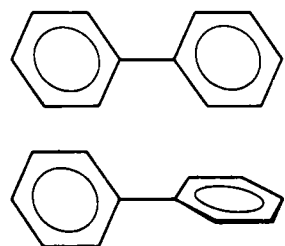


Рис. 9-54.

В кристалле молекула дифенила имеет плоскую конфигурацию [56], а в газовой фазе угол между двумя фенильными кольцами составляет 45° [57].

ле ниже, чем симметрия свободных молекул; 4) сравнение строения молекул в различных полиморфных модификациях. Бернштейн и Хаглер [49] обратили внимание на то, что специфика внутримолекулярных деформаций заставляет молекулу под действием кристаллического поля принимать более симметричную конформацию, чем в изолированном состоянии (в газе). Некоторые из этих результатов будут упомянуты позже. Подобным же образом дифенил имеет более высокую молекулярную симметрию (копланарная структура) в кристалле [56], чем в газе [57], где два фенильных кольца повернуты относительно друг друга на 45° (рис. 9-54). Таким образом, упоминавшемуся выше п. 3 можно придать более общую формулировку: анализ структур молекул, симметрия которых в кристалле отличается от их симметрии в свободном состоянии.

9.9.1. Структурные различия между свободными молекулами и молекулами в кристалле

Приведенные выше пп. 1 и 3 относятся к сравнению структур свободных молекул и молекул в кристалле. Возможно, они дают наиболее непосредственную информацию, поскольку структура свободной молекулы определяется исключительно внутримолекулярными взаимодействиями. Таким образом, любое надежно установленное различие содержит информацию о действии кристаллического поля на структуру молекулы. Однако перед обсуждением более тонких структурных различий в молекулярных кристаллах по сравнению со свободными молекулами следует указать на ряд существенных различий между ионными кристаллами и соответствующими молекулами в газе.

Хотя в ионных кристаллах нельзя найти молекул в качестве строительных блоков, свободные молекулы *некоторых* соединений могут рассматриваться как бы вынутыми из кристалла. Хороший пример представляет хлорид натрия. Его главными составными частями в газе являются мономерные или димерные молекулы. Они отмечены в кристаллической структуре на рис. 9-55 в виде тетрамеров. Сравнительно недавно проведенное масс-спектрометрическое исследование кластерных образований обнаружило высокое относительное содержание частиц с 27 атомами в кластере. Соответствующие кубы $3 \times 3 \times 3$ можно опять

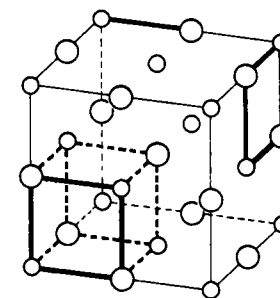


Рис. 9-55.

Фрагмент кристаллической структуры хлорида натрия с выделенными единицами NaCl , $(\text{NaCl})_2$ и $(\text{NaCl})_4$. Изображенный здесь куб $3 \times 3 \times 3$ имеет высокое относительное содержание ионов в процессе образования кластеров.

рассматривать как маленький кристалл [58].

Другой ряд простых молекул, структура которых может легко проследиваться начиная с кристалла, показан на рис. 9-56. Очевидно, что различные молекулы MX_2 и MX_3 могут иметь разную форму и симметрию при одинаковом типе кристаллической структуры. Кристалл построен из октаэдров шести «лигандов», расположенных вокруг «центрального атома».

Единица, соответствующая тримерной молекуле хлорида меди, уже как бы присутствует в кристалле. Молекула имеет циклическую структуру с чередующимися атомами меди и хлора. Низкотемпературная фаза хлорида меди имеет структуру цинковой обманки, которая при нагревании переходит в структуру вюртцита [2]. В обеих координациях шестичленное кольцо — наименьшая единица, которая может быть выделена из структуры при испарении [59].

Даже несмотря на то что формы упомянутых свободных молекул соответствуют тем, которые имеются в кристалле, соответствующие межатомные расстояния меняются значительно. Для некоторых галогенидов лития они представлены в табл. 9-8 [60–62]. По мере того как

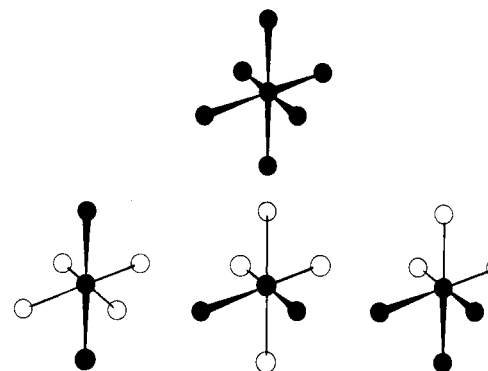


Рис. 9-56.

Различные формы молекул MX_2 и MX_3 , являющиеся фрагментами октаэдра, существующего в кристалле.

Таблица 9-8. Изменение межатомных расстояний в галогенидах лития в результате сублимации

	Хлорид лития	Бромид лития	Иодид лития
Кристалл [60]	2,57 Å	2,75 Å	3,00 Å
Газ			
димер [60, 61]	2,23 ± 0,03 Å	2,35 ± 0,02 Å	2,54 ± 0,02 Å
мономер [62]	2,02067 ± 0,00006 Å	2,17042 ± 0,00004 Å	2,39191 ± 0,00004 Å

мы переходим от кристалла к свободным димерам, а затем к мономерам, межатомные расстояния резко уменьшаются.

Еще меньше структурного сходства обнаруживают галогениды многих других металлов при сравнении их кристаллических систем с молекулами в газе. Трихлорид алюминия, так же как и трихлорид железа, кристаллизуется в гексагональной слоистой структуре. При плавлении и дальнейшем испарении в условиях относительно низких температур образуются димерные молекулы. При более высоких температурах они диссоциируют на мономеры. Это демонстрируется на рис. 9-57 [63].

В некоторых случаях газовая фаза над молекулярным кристаллом содержит больше поворотных изомеров, чем в кристалле. Так, например, пар этан-1,2-дитиола [64] состоит из *анти*- и *гош*-форм, получающихся при вращении вокруг центральной связи (рис. 9-58), в то время как в кристалле обнаружена только *анти*-форма [65].

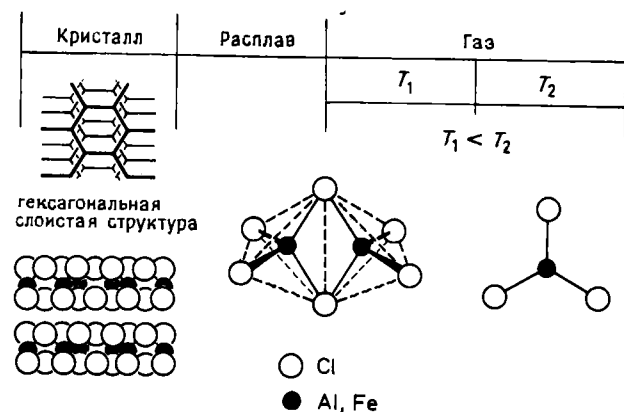


Рис. 9-57.

Изменения структуры, происходящие при испарении трихлорида алюминия и трихлорида железа.

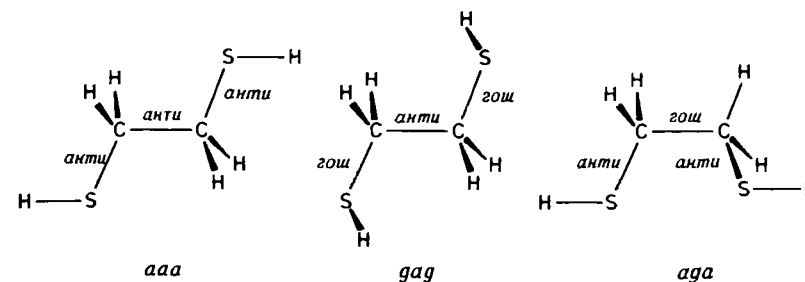


Рис. 9-58.

