

О СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Дарсавелидзе Г. Ш., Чачхиани З.Б.
Грузинский Технический Университет

Резюме

Рассмотрены различные аспекты симметрии молекулы. Отмечена важность знания симметрических операций и элементов симметрии, имеющих особое значение в исследовании структуры и химических связей молекул. В качестве примеров описана симметрия молекул некоторых широко распространенных веществ.

Ключевые слова: Молекула. Элементы симметрии. Молекулярные орбитали. Инверсия. Точечная группа.

1. Введение

Симметрия одна из самых распространенных явлений во Вселенной. Понятие симметрии включено во все представления, развиваемые человеком. С точки зрения геометрии симметрию можно проанализировать, применяя такие понятия как ось симметрии, центр симметрии или плоскость симметрии. Наличие этих элементов симметрии и их разнообразные комбинации обуславливают форму многих композиций, в частности молекул [1].

Молекулы принято классифицировать по строению их равновесной конфигурации, относя их к тем или иным точечным группам симметрии. При этом молекулу рассматривают как систему точечных атомов. Для молекулярной системы весьма важными являются точечные операции симметрии – операции отражения и вращения.

Важной характеристикой симметрии молекулы служит число симметрии. Оно представляет общее число независимых перестановок идентичных атомов или групп атомов в молекуле, которые можно осуществить вращением жесткой молекулы как целого. От симметрии молекулы зависят правила отбора в спектрах поглощения и испускания и распределение электронной плотности. Если равновесная конфигурация молекулы известна, то существование или отсутствие дипольного момента может быть предсказано на основании соображений симметрии при последствия теории групп. В свою очередь измерение дипольного момента может указать на геометрию равновесной конфигурации молекулы. Так, полярность молекулы H_2O указывает на её изогнутость, а неполярность молекулы CO_2 – на её линейность [2]

2. Основная часть

Геометрическая упорядоченность атомных ядер в молекуле проявляется при равновесном состоянии симметрий различного вида и различной степени.

При описании симметрии будем рассматривать ядра атомов в молекуле как центр масс. Точки, представляющие ядра этих атомов будем понимать как равноценные, тогда как точкам, характеризующим ядра разных атомов, припишем различный «вес». Симметрию молекулы будем рассматривать по операции, которую с ней проведем, чтобы она перешла точно в ту же ситуацию, из которой мы исходим. Этими операциями являются вращение и

зеркальное отражение или комбинация обеих. По характеру этих операций различают четыре вида элементов симметрии.

1. Ось симметрии (ось вращения) обозначается обычно символом C_n . Определяем ее следующим образом: «Молекула имеет n -кратную ось симметрии, если поворотом молекулы на угол $2\pi/n$ ($\pi=360^\circ$) вокруг оси молекула перейдет в состояние, тождественное исходному. Число n может получать значения 2,3,4,5,6. Если молекула, например, имеет двухкратную ось симметрии, то поворотом на угол $2\pi/2$, т.е. на угол 180° она сольется сама с собой (рис. 1); точки A, A' – равноценные точки, т.е. ядра принадлежащие тем же атомам. На рис.2 представлена молекула, имеющая трехкратную ось симметрии; это означает, что ее необходимо повернуть вокруг этой оси на угол $2\pi/3=120^\circ$, чтобы она перешла в саму себя.

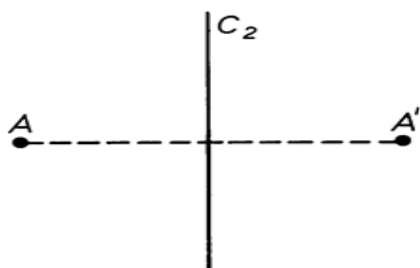


Рис.1

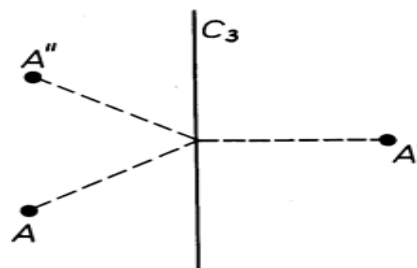


Рис.2

2. Плоскость симметрии σ . Молекула имеет плоскость симметрии, если через ее геометрический центр можно провести плоскость, которая разделит молекулу на две части, одна из которых будет зеркальным отражением другой. На рис. 3 дана молекула, имеющая плоскость симметрии σ , проходящую через геометрический центр O молекулы перпендикулярно оси точек AA' .