Поворотные изомеры этан-1,2-дитиола.

Боргидрид бис(циклопентадиенил)титана был изучен как в кристалле [66], так и в газовой фазе [67]. Циклы, по-видимому, принимают в газе высокосимметричную ориентацию относительно друг друга и оси Ti...B, как показано на рис. 9-59. В кристалле структура менее симметрична.

Вполне очевидно, что сравнение структур свободных молекул и молекул в кристалле основано на применении различных экспериментальных методов, хотя теоретические расчеты приобретают все большую значимость. По этой причине важно прокомментировать неизбежные различия в физическом смысле той структурной информации, которая получается из разных методов. О влиянии внутримолекулярных колебаний на геометрию свободных молекул уже упоминалось. Эффекты молекулярных колебаний и либрационного движения в кристалле не менее важны. Чтобы свести к минимуму эти воздействия, желательно

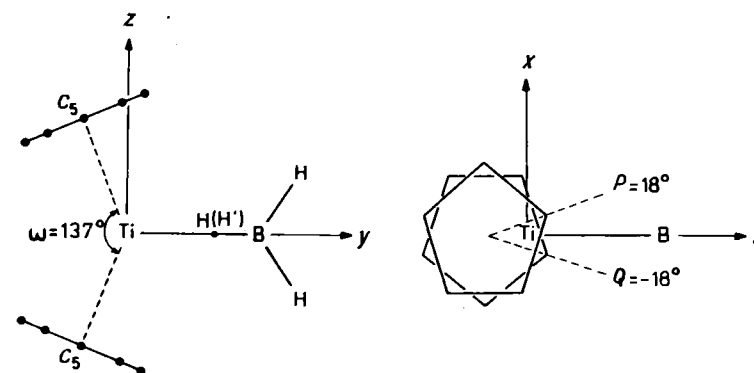


Рис. 9-59.

Проекция модели молекулы боргидрида бис(циклопентадиенил)титана в двух плоскостях [67]. Углы P и Q равны нулю, если одна из вершин пятичленных циклов совпадает с направлением Ti...B.

исследовать молекулярную структуру кристаллов по возможности при наиболее низких температурах. Огромное значение имеют также поправки на тепловое движение. Эти вопросы должны быть рассмотрены особенно тщательно при использовании для сравнения более старых данных и при обсуждении тонких эффектов. Существует и другой важный источник различий в структурной информации, который может и не иметь реальной структурной предпосылки. Кажущиеся расхождения могут быть вызваны различием в физическом смысле тех явлений, которые использовались в экспериментальных методах. Когда все причины кажущихся различий, наконец, устранены, а структуры молекул в газе и в кристалле все еще различаются, это может быть действительно обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в кристалле [68].

Изменения угловых деформаций цикла в замещенных производных бензола, изученных в газе и в кристалле, могут быть чувствительным индикатором межмолекулярных взаимодействий. Недавно выполненные параллельно электронографическое и рентгеноструктурное исследования *para*-дицианобензола [69] и *para*-диизоцианобензола [70] привели в этом отношении к интересным результатам. Табл. 9-9 иллюстрирует изменения угла в кольце при заместителе (так называемого *угол*) для двух производных в двух агрегатных состояниях. Найденные изменения находятся на грани экспериментальных возможностей, но их общее направление можно разумно объяснить с учетом значительного различия в молекулярной упаковке двух кристаллов. Меньшая деформация в кристалле *para*-дицианобензола по сравнению со свободной молекулой указывает на уменьшение полярного характера цианогруппы под влиянием межмолекулярных взаимодействий. В кристалле молекулы *para*-дицианобензола параллельны друг другу и образуют слои [71]. Каждый слой размещен над следующим так, что наряду с параллельными контактами соседних цианогрупп возникают также антипараллельные. Наикратчайшее расстояние между антипараллельными цианогруппами равно 3,56 Å, как видно из рис. 9-60. Такие взаимодействия являются также источником относительно высокой температуры плавления этого соединения (223–226°C).

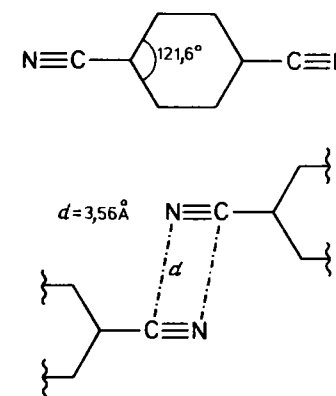
Для *para*-диизоцианобензола при переходе газ – кристалл различие в угловых деформациях прямо противоположно [70]. Здесь цикл больше деформирован в кристалле, чем в свободной молекуле. Кристаллическая

Таблица 9-9. *угол*-Углы бензольного кольца в *para*-дицианобензоле [69] и *para*-диизоцианобензоле [70]

	Газ	Кристалл	Разность
NCC ₆ H ₄ CN	122,1 (2)°	121,6 (1)°	–0,5°
CNC ₆ H ₄ NC	121,7 (2)°	122,2 (3)°	+0,5°

Рис. 9-60.

Схематическое представление возможного межмолекулярного взаимодействия между антипараллельно расположенными цианогруппами в кристалле *para*-дицианобензола.



структура *para*-диизоцианобензола резко отличается от структуры *para*-дицианобензола. Межмолекулярные взаимодействия осуществляются между изоцианогруппами и бензольными кольцами, как схематически показано на рис. 9-61. Они, по-видимому, приводят к некоторому увеличению полярного характера изоцианового заместителя и соответственно до некоторой степени усиливают деформацию цикла в кристалле по сравнению со свободной молекулой *para*-диизоцианобензола или с молекулой *para*-дицианобензола в кристалле. Насколько бы близко к границе достоверности ни находились эти результаты, тем не менее они могут служить стимулом для химика-структурщика в поиске разли-

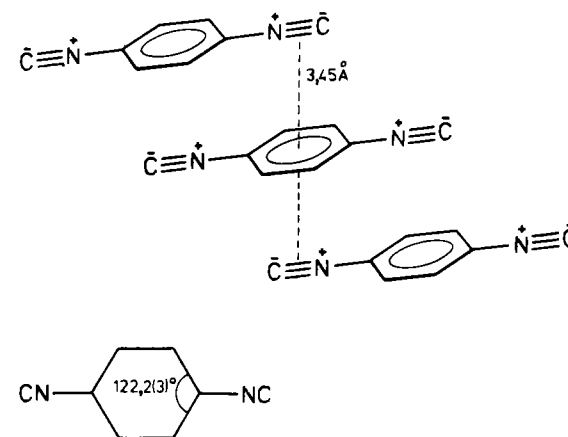


Рис. 9-61.

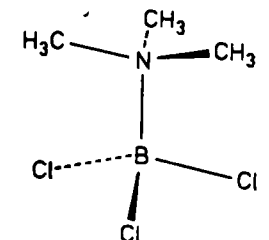
Схематическое представление возможного межмолекулярного взаимодействия между изоцианогруппами и бензольными кольцами в кристалле *para*-диизоцианобензола.

чий газ-кристалл на основе прецизионных исследований и для химика-теоретика в построении моделей и проведении на их основе расчетов, в которых были бы адекватно представлены как межмолекулярные, так и внутримолекулярные взаимодействия.

Структурные изменения газ-кристалл, очевидно, зависят от относительной энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Более ярко выраженные изменения под влиянием кристаллического поля ожидаются, например, в относительно слабых координационных связях, чем в более прочных связях.

Связь N—B в донорно-акцепторном комплексе триметиламина с трихлоридом бора, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, значительно длиннее в газе [72], чем в кристалле [73], что видно из рис. 9-62. Дативная связь N—Si в 1-метилсилатране гораздо короче в кристалле [74], чем в газе [75], причем настолько, что, согласно данным, приведенным на рис. 9-63, вряд ли имеет смысл говорить о какой-либо связи в газовой фазе. Отсюда следует, что межмолекулярные силы в кристалле как бы сжимают молекулу вдоль координационной связи. Разумеется, часть этих различий газ-кристалл обусловлена различным физическим смыслом электронографических и рентгеноструктурных параметров, поскольку образование подобных координационных связей сопровождается значительным переносом заряда. Можно полагать, что другая часть имеющихся различий носит действительно структурный характер, в чем убеждают изменения геометрических параметров в остальной части молекулы.

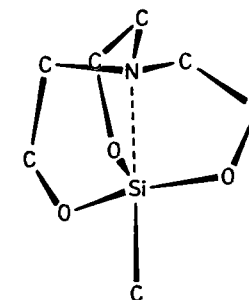
Валентные углы в донорной части $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ в пределах ошибки эксперимента одинаковы и в газе, и в кристалле. Обычно отмечается [76], что геометрия донорной части нечувствительна к образованию комплекса. В отличие от этого конфигурация акцептора обычно значи-



Газ (газовая электронография)		Кристалл (рентгеноструктурный анализ)
1,659(6) Å	B—N	1,609(6) Å
108,7(5)°	C—N—C	108,6(14)°
110,8(13)°	Cl—B—Cl	109,5(12)°

Рис. 9-62.

Некоторые геометрические параметры молекулы комплекса триметиламина с трихлоридом бора, полученные в газе [72] и в кристалле [73].



Газ (газовая электронография)		Кристалл (рентгеноструктурный анализ)
2,45(5) Å	N—Si	2,175(4) Å
79,0(15)°	N—Si—O	82,7(2)°
116,5(9)°	O—Si—O	118,4(4)°
101,0(15)°	C—Si—O	97,2(5)°

Рис. 9-63.

Некоторые геометрические параметры молекулы 1-метилсилатрана в газе [75] и в кристалле [74].

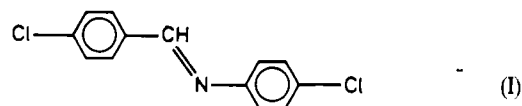
тельно изменяется при комплексообразовании. Так, свободная молекула BCl_3 имеет симметрию D_{3h} с валентными углами 120° . Большая угловая деформация фрагмента BCl_3 комплекса в кристалле по сравнению с газовой фазой согласуется с более сильной координационной связью в кристалле.

Теперь рассмотрим валентные углы в 1-метилсилатране (рис. 9-63). Исходя из пятерной координации кремния, можно сказать, что валентные углы, определенные в кристалле, ближе к идеальной тригонально-бипирамидальной конфигурации, чем в газе. Однако если связью N—Si пренебречь и предположить четверную координацию кремния, то структура в газе окажется ближе к идеальной тетраэдрической конфигурации, чем в кристалле. Таким образом, разница в валентных углах согласуется с представлением о том, что связь N—Si в кристалле прочнее, чем в газе. Однако часть различий в длине этой связи проистекает из различия в физическом смысле термина «длина связи», так как образование связи N—Si сопровождается значительным переносом заряда.

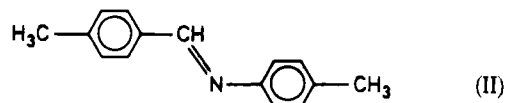
Сравнение результатов, полученных в газе и в кристалле, до сих пор ограничивалось главным образом регистрацией структурных различий, и интерпретация этих результатов находится на начальной качественной стадии. Можно надеяться, что дальнейшее исследование таких различий поможет нам лучше понять межмолекулярные взаимодействия в кристаллах.

9.9.2. Конформационный полиморфизм

Исследование различных поворотных изомеров одного соединения в разных кристаллических формах (полиморфах) также является эффективным средством для изучения природы межмолекулярных взаимодействий. Это явление названо конформационным полиморфизмом. Разница в энергиях полиморфов органических кристаллов подобна разнице в свободных энергиях поворотных изомеров многих свободных молекул и составляет несколько ккал/моль. В тех случаях, когда в различных полиморфах молекулы приобретают разные конформации, изменение в поворотной изомерии приписывается влиянию кристаллического поля, поскольку в полиморфных системах единственная переменная величина — разница в межмолекулярных силах. Бернштейн и сотр. [49, 77] широко исследовали конформационный полиморфизм многих органических соединений с помощью различных методов наряду с рентгеноструктурным анализом. Среди исследуемых молекул были N-(*пара*-хлорбензилиден)-*пара*-хлоранилин



который существует по крайней мере в двух формах, и *пара*-метил-N-(*пара*-метилбензилиден) анилин



существующий по крайней мере в трех формах. Найдено, что молекула (I) в триклинной решетке имеет плоскую конформацию с повышенной энергией. Низкоэнергетическая форма с нормальными экзоциклическими углами имеет ромбическую решетку. Интригующий вопрос состоит в том, почему молекула (I) не всегда упаковывается в виде своей низкоэнергетической конформации.

Рентгенографическая работа была дополнена расчетами энергии решетки с использованием различных потенциальных функций. Результаты не зависели от выбора потенциальной функции и показали, что между кристаллической упаковкой и (внутри)молекулярной структурой осуществляется оптимальный компромисс. Минимизируемые энергии решеток анализировались исходя из отдельных атомных вкладов в общую энергию. Даже для триморфной молекулы (II) относительные вклады энергии различных групп в общую энергию полиморфа были сходны. Однако совершенно очевидно, что такое состояние достижимо только в тех решетках, в которых могут осуществляться менее выгодные конформации по сравнению со структурой изолированной молекулы. Исследование конформационного полиморфизма оказалось эффективным и многообещающим средством для изучения природы тех кристал-

лических сил, которые влияют на конформацию молекулы, или, в более широком смысле, на ее структуру.

По очевидным соображениям в вышеприведенном рассмотрении никакого внимания не уделялось изменениям валентных углов и длин связей. Энергетические затраты, связанные с изменениями валентных углов и длин связей, несомненно, выше, чем энергии конформационных превращений и соответственно выше, чем те энергии, которые могут быть доступны в полиморфных переходах. Однако некоторое изменение конфигурации связей также может иметь место, особенно если рассматривать (внутри)молекулярную структуру как переменную и существующую в виде компромисса между конфигурацией связей и поворотными формами.

Изменение конфигурации связей в процессе внутреннего вращения исследовано квантовохимически для ряда 1,2-галогенпроизводных этана [78]. Согласно этим расчетам, валентный угол C—C—X меняется в процессе поворота вплоть до 4°. Следовательно, если имеется смесь конформеров, скажем *анти*- и *гош*-, как это часто бывает, и пренебрегается изменением конфигурации связей, то это может привести к значительным ошибкам в измерении торсионного угла *гош*-конформера.

9.10. Не забывайте нас

Наше обсуждение кристаллов становилось все более упрощенным и, признаемся в заключение, все более ориентированным на молекулы. В качестве компенсации здесь приводятся слова английского писателя XIX в. Джона Рескина, цитируемые по Азарову [3], вместе с соответствующими изображениями «персонажей в виде кристаллов» (рис. 9-64), взятых из книги Банна [79].

«Помните, что бедные маленькие кристаллики должны жить своей жизнью и среди всего остального делать свои дела настолько хорошо, насколько это возможно. Они удивительно похожи на человеческие существа: забывают все, что происходило с ними, как бы это ни было ужасно, и никогда не думают о том, что будет завтра. Среди них есть злобные и любящие, ленивые и усердные, они ничего не думают о потоке лавы, который может поглотить их однажды и превратить либо в пузырьки пара, либо в раствор различных солей. Понимая эти превратности их судьбы, Вы можете наблюдать за ними с нескончаемым интересом. Вы увидите скопления несчастных кристалликов, которые образуются в спешке, пока растворяющие их вещества с неохотой отступили. Вы увидите, что они делают все от них зависящее, становясь яркими и многочисленными, но все-таки крошечными. Вы найдете снисходительные, терпимые кристаллы, которые веками себя создавали. Они постоянно меняли свои мысли и свою жизнь, они уставали, но потом собирались с духом, они заболевали и снова выздоравливали, они думали сменить диету, но потом возвращались к старой; в целом они плохо распорядились данными им преимуществами.