3. Центр симметрии i (центр инверсии). Молекула имеет центр симметрии, если каждой точке с радиус-вектором \vec{r} соответствует точка с радиус-вектором $-\vec{r}$ (рис. 4).

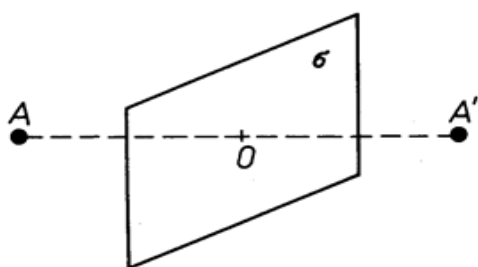


Рис.3

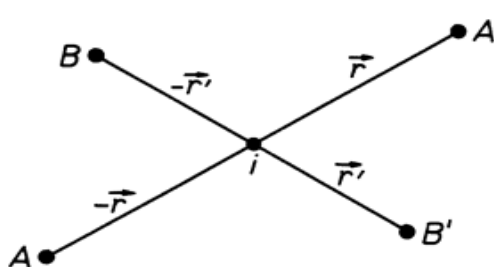


Рис.4

4. Инверсионная ось S_n . Молекула имеет n -кратную инверсионную ось вращения, если она после поворота на угол $2\pi/n$ и последующего зеркального отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси, сольется сама с собой. Легко доказать, что число n должно быть в этом случае только четным, значит $n=2,4,6$. На рис. 5 представлена четырехкратная инверсионная ось - точке A соответствует точка A' или точка A'' . Простым способом можно убедиться, что двухкратная инверсионная ось не является новым элементом симметрии, поскольку она эквивалентна центру инверсии $S_2 \equiv i$ (рис. 6).

Из приведенного обзора следует, что существует в общем случае 9 различных элементов симметрии молекул. Это: $C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, \sigma, i, S_4, S_6$. Чем большее

количество из этих элементов в данной молекуле появляется, тем больше ее симметрия. И наоборот, если у молекулы нет ни одного из элементов симметрии, говорят, что она несимметрична. Для иллюстрации приведем примеры, из которых видно, сколькими и какими элементами симметрии данная молекула характеризуется и какова ее общая симметрия [3].

а) Двухатомные молекулы

Очень простой симметрией характеризуются двухатомные молекулы, состоящие из двух тождественных атомов (H_2 , N_2 , O_2 ,...). Эти молекулы имеют бесконечно много двухкратных осей симметрии, каждая из которых расположена перпендикулярно оси атомных ядер и делит расстояние между ними пополам.

Система этих осей создает также плоскость симметрии, а точка, делящая пополам расстояние между ядрами, представляет собой центр симметрии. В противоположность этому, не имеют симметрии двухатомные молекулы, образованные двумя различными атомами (HCl , $NaCl$, KBr , Co ,...).

Примечание: ось, проходящую через ядра обоих атомов мы не считаем осью симметрии; это должна быть ось ∞ -кратной симметрии C_∞ и молекула, повернутая вокруг этой оси до любого положения, должна отождествляться с исходным положением.

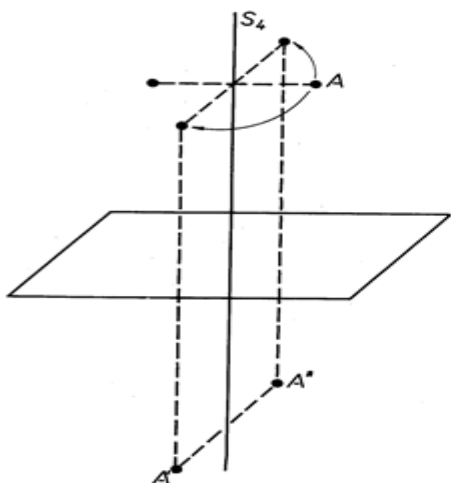


Рис.5

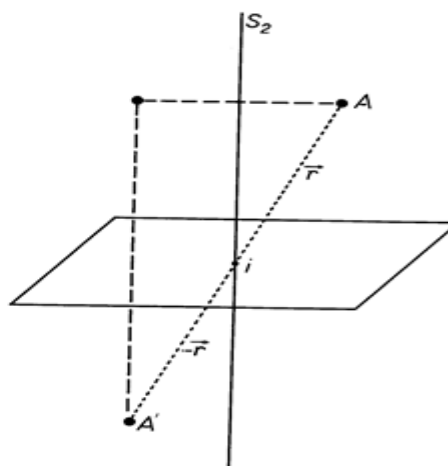


Рис.6

б) Трехатомные молекулы. С точки зрения симметрии, существуют трехатомные молекулы трех видов: линейные симметричные, линейные несимметричные и нелинейные (треугольные). К молекулам первого вида относятся в основном CO_2 , CS_2 , $HgCl_2$ (рис. 7). Они имеют точно те же элементы симметрии, что и двухатомные молекулы. Плоскость симметрии проходит через ядро атома С (у молекул CO_2 и CS_2), которое также является центром симметрии. Линейными несимметричными молекулами являются, например, N_2O и HCl , представленные на рис.8.

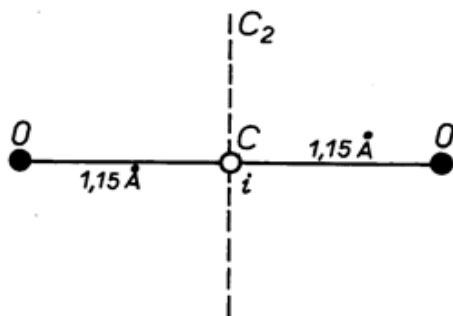


Рис.7

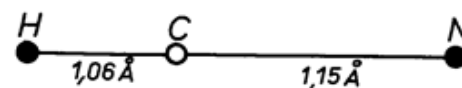


Рис.8

Также, как и несимметричные двухатомные молекулы, они не имеют никакого элемента симметрии. Нелинейным (треугольным) расположением характеризуется большинство молекул (H_2O , SO_2 , H_2S , O_3, \dots), которые имеют одну двухкратную ось симметрии и одну плоскость симметрии.

На рис. 9 дана молекула воды, чья двухкратная ось проходит через ядро атома O и имеет направление высоты в треугольнике HOH; ее плоскость симметрии проходит через точку O и располагается перпендикулярно оси атомов H. Центра симметрии эти молекулы не имеют.

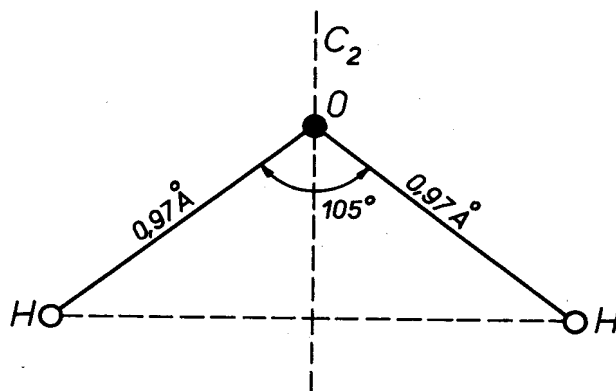


Рис.9

с) Четырехатомные молекулы. Самым обычным расположением четырехатомных молекул является треугольная пирамида. Типичный представитель – аммиак NH_3 , чья молекула показана на рис.10. Видно, что молекула имеет одну трехкратную ось симметрии, которая проходит через вершину (N) призмы перпендикулярно ее основанию, образованному тремя атомами H. Кроме того, она имеет три плоскости симметрии, проходящие через вершину N призмы и через один из атомов H перпендикулярно основанию призмы. Центр симметрии молекула NH_3 не имеет. Подобным расположением атомов характеризуются молекулы PF_3 , PCl_3 , AsCl_3, \dots