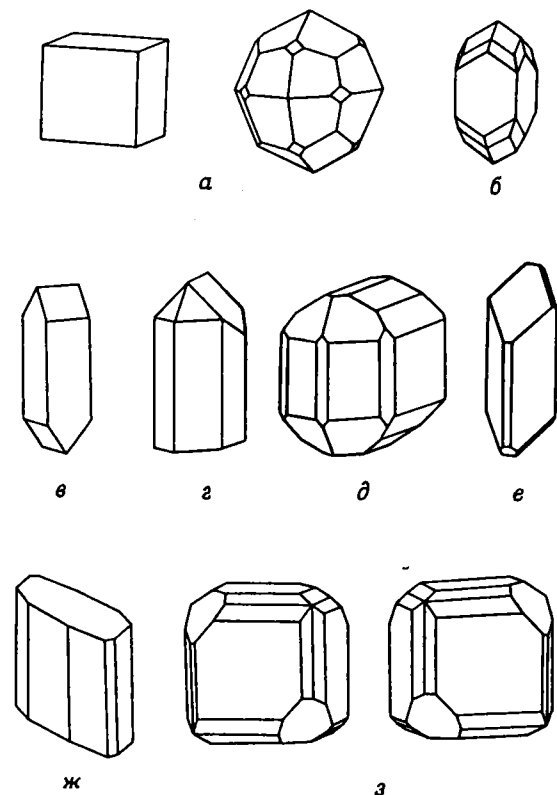


Рис. 9-64.

«Персонажи в виде кристаллов», взятые из книги Банна [79]. Воспроизводится с разрешения.

a — слишком совершенный; б — аристократический; в — еще персонаж? г — эксцентричный; д — сама порядочность; е — романтик; ж — распутный; з — мистики.

Иногда Вы сможете увидеть лицемерные кристаллы, принимающие чужое обличие, хотя они сами этого не хотели, кристаллы-вампиры, поедающие сердца других, кристаллы, похожие на крабов-отшельников, живущих на чужих раковинах, кристаллы-паразиты, существующие за счет других, блистательные кристаллы-придворные, ходящие на задних лапках перед другими. Все это существует кроме всеобщей компании войны и мира, объединяющей всех, чтобы решительно нападать или так же решительно защищаться. А в заключение Вы увидите над всем этим огромную тень и смертоносную силу неизбежного рока: Вы увидите множество кристаллов, чье время пришло; это не установленное время, как у нас с Вами, а просто срок, раньше или позже, когда они все должны будут отдать свою кристаллическую душу, т. е. когда силы, благодаря

которым они росли, и дыхание, данное им, отлетят прочь от них. Они ослабеют, поглотятся другими и исчезнут, а из их пепла к жизни возродится другое поколение».

Литература

1. Кутайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971.
2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1987 (Т. 1 и 2), 1988 (Т. 3).
3. Azaroff L. V., Introduction to Solids, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1960.
4. Ritterbush P. C., Nature, **301**, 197 (1983).
5. Mackay A. L., Nature, **301**, 652 (1983).
6. Schröder E., Dürer. Kunst und Geometrie, Akademie Verlag, Berlin, 1980.
7. Ernst B., The Magic Mirror of M. C. Escher, Ballantine Books, New York, 1976.
8. Buerger M. J., Elementary Crystallography, An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals (Fourth Printing), Wiley, New York, London, Sydney, 1967; Dana E. S., A Textbook of Mineralogy, Fourth Edition, Wiley, New York, London, Sydney, 1932; Зоркий П. М. Архитектура кристаллов. — М.: Наука, 1968.
9. Haüy R. J., Traité de Cristallographie, 1822, Reprinted by Culture et Civilisation, Bruxelles, 1968.
10. Kepler J., Strena seu de nive sexangula, Francofurti ad Moenum: Godefridum Tampach, 1611. English translation: The Six-Cornered Snowflake, Clarendon Press, Oxford, 1966. (Кенеп И. О шестиугольных снежинках. Пер. с англ. — М.: Наука, 1982.)
11. Schneer C. J., Am. Sci., **71**, 234 (1983).
12. Mackay A. L., Izv. Jugosl. Centra Kristallogr., **10**, 15 (1975).
13. Шувалов Л. А., Уросовская А. А., Желудев И. С., Залесский А. В., Семилетов С. А., Грецушников Б. Н., Чистяков И. Г., Пикин С. А. Физические свойства кристаллов. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1981, Т. 4.
14. Mackay A. L., The Floating World of Science, Poems, The RAM Press, London, 1980.
15. Holmes A., Principles of Physical Geology, The Ronald Press Co., New York, 1965.
16. Joray M., Vasarely, Griffon, Neuchatel, 1976.
17. Lengyel Gy., Kézimunkák, Kossuth, Budapest, 1978.
18. Чапек К. Сочинения. Т. 2. — М.: Гослитиздат, 1959, с. 332.
19. International Tables for X-ray Crystallography, 3rd Edition, Kynoch Press, Birmingham, 1969.
20. Шубников А. В., Копчик В. А. Симметрия в науке и искусстве. — М.: Наука, 1972.
21. Glasser L., J. Chem. Educ., **44**, 502 (1967).
22. Escher M. C., His Life and Complete Graphic Work with fully Illustrated Catalogue, Locher J. L., Ed. Harry N. Abrams, Inc. Publ., New York, 1982.
23. Brock C. P., Lingafelter E. C., J. Chem. Educ., **57**, 552 (1980).
24. Mackay A. L., Acta Crystallogr., **22**, 329 (1967).
25. Mackay A. L., Physics Bulletin, 495 (1976).
26. Маккей А. Л. — Кристаллография, 1981, т. 26, № 5, с. 910; Mackay A. L., Physics, **114A**, 609 (1982).
27. Hargittai I., Orville-Thomas W. J. (Eds.), Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances. Elsevier — Akadémiai Kiadó, Amsterdam — Budapest, 1981.