Но четырехатомные молекулы могут быть также линейными (например, ацетилен C_2H_2) или плоскими. Линейные четырехатомные молекулы имеют те же элементы симметрии, что и симметричные двухатомные молекулы. Плоские молекулы могут быть или треугольными или обычными. К первому типу, например, относится молекула хлорида бора BCl_3 в форме правильного треугольника, вершины которого образованы атомами Cl, а в его центре – атом B. Эта молекула имеет одну трехкратную и три двухкратные оси симметрии и три плоскости симметрии. Обычной плоской молекулой, например, является молекула дихлорагидрида угольной кислоты (фосгена) COCl_2 , которая имеет одну двухкратную ось и одну плоскость симметрии (рис.11).

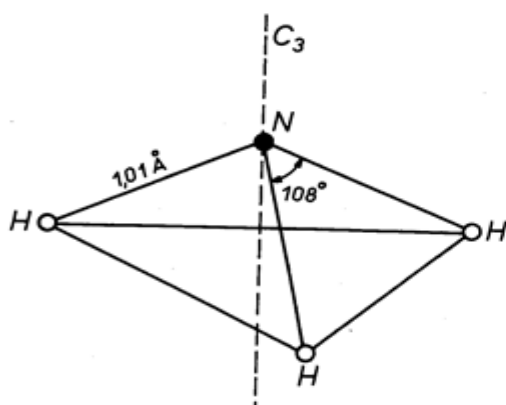


Рис.10

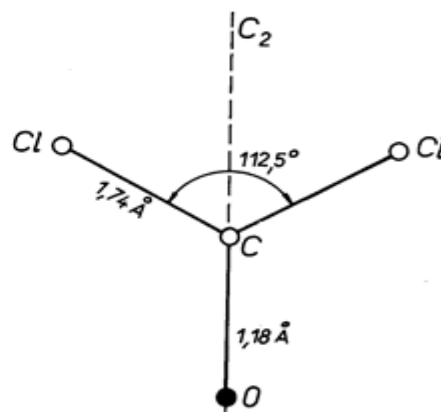


Рис.11

d) Многоатомные молекулы. Типичной многоатомной молекулой является пятиатомная молекула метана CH_4 , расположенная в форме правильного четырехгранника (рис.12). Эта молекула имеет четыре трехкратные оси симметрии, каждая из которых проходит через одну вершину (H) и геометрический центр четырехгранника (C), и три четырехкратные инверсионные оси, проходящие через центры двух противоположных граней четырехгранника. Кроме того, она имеет шесть плоскостей симметрии, проходящих через одну грань и центр противоположной грани. Аналогичное расположение молекул имеют CCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4 ,...[4]

То же количество элементов симметрии имеет двенадцатиатомная молекула бензола C_6H_6 , атомы которой расположены в одной плоскости (рис. 13). Эта молекула имеет шесть двукратных осей симметрии, три из которых проходят через противоположащие атомы C и H, а три – через центры противоположащих осей атомов C. Кроме осей C_2 , молекула имеет шестикратную ось C_6 , проходящую через центр рисунка перпендикулярно плоскости молекулы. Шесть плоскостей симметрии проходят через оси C_2 перпендикулярно плоскости молекулы. Молекула имеет центр симметрии, тождественный центру рисунка.

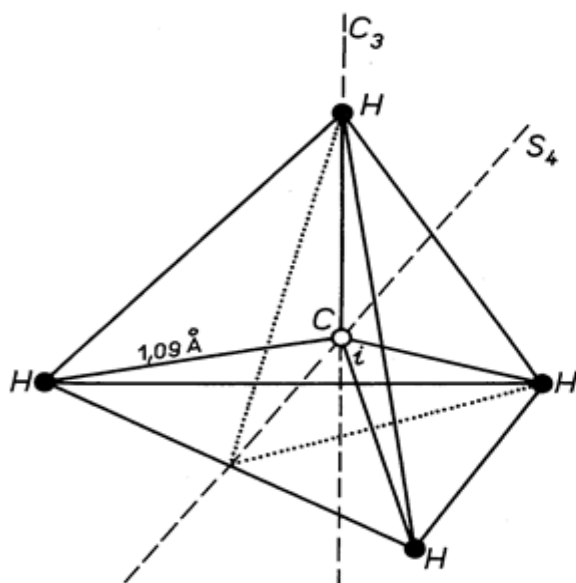


Рис.12

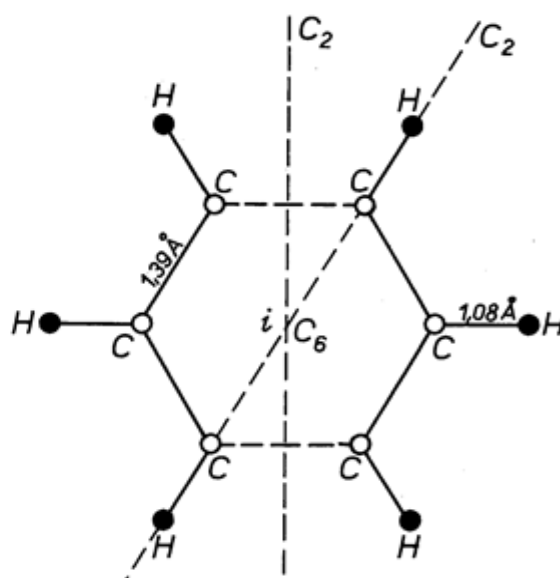


Рис.13

3. Заключение

Проведенный кристаллогеометрический анализ строения ряда молекул показывает важность знания закономерностей симметрии молекул, определяющих связь между физико-химическими и структурными характеристиками вещества. Знания основ симметрии молекул и кондензированной среды в целом имеет важное значение для создания новых материалов, в частности наноструктурированных веществ, с заданными свойствами, в которых остро нуждаются современные высокие технологии.

ლიტერატურა - References – Литература:

1. Зоркин П.М., Афоина Н.Н. (1979). Симметрия молекул и кристаллов. -М., изд. московского университета.
2. Краснов К.С. (1977). Молекула и химическая связь. -М., „Высшая школа“.
3. Чачхиანი З.Б. (2009). Основы молекулярной физики. Тб., изд. „Технический университет“.
4. Джеффри Г., Орчин М. (1967). Симметрия в химии. -М., „Мир“.

მოლეკულათა სიმეტრია

გიორგი დარსაველიძე, ზურაბ ჩაჩხიანი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

განხილულია მოლეკულათა სიმეტრიის სხვადასხვა ასპექტი. აღნიშნულია სიმეტრიის ოპერაციებისა და ელემენტების დიდი მნიშვნელობა მოლეკულათა სტრუქტურისა და ქიმიური კავშირების კვლევაში. წარმოდგენილია ფართოდ გავრცელებული ნივთიერების მოლეკულების სიმეტრიის მაგალითები.

ABOUT SYMMETRY OF MOLECULES

Darsavelidze Giorgi Sh., Chachkhiani Zurab
Georgian Technical University

Summary

Various aspects of the symmetry of molecules have been analyzed. Great role of a symmetry operations and elements in the study of the molecular structure and chemical holds is discussed. Some instances of symmetry for the wide known molecular materials are presented.