28. Bernal J. D., Acta Phys. Acad. Sci. Hung., **8**, 269 (1958).
29. Бернал Дж. Д., Карлайл С. Х. - Кристаллография, 1968, т. 13, № 5, с. 927.
30. Белов Н. В. - Кристаллография, 1972, т. 17, с. 208.
31. Wickham A., Selected Poems, Chatto and Windus, London, 1971.
32. Guinier A., In: Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances, Hargittai I., Orville-Thomas W. J., Eds., p. 411, Elsevier-Akadémi Kiadó, Amsterdam-Budapest, 1981; Hosemann R., Stoffen B. In: Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances, Hargittai I., Orville-Thomas W. J., Eds., p. 491, Elsevier-Akadémi Kiadó, Amsterdam-Budapest, 1981.
33. а) Schechtman D., Blech I., Gratias D., Chan J. W., Phys. Rev. Lett., **53**, 1951 (1984); б) Levine D., Steinhardt P. J., Phys. Rev. Lett., **53**, 2477 (1984); в) The New York Times January 8, 1985, p. C2; Maddox J., Nature, **313**, 263 (1985); Physics Today February 1985, p. 17; Milgrom L., New Scientist 24 January, 1985, p. 34; Peterson I., Science News, **127**, 188 (1985); Mackay A. L., Kramer P., Nature, **316**, 17 (1985).
34. Dalton J., A New System of Chemical Philosophy, p. 128, plate III, Manchester, 1808.
35. Ходжекии Д. - Кристаллография, 1981, т. 26, № 5, с. 1029.
36. Adolph K. W., Caspar D. L. D., Hollingshed C. J., Lattman E. E., Phillips W. C., Murakami W. T., Science, **203**, 1117 (1979).
37. Benfield R. E., Johnson B. F. G., J. Chem. Soc. Dalton, 1743 (1980).
38. Mackay A. L., Acta Crystallogr., **15**, 916 (1962).
39. Chakoumakos B. C., Hill R. J., Gibbs G. V., Am. Mineral, **66**, 1237 (1981).
40. El-Said I., Parman A., Geometric Concepts in Islamic Art, World Islam Festival Publ. Co., London, 1976.
41. Chen Chi-Lu, Material Culture of the Formosan Aborigines, The Taiwan Museum, Taipei, 1968.
42. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973.
43. Kitaigorodsky A. I., In: Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Brill R., Mason R., Eds., Vol. 3, p. 173, Pergamon Press, Oxford, etc., Friedr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1970.
44. Мамедов Х. С., Амираслапов И. Р., Наджафов Г. Н., Музгалиев А. А. Нахышларын јадданы (Украшения напоминают) (на азербайджанском языке). - Баку: Азэрнэшр, 1981.
45. Wudl F., Zellers E. T., J. Am. Chem. Soc., **102**, 4283, 5430 (1980).
46. MacGillavry C. H., Symmetry Aspects of M. C. Escher's Periodic Drawings, Bohn, Scheltema and Holkema, Utrecht, 1976.
47. Тимофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий П. М. - Успехи химии, 1980, т. 49, с. 966.
48. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. - М.: Химия, 1974.
49. Bernstein J., Hagler A. T., J. Am. Chem. Soc., **100**, 673 (1978).
50. Brock C. P., Acta Crystallogr., **A33**, 193 (1977); Brock C. P., Ibers J. A., Acta Crystallogr., **A32**, 38 (1976).
51. Зоркий П. М., Копчик В. А. - В сб.: Современные проблемы физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова, П. А. Акишина. - М.: Изд-во МГУ, 1979.
52. Зоркий П. М., Разумаева А. Е. - Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 463.
53. Belsky V. K., Zorkii P. M., Acta Crystallogr., **A33**, 1004 (1977).
54. Черникова Н. Ю., Лавут Е. Э., Зоркий П. М. - Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1266.
55. Лавут Е. Э., Зоркий П. М., Черникова Н. Ю. - Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 89.

56. Charbonneau G.-P., Delugeard Y., Acta Crystallogr., **B33**, 1586 (1977); Calleeau H., Bauduor J. L., Zeyen C. M. E., Acta Crystallogr., **B35**, 426 (1979); Takeuchi H., Suzuki S., Dianoux A. J., Allen G., Chem. Phys., **55**, 153 (1981).
57. Бастиянсен О. - Кристаллография, 1981, т. 26, № 5, с. 935. Первое исследование: Bastiansen O., Acta Chem. Scand., **6**, 205 (1952). Самое последнее повторное исследование: Alménningen A., Bastiansen O., Fernholt L., Cyvin B. N., Cyvin S. J., Samdal S., J. Mol. Struct., **128**, 59 (1985).
58. Martin T. P., Phys. Rev., **95**, 167 (1983).
59. Shelton R. A. J., Trans. Faraday Soc., **57**, 2113 (1961).
60. Bauer S. H., Ino T., Porter R. F., J. Chem. Phys., **33**, 685 (1960).
61. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г. - Ж. структ. химии, 1960, т. 5, с. 23.
62. Lide D. R., Cahill P., Gold L. P., J. Chem. Phys., **40**, 156 (1964).
63. Hargittai M., Kém. Közlem., **50**, 371 (1978).
64. Schultz Gy., Hargittai I., Acta Chim. Hung., **75**, 381 (1973).
65. Hayashi M., Shiro Y., Oshima T., Murata H., Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1734 (1975).
66. Melmed K. M., Coucouvanis D., Lippard S. J., Inorg. Chem., **12**, 232 (1973).
67. Mamaeva G. I., Hargittai I., Spiridonov V. P., Inorg. Chim. Acta, **25**, L123 (1977).
68. Hargittai I., Hargittai M., In: Molecular Structure and Energetics, Vol. 2, Chapt. 1, Liebman J. F., Greenberg A., Eds., VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1987.
69. Colapietro M., Domenicano A., Portalone G., Schultz Gy., Hargittai I., J. Mol. Struct., **112**, 141 (1984).
70. Colapietro M., Domenicano A., Portalone G., Torrini I., Hargittai I., Schultz Gy., J. Mol. Struct., **125**, 19 (1984).
71. Van Rij C., Britton D., Acta Crystallogr., **B33**, 1301 (1977); Drück U., Littke W., Acta Crystallogr., **B34**, 3095 (1978).
72. Hargittai M., Hargittai I., J. Mol. Struct., **39**, 79 (1977).
73. Clippard P. H., Hanson J. C., Taylor R. C., J. Cryst. Mol. Struct., **1**, 363 (1971).
74. Párkányi L., Bihácsi L., Hencsei P., Cryst. Struct. Comm., **7**, 435 (1978).
75. Shen Q., Hilderbrandt R. L., J. Mol. Struct., **64**, 257 (1980).
76. Харгумтау М., Харгумтау И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. Пер. с англ. - М.: Мир, 1976.
77. Bernstein J., Anderson T. E., Eckhardt C. J., J. Am. Chem. Soc., **101**, 541 (1979); Bernstein J., Acta Crystallogr., **B35**, 360 (1979); Bernstein J., Engel Y. M., Hagler A. T., J. Chem. Phys., **75**, 2346 (1981); Bar I., Bernstein J., Acta Crystallogr., **B17**, 569 (1981); Bar I., Bernstein J., J. Phys. Chem., **86**, 3223 (1982).
78. Scharfenberg P., Hargittai I., J. Mol. Struct., **112**, 65 (1984).
79. Bunn C., Crystals: Their Role in Nature and Science, Academic Press, New York, London, 1964.

- Адамантан 130
 Айсеан 128
 Активации энергия 314, 339
 Алмаз 130, 410, 430, 453
 Алюминия трихлорид 117, 472
 Аминокислоты 74, 76
 Аммиак 67, 69, 117, 143, 147, 151, 184, 204, 277
 Аморфные тела 93, 433
 Анизотропия 67
 Антараповерхностный подход 334, 345, 347
 Антивещество 219
 Антизеркальная симметрия 209, 215
 Антиидентичности операция 209
 Антиповоротная ось 209, 211
 Антипризмы 89, 90, 117, 122, 128, 135
 Антисимметрия 209, 224, 233, 244, 256, 323, 336
 – элементы 209
 Антрацен 459
 Ароматичность 345
 Архимедовы полиэдры *см.* Полу-
 правильные полиэдры
 Асимметрия 14, 18, 35, 74
 Астрономия 85
 Атомные размеры 450
 – радиусы 450
 Ацетанилид 64
 Ацетилен 133
- Базисный набор, базис представле-
 ния 195, 216, 218, 220–222, 229, 247,
 273, 297, 308
 Барьер внутреннего вращения 98,
 135, 308
 Белки 76
 Бензойная кислота 67
 Бензойный ангидрид 67
 Бензол 114, 283, 459
 – производные 67, 115, 466, 467,
 470, 474
 Бесконечность 35, 61, 359
 Бескоординатное обозначение 369
 Бипирамида 42, 122, 124, 144, 152,
 164, 172, 477
 Бицикло[4.2.2]дека-транс-3-цис-
 7,9-триен 336
 Бицикло[3.3.0]ундекан, манксан 106
 Большой амплитуды движение 152,
 171
 Бора гидриды 118, 121, 174
 Бордюры 364
 Борна–Оппенгеймера приближение
 262
 Бороводороды 120
 Бравэ решетки 425
n-Бромбензойный ангидрид 67
 4-(Бромметил)-6-(меркаптометил)-
 [2.2]метациклофан 78–81
 Бульвален 172
 Бутадиен 336
 1-трет-Бутил-4-метилбензол 66

- Валентные углы 138–140, 149, 158,
 159, 227, 233, 448, 475
 Вандерваальсов радиус 138
 – внутримолекулярный 138, 139
 Векторы 189, 223, 231
 Взаимопревращение 156, 172, 176
 – электроциклическое 339
 ВЗМО 321, 324, 325, 331, 336, 339,
 349
 Вигнера–Витмера правило 313
 Вигнера теорема 247
 Винтовая лестница 77, 371
 Винтовая (зеркально-поворотная)
 ось 57, 59, 86, 101, 102, 105, 422
 Винты 72
 Вирус 446
 Внутренние координаты 225, 233,
 234
 Внутримолекулярная циклизация
 339
 Внутримолекулярные взаимодей-
 ствия 455, 465
 Вода 42, 147, 231, 235, 278, 279, 440
 Водорода атом 248, 251, 257
 – молекула 273
 Водородная связь 42, 376
 Воздушные шары 146
 Волновая функция 220, 236, 246,
 254, 308, 318
 – колебательная 236
 – молекулярная 261
 – одноэлектронная 248
 – радиальная 248
 – угловая 223, 248
 – электронная 246
 Волны 45
 Восточные украшения 391, 450
 Вращение 31, 35, 56, 74, 95, 170,
 182, 204, 208, 228, 241
 – ось 31, 182, 204
 – порядок 33
 – симметрия 31, 182
 Вудворда–Хорфмана правила 345
 Вулканы 26
 Вырождение 205, 244, 249, 250, 265,
 294, 298, 304
- Газы 93, 167, 304, 411
 Гайки 72
 Галактики 30
 Гамильтона оператор 247
 Гелий 259, 273
 Гексагональная симметрия 42, 49,
 51, 114, 385
 Гексапризман 127–129
 Генетические мутации 35
 Геометрия 11, 13, 93
 Геральдическая симметрия 28
 Германа–Могена символика 99
 Гипострофен 172
 Главная ось 81
 Гликолевый альдегид 94
 Глицериновый альдегид 70
 Глицин 74
 Гониометр
 – отражательный 406
 – прикладной 406
 Графит 418
 Грецкие орехи 146
 Греческий узор 364
 Грибы 26
 Группы
 – бесконечные 207
 – вращения 280
 – класс 186
 – надгруппа 427
 – порядок 187
- Движение
 – внутреннее 261, 262
 – внутримолекулярное 169
 – вращательное 93
 – гармоническое 362
 – колебательное 93, 227
 – либрационное 473
 – межъядерное 316
 – молекулярное 223
 – поступательное 93, 261
 – тепловое 473
 Двойная спираль 76
 Двугранный угол 95–99
 Двухатомные молекулы 273
 Декартовых смещений векторы
 197, 217, 231

- Дендриты 27, 52
 Деревья 22
 Диамантан 132
 [1]Диадамантан 132
 [2]Диадамантан 132
 Дибензолхром 135
 1,3-Диборабицикло[1.1.1]пентан 137
 1,2-Дибром-1,2-дихлорэтан 55, 56, 96
 1,2-Дигалогенэтаны 479
n-Диизоцианобензол 475
 Диимид 195, 237–241
 1,2-Дикарба-клозо-додекаборан 175
 1,7-Дикарба-клозо-додекаборан 175
 1,12-Дикарба-клозо-додекаборан 175
 Дильса-Альдера реакция 321, 336
 Димеризация 324, 354
 Диметилсульфат 150
 3,4-Диметилциклобутен 340
 Димолибдентетраацетат 136
 Динамические свойства 223
 Дипольный момент 66
 Дисилан 453
 Дисимметрия 74
 Дифенил 470
 1,2-Дихлорэтан 99
 1,2-Дихлорэтилен 98
n-Дицианобензол 475
 Длины связей 138, 139, 154, 155, 233, 310, 363
 Додекаэдр 83, 86, 118
 Додекаэдран 118, 126
 Египетский узор 365
 Железа дендриты 27
 – дигалогениды 304
 – трихлорид 472
 Железномедный сплав 27
 Живая материя 13, 45, 76
 Животные 18, 76
 Жидкости 93, 411, 433
 Жизненная сила 76
 Закон рациональных индексов 406–408
 Замещение 113
 Заполнение орбиталей («принцип построения») 260
 Звезда Давида 37
 Земли поверхность 25
 Зеркальная симметрия 18
 Зеркальное изображение 69
 – равенство 13
 Зеркального отражения плоскость *см.* Симметрии плоскость
 Зеркально-поворотная ось 56, 59, 99
 Золото 438
 Золотое сечение 11, 28
 Изоглобальная аналогия 349
 Изомерия 94
 Икосаэдр 83, 86, 117
 Инверсии операция 55
 – центр 55
 Инверсия 55
 Индейский узор 34, 38
 Инсулин 441
 Ионные кристаллы 298, 470
 – радиусы 302, 453
 Искусство 11, 13, 32, 169
 Йинь – Янь 31
 Иода гептафторид 173
 Калия тетрафторалюминат 134
 Кальцит 407
 Кальция карбонат 27
 Каолин 452
 Карбораны 175
 Квадрат 60, 82
 Квазикристаллы 439
 Квазипериодическая решетка 439
 Квазирегулярные полиэдры 89
 Квантовохимические расчеты 160, 169, 170, 308
 Квантовые числа 248, 251, 258
 Кварц 75, 406

- Кобальта дигалогениды 304
 Ковалентные радиусы 139
 Колебания 227
 – валентные 233
 – деформационные 233
 – изгиба 233
 – несобственные 229
 – нормальные 229
 – собственные 229
 Комбинированные типы симметрии 18
 Комплекса образование 117
 Комплекс триметиламина с трихлоридом бора 476
 Конгруэнтность 13
 Коническая симметрия 20
 Конические винты 72
 Конституционная изомерия 95
 Конформация 95, 135
 Координатное обозначение 369, 377
 Координационные соединения 117
Коперника расстояния 85
 Королевский разрез 78
 Корреляционные диаграммы 325, 331
 Кратность точек 60
 Кремнезем расплавленный 75
 Кристалла габитус 405
 – структура 359
 Кристаллизация 44, 55, 66
 Кристаллит 438
 Кристаллические группы 411
 Кристаллического поля теория 298
 – эффекты 469
 Кристаллы 359, 411
 Круг 82
 Круглая пластина 37
 Ксенона гексафторид 158
 – тетрафторид 143, 157
 Левая система 74, 76
 Лево-правая симметрия 13, 20, 73, 82
 Лед 44, 129, 440
 Литературные примеры 16, 18, 45, 57, 118, 212, 403, 411, 435, 439, 479
 Лития бромид 472
 – галогениды 472
 – иодид 472
 – хлорид 472
 ЛКАО 261
 Локализованные МО 143, 144, 149–151
 Лунный модуль 25
 Луны поверхность 25
Льюиса кубический атом 168
 Макрокосмос 28
Малликена символика 205
 Марганца дигалогениды 304
 Марки 32, 71, 108
 Материальные тела 13
 Матрицы 187
 – блочно-диагональные 199
 – единичные 188
 – квадратные 188
 – размерность 188
 – столбцовые 189
 Меди фторид 306
 – оксид 306
 – хлорид 306
 Медь 27
 Межатомные расстояния 93, 448, 450
 Международная символика *см.*
 Координатное обозначение
 Межмолекулярные взаимодействия 455
 Мексиканские украшения 392
 Металлические кластеры 119, 176
 – связи 12, 136
 – сплавы 93
 Металлов галогениды 133, 171, 454, 472
 Метан 113, 119, 133, 147
 Метациклофан 78
n-Метил-N-(*n*-метилбензилиден)анилин 478
 1-Метилсилатран 477
 Метилформиат 94

- Метрическое равенство 13
Мёбиуса лист 347
 – система 346
 Микрокосмос 28, 29
 Микроокружение 44
 Микроорганизмы 40
 Минералы 403, 479
 Многоугольники 83
 Мозга полушария 25
 Молекулярная упаковка 459
 Молекулярные кристаллы 455
 Молекулы колебания 227
 – геометрия 93
 – размеры 93
 – симметрия 93, 100, 101, 147
 – строение 94
 – точечные группы 101
 Морская звезда 40
 Муаровые узоры 398
 Музыка 28, 70, 361
 Мусульманское украшение 391, 450
 Мышьяк 113, 119
- Натрия хлорид
 – структура 430, 454, 471
 Наука о структуре 432
 Нафталин 459
 Небесная геометрия 85
 Непересечения правило 323
 Никеля дигалогениды 304
 НСМО 321, 324, 325, 331, 336, 339, 349
 Нуклеиновые кислоты 76
 Нуклеотиды 76
Ньюмена проекции 96, 105
- Облака 25
 Обобщенная кристаллография 434
 Ограничения 416
 Октаэдр 83, 113, 122, 144
 Октета правило 168
 Оптическая активность 72
 Орбиталей корреляция 338
 – расщепление 302
 Орбитали 246
 – атомные 252
- гибридные 225, 352
 – граничные 321
 – групповые *см.* ПСЛК
 – молекулярные 264, 273
 – несвязывающие 279, 286
 – разрыхляющие 266
 – связывающие 266
 Особая линия 61
 – ось 363
 – плоскость 61, 364
 – точка 60
 Отбора правила 236
 Отражение 18
 – плоскость *см.* Симметрии плоскость
 ОЭПВО модель 142
- Паракристаллы 435
Паули принцип 169, 259
 Пентагональная симметрия 40
 Пентапризман 90, 127
транс, транс, транс-Пергидротрифенилен 109
 Перекрытия интеграл 263
 Переходное состояние 314
 Переходных металлов соединения 302, 309, 350, 357
 Периодическая система 15
 Периодические рисунки 62, 386–393, 428, 458
 Периодичность 15
 Пермутационный изомеризм 172, 174
 Пирамиды 144, 151, 157
 Планетарная модель 85
 Плоские группы 459
 – решетки 384
 – сетки 384
 Поворотная изомерия 95
 Подобия преобразование 186
 Полимерные молекулы 373, 375, 376
 Полиморфизм 478
 Полипептиды 77
 Полициклические углеводороды 113

- Полиэдраны 113, 117, 121
 Полиэдры 113
 – соединенные (сочлененные) 133, 447, 452
 Полиэтилен 375
 Полуправильные полиэдры 89
 Полярная линия 63
 – ось 64
 – плоскость 63, 64
 Полярность 63
 Полярные кристаллы 64
 Потенциальная энергия 314
 Правая система 73, 81
 Правильные звездчатые полиэдры 88
 – многогранники 82
 – полиэдры, платоновы тела 83
 Представление 195
 – класс 203
 – неприводимое 201
 – полносимметричное 207
 – приводимое 201
 – размерность 205
 Приведения формула 218
 Призмы 89, 90, 127, 128
 Призмы 42, 89, 127, 128
 Примитивная ячейка 383
 Проектирования оператор 222
 Происхождение жизни 76
 Пропан 133
 [1.1.1]Пропеллан 136, 137
 Пропилен 314
 Пропорция 13, 28
 Простейшие организмы 40, 84, 110
 Пространственные группы 39, 63, 189, 233, 359, 425
 – одномерные 359, 363
 – двумерные 359, 360, 364, 377
 – трехмерные 359
 Прямое произведение 220
 Псевдовращение 170
 Псевдосимметрия 314
 ПСЛК 268, 275
 Пятая симметрия 40, 439
 Пятиконечная снежинка 436
- Равновесная структура 308
 Радиальная симметрия 20, 26
 Радиоларии 84, 110
 Размерность 63
 Растения 22
 Реакции координата 316
 – механизм 314
 Реакции типа твердое тело–газ 67
 Решетка 298
 – колебания 307
 Рисунки, графическое искусство 29, 62, 97, 386–393, 428, 458
 Розетки 37, 70
 Ромбический додекаэдр 415
 Рост 44
Рубика кубик 212
 Руки 71
- Сверхмолекула *см.* Переходное состояние
 Сверхсимметрия 466
 Свободные молекулы 93
 Седловая точка 316
 Серная кислота 140
 Серы гексафторид 157
 – дифторид 149, 160
 – дихлорид 150
 – тетрафторид 153, 165
 Симметрии типы 201
 – группы *см. также* Точечные группы; Пространственные группы
 – классы 60, 87, 364
 – координаты 234
 – нарушение 304
 – операции 39
 – второго рода 74
 – первого рода 74
 – плоскость 20
 – преобразование 39
 – центр *см.* Инверсии центр
 – элементы 20, 31, 57, 87
 Симметрия кристалла
 – внешняя 405, 409, 416
 – внутренняя 405, 409, 416
 Синхронные реакции 313
 Скользящее отражение 361

- плоскость 361, 368, 424
- Скульптуры 19, 33, 108
- Слабая стабильность 44
- Снежинки 43
- Солевые столбы 27
- Соответствия диаграмма 323
- Сотворение мира 23, 43
- Соты 417
- Сохранение орбитальной симметрии 322
- Сохранения законы 13
- Спирали 73, 374, 376
- α -Спираль 376
- Спиropентан 110, 356
- Среднее время жизни 307
- Средняя (усредненная) структура 308
- Сталагмиты 27
- Сталактиты 27
- Статическая симметрия 18
- Статические свойства 223
- Степени симметрии 14
- Стереографические проекции 415
- Стержни 371
- Строение Вселенной 30
- Структурная изомерия 94
 - формула 94
- Структурные различия между свободными молекулами и молекулами в кристалле 470
- Сульфиды 163
- Сульфоксиды 163
- Сульфоны 142, 163
- Сульфурилхлорид 163, 184
- Супраповерхностный подход 334
- Сферическая симметрия 144
- Таблицы умножения групп 185
 - характеров 202
- Твистан 109
- Теория групп 182
 - поля лигандов 298
- Тетралитийтетраэдран 135
- Тетрамантан 132
- Тетрамер мышьяка 119
- Тетра-*трет*-бутилтетраэдран 125, 126
- Тетрафторид-1,3-дитиан 140
- Тетраэдран 125, 126, 357
- Тетраэдры 83, 87, 122, 125, 126, 135, 144, 357
- Тионилтетрафторид 165
- Тождественности (идентичности) оператор 35
 - операция 74, 182
 - период *см.* Элементарная трансляция
- Толан 467
- Точечной группы симметрия 101
- Точечные группы 101
- Трансляционная симметрия 60
- Трансляция 60, 362
- Триамамантан 132
- Тример хлорида меди 471
- Трипризман 127
- 1,3,5-Трифенилбензол 456
- Углерода диоксид 112, 242, 244
- Уксусная кислота 94
- Упаковка
 - плотная 409, 440
 - плотнейшая 441, 459
 - предельно плотная 459
- Усеченные полиэдры 90, 128
 - полиэдры 90, 128
- Фазовый переход 308
- Фенол 446
- Фермент 77
- Ферроцен 110, 135
- Фибоначчи числа 11, 373
- Филлотаксис 372
- Фосфин 151
- Фрагментация (распад) молекул 78
- Хаотическая система 77
- Характер представлений 201
- Характеристическое время измерений 156
- Химическая связь 261
- Химические реакции 313
 - барьер 317

- дисротаторные 340, 343, 347
- запрещенные по симметрии 314, 323, 331
- конротаторные 340, 343, 347
- перидиклические 346
- правила симметрии для 322
- разрешенные по симметрии 314, 323, 331
- синхронные 313, 331
- электроциклические 345, 347
- Хиральность 69
- n*-Хлорацетанилид 64
- n*-Хлорбензойный ангидрид 67
- Хунда правило 260
- Хюккеля-Мёбиуса концепция 345
- Хюккеля правило 346
 - система 346
- Цветовая симметрия 212
- Цветы 34, 36, 40, 41
- Цезия хлорид 454
- Циклобутан 111
- Циклобутен 339
- Циклогексан 110
- Циклогексен 336-339
- Циклопентан 111, 174
- Циклоприсоединение 324, 336, 338, 345
- Цилиндр 41, 42
- Цилиндрическая (осевая) симметрия 20, 26
- Цилиндрические винты 72
- Циркония борогидрид 120
- Человеческое лицо 20, 24, 25
 - тело 18
- Шар 88
- Щелочных металлов сульфаты 142
- хлориды 453-455
- Шёнфлиса* символика 100
- Шрёдингера* уравнение 248
- Электронная конфигурация 259
 - плотность 252, 254
 - структура 246, 320
- Электронное состояние 260, 271
 - возбужденное 272
 - основное 272
- Электронной плотности распределение 254
- Электронный переход 225, 246, 271, 323
- Электроотрицательность 116, 150, 155
- Элементарная (простая) трансляция 362, 368, 373
- Элементарная ячейка 383, 385, 425
- Элементарные частицы 13
- Элементарный угол вращения 31
- Эллипсоид 42
- Эмблемы 104
- Эмоции 25
- Эмпирическая формула 94
- Энантиомеры 69
- Энергия 246, 248, 250, 257, 261
- Эстетическая привлекательность, красота, гармония 13, 16, 18
- Этан 99, 133
- Этан-1,2-дитиол 473
- Этилен 133, 324
- Юла 208
- Яна-Теллера* эффект 304
 - динамический 307
 - кооперативный 307
 - статический 307

От переводчика	5
Дополнительная литература	7
Предисловие авторов к русскому изданию	8
Предисловие	9
Глава 1. Введение	11
Литература	17
Глава 2. Простые и комбинированные типы симметрии	18
2.1. Зеркальная симметрия	18
2.2. Поворотная симметрия	31
2.3. Комбинированные типы симметрии	39
2.3.1. Поворотная ось с пересекающимися плоскостями симметрии	39
2.3.2. Поворотная ось с перпендикулярной плоскостью симметрии	41
2.3.3. Поворотная ось с пересекающимися плоскостями симметрии и перпендикулярной плоскостью симметрии	42
2.4. Инверсия	55
2.5. Особая точка и трансляционная симметрия	60
2.6. Полярность	63
2.7. Хиральность	69
2.7.1. Асимметрия и диссимметрия	74
2.7.2. Связь с происхождением жизни	76
2.7.3. "La source du goit"	78
2.7.4. Поворотная ось с перпендикулярными осями второго порядка	81
2.8. Правильные многогранники	82
Литература	91
Глава 3. Молекулы, их форма и геометрическое строение	93
3.1. Формулы и изомеры	94
3.2. Поворотная изомерия	95
3.3. Номенклатура в симметрии	99
3.4. Нахождение точечной группы молекулы	101
3.5. Примеры	103
3.6. Последствия замещения	113
3.7. Строение полиэдрических молекул	117
3.7.1. Каркасные гидриды бора	121
3.7.2. Полициклические углеводороды	124
3.7.3. Молекулы с центральным атомом	133
3.7.4. Закономерности в расстояниях между валентно-несвязанными атомами	137
3.7.5. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)	142
3.7.6. Последствия внутримолекулярного движения	169
Литература	177

Глава 4. Полезный математический аппарат	182
4.1. Группы	182
4.2. Матрицы	187
4.3. Представления групп	195
4.4. Характер представления	201
4.5. Таблицы характеров	202
4.6. Антисимметрия	209
4.7. Сокращенный метод нахождения представлений	216
4.8. Приведение представления	218
4.9. Вспомогательные соотношения	220
4.9.1. Прямое произведение	220
4.9.2. Интегралы от произведения функций	221
4.9.3. Оператор проектирования	222
4.10. Динамические свойства	223
4.11. Где это применить?	225
Литература	226
Глава 5. Колебания молекул	227
5.1. Нормальные колебания	227
5.1.1. Число нормальных колебаний	227
5.1.2. Симметрия нормальных колебаний	229
5.1.3. Тип нормальных колебаний	233
5.2. Координаты симметрии	234
5.3. Правила отбора	236
5.4. Примеры	237
Литература	244
Глава 6. Электронное строение атомов и молекул	246
6.1. Одноэлектронная волновая функция	248
6.2. Многоэлектронные атомы	257
6.2.1. Электронные конфигурации элементов	259
6.2.2. Электронные конфигурации элементов	261
6.3. Молекулы	261
6.3.1. Построение молекулярных орбиталей	271
6.3.2. Электронные состояния	273
6.3.3. Примеры построения молекулярных орбиталей	298
6.4. Влияние симметрии окружающей среды	304
6.5. Эффект Яна-Теллера	308
6.6. Квантовохимические расчеты	311
Литература	313
Глава 7. Химические реакции	314
7.1. Поверхность потенциальной энергии	314
7.1.1. Координата реакции	316
7.1.2. Правила симметрии для координаты реакции	317
7.2. Электронное строение	320
7.2.1. Изменения в ходе химической реакции	320
7.2.2. Граничные орбитали: ВЗМО и НСМО	321
7.2.3. Сохранение орбитальной симметрии	322
7.2.4. Анализ максимально симметричного состояния	323
7.3. Примеры	324
7.3.1. Циклоприсоединение	324

7.3.2. Внутримолекулярная циклизация	339
7.3.3. Обобщенные правила Вудворда – Хоффмана	345
7.4. Концепция Хюккеля – Мёбиуса	345
7.5. Изолобальная аналогия	349
Литература	357
Глава 8. Пространственные группы симметрии	359
8.1. Расширение к бесконечности	359
8.2. Бордюры	364
8.3. Двусторонние ленты	368
8.4. Стержни	371
8.5. Двумерные пространственные группы	377
8.5.1. Некоторые простые сетки	385
8.5.2. Зрительное воздействие узоров	393
8.5.3. Муаровые узоры	398
Литература	402
Глава 9. Симметрия в кристаллах	403
9.1. Основные законы	406
9.2. 32 кристаллографические точечные группы	411
9.3. Ограничения	416
9.4. 230 пространственных групп	425
9.5. Каменная соль и алмаз	430
9.6. За пределами совершенной системы	432
9.7. Плотная упаковка	440
9.7.1. Шаровая упаковка	442
9.7.2. Молекулярные кристаллы	455
9.8. Сверхсимметрия	466
9.9. Эффекты кристаллического поля	469
9.9.1. Структурные различия между свободными молекулами и молекулами в кристалле	470
9.9.2. Конформационный полиморфизм	478
9.10. Не забывайте нас	479
Литература	481
Предметный указатель	484

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Научное издание

Иштван Харгиттай/Магдольна Харгиттай

СИММЕТРИЯ ГЛАЗАМИ ХИМИКА

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов. Зам. зав. редакцией Э. Ф. Холецкая. Ст. научный редактор С. К. Оганесян. Мл. научный редактор Н. Н. Устякова. Художник В. Н. Конюхов. Художественный редактор М. Н. Кузьмина. Технический редактор Т. А. Мирошина. Корректор Т. М. Подгорная.

ИБ № 6899

Сдано в набор 28.12.88. Подписано к печати 10.10.89. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем 15,50 бум. л. Усл. печ. л. 31,00. Усл. кр.-отт. 62,25. Уч.-изд. л. 31,09. Изд. № 3/6019. Тираж 4550 экз. Зак. 1553. Цена 5 р. 30 к.

Издательство «МИР» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. г. Можайск, ул. Мира, 93.